

## CAPITULO III

### REVISION BIBLIOGRAFICA

#### 3.1 Antecedentes históricos

La historia del chicle no radica exclusivamente en la costumbre americana. Por ejemplo, los Griegos antiguos conocían una sustancia gomosa llamada *mastiche* que era extraída de la resina del árbol de la *masilla*; de hecho, en escritos del primer siglo un médico y botánico griego hace referencia a las "energías curativas" de la masilla. Se puede afirmar que *el mastiche* (proviene de la raíz "mastichan") es el "chew" de los Griegos, que significa "masticar." Hallazgos en América Central muestran que alrededor del Segundo Siglo, los mayas practicaban el arte de masticar goma extraída del árbol de zapote que más tarde sería llamado chicle. Mientras tanto, los indios americanos de Nueva Inglaterra también consumían el chicle, pero hecho a partir de la resina de árboles *spruce* (Ford Gum and Machine Company, 2003).

La historia cuenta que una de las veces que estuvo desterrado Antonio López de Santa Ana en Estado Unidos, un norteamericano, Thomas Adams, notó que Santa Ana siempre llevaba consigo un pan de chicle y que le arrancaba trocitos para mascarlos. El estadounidense vio ahí una posibilidad de negocio, así que se las ingenió para importar de México una buena cantidad de goma de chicle. Esto le sirvió de materia prima para hacer bolitas a las que les agregó alguna esencia o sabor de otro tipo y colorantes, las

que vendió, con gran éxito, en Estado Unidos. En 1880, un comerciante de Cleveland creó el chicle con sabor a menta, el cual tiene la mayor demanda en el mercado mundial. En los años cincuenta, la aparición de la goma sintética, compuesta por polímeros derivados del petróleo, ocasionó una vertiginosa caída de la extracción de la goma natural, y sólo algunas compañías siguieron usando la goma natural, mezclándola con la sintética, pero manteniendo viva esta extracción (Cadbury-Adams USA, 2003).

### **3.2 Descripción del proceso de fabricación de goma de mascar**

El chicle según el artículo 158 del Reglamento de Control Sanitario de Productos y Servicios, Segunda sección emitido por la Secretaría de Salud en el Diario oficial de 1999, se define como una base de goma de mascar (polímero sintético masticable), la cual sufre diversos cambios hasta obtener una estructura gomosa de sabor agradable.

La base o polímero sintético en estado sólido sufre varios cambios durante la elaboración de goma de mascar debido a las etapas de proceso que siguen Fig (3.1), dichas etapas son: el fundido de la base, mezclado o incorporación con los demás ingredientes donde se forma la goma, laminación y marcado para obtener pastillas de dimensiones específicas, y finalmente el recubierto con jarabes de azúcar para posteriormente ser empacadas y distribuidas.

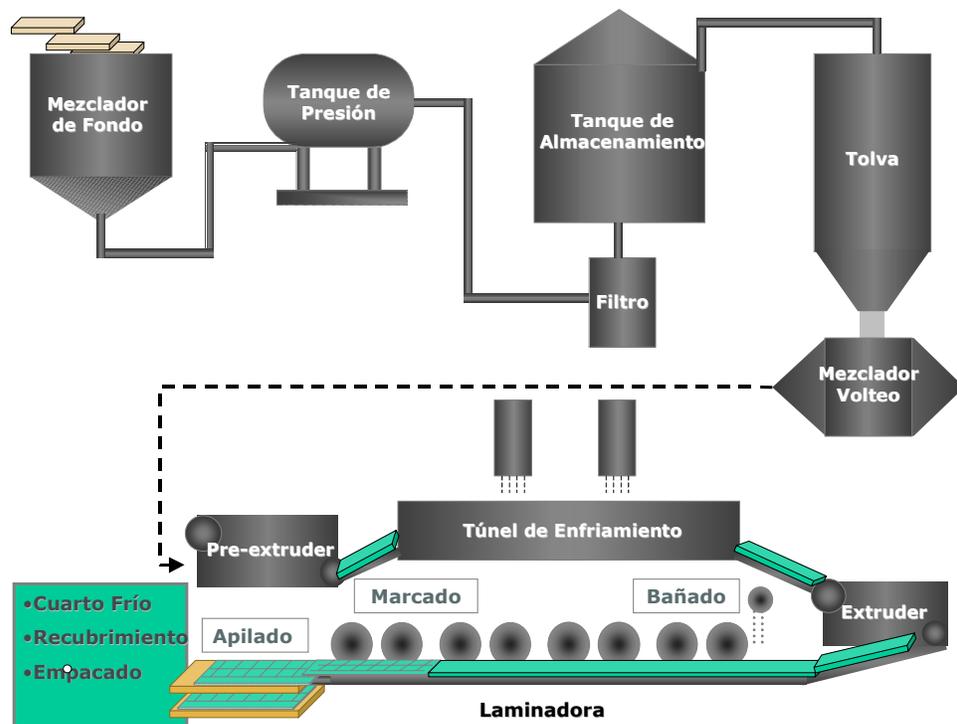


Figura 3.1. Diagrama de flujo del proceso de fabricación de chicle

### 3.2.1 Fundido

La base de goma de mascar o polímero sintético en estado sólido es fundido en un mezclador de fondo encaquetado por donde circula agua caliente, es importante alcanzar la temperatura de fusión de la base para obtener un fluido con características viscoelásticas, dicho fluido se debe mantener alrededor de su punto de ablandamiento o flexión, temperatura en la que el polímero se mantiene en estado gomoso, característica necesaria para poder mezclar con los demás ingredientes que formarán la goma de mascar (Cadbury-Adams, 2002).

### **3.2.2 Mezclado**

En esta etapa la base fundida es mezclada en un equipo llamado mezclador de volteo con el resto de los ingredientes, como son azúcar, glucosa, saborizantes y en algunos casos reproceso.

El mezclado de los ingredientes debe seguir ciertas condiciones de tiempo y temperatura para obtener una mezcla homogénea, la mezcla obtenida es denominada cocido o goma. La base debe mantenerse en estado gomoso para poder ser mezclada con los demás ingredientes, esto quiere decir que debe mantenerse alrededor de su punto de flexibilidad o ablandamiento, lo que significa entre la temperatura de transición vítrea (estado sólido) y la de fusión (estado líquido). Otro de los ingredientes en donde es importante el control de temperatura es la glucosa, debido a que la función principal de este componente es el de actuar como humectante en la goma. En algunas ocasiones es adicionado material de reproceso, el reproceso utilizado es pastilla con recubierto molida y centros laminados. La norma establece que la pastilla molida a usarse como reproceso no debe tener más de 30 días de almacenamiento y los centros laminados no deben tener más de 3 meses.

La temperatura de la goma no debe exceder a lo establecido por norma a fin de evitar degradación del sabor, sino es utilizada como reproceso (Cadbury-Adams, 2002).

### **3.2.3 Laminado**

La función del laminado es dar forma a la goma bajo las siguientes características: largo de la lamina, peso de la lamina, espesor del centro, ancho de los centros dependiendo de cada marca. Para lograr este laminado se utiliza un túnel de enfriamiento, dos extrusores colocados en la entrada y salida del túnel respectivamente, y un equipo de laminado y marcado (Cadbury-Adams, 1995).

#### **3.2.3.1 Pre-extruído**

La función del extrusor es transportar la goma mediante una banda hacia el túnel de enfriamiento y posteriormente depositarla de forma uniforme al túnel. El cuerpo de este equipo cuenta con dos sinfín que incorporan la goma en el extruder, a la boquilla en donde se da la primera extrusión de la goma. En uno de los extremos del equipo se encuentran dos termómetros que controlan la temperatura del cuerpo y de la boquilla. Para el control de la temperatura, el equipo cuenta con tres válvulas por donde circula agua fría, agua caliente y otra que recircula el agua.

#### **3.2.3.2 Túnel de enfriamiento**

La función de este equipo es disminuir la temperatura de la goma de mascar (Cadbury-Adams, 1995) a fin de facilitar el marcado y controlar el peso y dimensiones de las pastillas; de manera semejante es importante el uso del túnel de enfriamiento en el

chocolate para endurecer la pasta, además asegura un marcado limpio, posteriormente favorece a la firmeza, control de peso, mejora dureza y consistencia, retira el calor latente del centro; este calor puede afectar la apariencia del recubierto y las cualidades del centro, características mencionadas en el catálogo de Candy Industry 1970.

### **3.2.3.3 Extruído**

La goma entra a cierta temperatura a un equipo llamado extrusor cuya función es dar forma y textura a la goma, pasa a través de la cámara (que es el cuerpo del extrusor) donde se encuentran dos sinfín que mezclan la goma proveniente del túnel, la de retorno de la tira de la goma (sobrantes de goma durante el marcado), y de las charolas que se encuentran fuera de especificación en el momento de la fabricación. En esta etapa previa al marcado es importante la textura y elasticidad de la goma.

### **3.2.3.4 Marcado y Apilado**

Después de que la goma ha sido extruída, es bañada con una mezcla de almidón y azúcar (la proporción de esta mezcla varía de acuerdo a la humedad del medio ambiente), a continuación se aplanan a cierto espesor y finalmente se marcan las pastillas. Es importante el manejo de una temperatura adecuada durante el aplanado, marcado y apilado, porque si la temperatura es más baja de la requerida entonces los rodillos planos se frenan. Cuando la goma ha sido marcada es dividida en láminas que

contienen 805 chicles o centros laminados, y a su vez cada seis láminas son apiladas en una charola, para que finalmente sean agrupadas en una plataforma (cada plataforma tiene 60 bandejas). La velocidad de apilado es de 62 láminas por minuto. En esta etapa se debe verificar que las especificaciones de las láminas (peso, espesor y largo) sean las adecuadas para el recubierto.

### **3.2.4 Acondicionamiento de los centros laminados o láminas**

El acondicionamiento se realiza en un cuarto frío, éste es un área de reposo de los centros laminados en el cual se busca cambiar el nivel de dureza (propiedad mecánica típica de los polímeros) para que el centro no se dañe al ser recubierto. Bajo condiciones de temperatura y humedad relativa esta dureza se logra alrededor de las 24 horas pero se ha supuesto que las láminas pueden estar ahí de 1 a 8 días. (Cadbury-Adams, 2002).

#### **3.2.4.1 Dureza**

La dureza es una propiedad de los materiales a resistir deformaciones plásticas, generalmente al realizar una acción de penetración, este término también es utilizado como referencia a resistencia a la abrasión o rasguños, al corte y flexión que presenta un material.

La medida de dureza es una manera simple de obtener el valor del módulo elástico de una goma mediante la determinación de la resistencia del material a la aplicación de una fuerza mediante un indentor rígido. La indentación o penetración involucra deformaciones en tensión, stress y compresión (Brown, 1996).

Según investigaciones realizadas (Chermisninoff, 1990), la dureza es una medida de la energía que una muestra puede absorber antes de que se rompa, es importante saber que sí un material es resistente, no necesariamente debe ser duro. La resistencia y la dureza son propiedades mecánicas de polímeros; desde el punto de vista físico, la diferencia entre ellas es que la resistencia nos dice cuánta fuerza es necesaria para romper una muestra, y la dureza nos dice cuánta energía hace falta para romper una muestra; desde el punto de vista práctico, como puede verse en la Figura 3.2, se representa una curva de tensión - estiramiento para una muestra que es resistente, pero no dura, esto es debe emplearse mucha fuerza para romperla, pero no mucha energía, asimismo, esta muestra no se estirará demasiado antes de romperse. Los materiales de este tipo, que son resistentes, pero no se deforman demasiado antes de la ruptura, se denominan *quebradizos*.



Figura 3.2. Curva de tensión-estiramiento

Por otra parte, para una muestra que es dura y resistente absorbe mucha más energía que un material resistente y no duro, esto se debe a que es capaz de elongarse mucho más antes de romperse y tal deformación permite que la muestra pueda disipar energía. Si una muestra no puede deformarse, la energía no será disipada y por lo tanto se romperá. Si bien es deseable que para muchas aplicaciones los materiales posean elevados módulos y resistencia a la deformación, en el mundo real es mucho mejor que un material pueda doblarse antes que romperse, y si el hecho de flexionarse, estirarse o deformarse de algún modo impide que el material se rompa, tanto mejor. De modo que cuando diseñan nuevos polímeros o nuevas mezclas, a menudo se sacrifica un poco de resistencia con el objeto de conferirle al material mayor dureza (Rodríguez, 1984).

La forma más simple de medir la textura de materiales como la goma a ser recubierta es a través del uso de durómetros. Los durómetros basan su funcionamiento en un método estándar establecido para medir la dureza de gomas o plásticos denominada escala Shore. Hay durómetros tipo shore A a shore D y se calibran de acuerdo a IRHD (International Rubber Hardness Degrees). La escala shore tipo A es utilizada para materiales suaves y la D para materiales duros, aunque la American Society of Testing Materials (ASTM) incluyó ocho diferentes escalas, el método permite medir la indentación después de determinado tiempo (Brown, 1996). La dureza medida por indentación está inversamente relacionada a la penetración y es dependiente del módulo de elasticidad y de las propiedades viscoelásticas del material. (Rubber Hardness, 2003)

#### **3.2.4.1.1 Importancia de la dureza en la goma de mascar**

La dureza es una de las propiedades físicas más significantes de compuestos elastoméricos, refleja todo o en partes tales propiedades como durabilidad, uniformidad tensión, fuerza y resistencia a la abrasión (UV Process Supply, 1998), motivo por el cual la dureza es un parámetro importante para determinar si el centro laminado está listo para ser recubierto, porque durante el recubierto el centro laminado es sometido a condiciones drásticas de humedad y temperatura, así como golpeteos dentro de los bombos, además la dureza adecuada facilitará la fijación del jarabe. Si un centro laminado no estuvo el tiempo suficiente en el cuarto de frío no logrará la dureza deseada y causará daños como pastillas deformes, pegadas, mala fijación del jarabe entre otros.

Cuando las láminas han alcanzado los 16 °*shore* de dureza están listas para ser recubiertas debido a que los centros laminados o gomas soportaran las condiciones de temperatura y los golpeteos que sufren en los bombos, y así evitar daños como deformaciones o quebraduras. Los centros laminados y el jarabe preparado en marmitas son vaciados en bombos donde se realiza el recubierto, en dichos equipos las pastillas son secadas con aire a determinadas condiciones de humedad y temperatura, finalmente se les aplica brillo a las pastillas para llevarlas a empaque.

### **3.3 Función de los ingredientes en la goma de mascar**

#### **3.3.1 Base de goma de mascar**

En el artículo 158 del Reglamento de Control Sanitario de Productos y Servicios de la Secretaría de Salud declarado en el Diario Oficial en 1999 se define a la base goma de mascar como la sustancia o mezcla de sustancias, de origen natural o sintético, coaguladas o concentradas, adicionadas de un ablandador o plastificante, antioxidante y, en su caso, de un controlador de la polimerización y es considerada como el ingrediente fundamental para la elaboración de goma de mascar

Las bases de gomas se dividen en dos grandes grupos, *Masticables o Chewing e Hinchables o Bubble*. La diferencia es la capacidad de hacer globos, debido a que las gomas base hinchables contienen mayores niveles de caucho o polímeros y/o polímeros con un peso molecular más elevado. Esta mayor proporción de polímeros produce mayor elasticidad en el proceso de producción de chicles hinchables lo que da la propiedad de hacer globos o bombas (CAFOSA, 1996).

##### **3.3.1.1 Composición del polímero sintético (base)**

La base masticable no debe tener sabor y debe impartir maleabilidad y flexibilidad a la mezcla que se incorpora; en cuanto a masticabilidad debe ser suave y

uniforme, con capacidad para retener aroma después de ser procesada debe mantener su maleabilidad y suavidad para que sea placentera a la boca.

Para que un polímero tenga características especiales como maleabilidad y flexibilidad necesita la ayuda de otros componentes poliméricos como los elastómeros, en la Tabla I se muestra la composición de la goma base utilizada para la elaboración de chicles.

Tabla I. Composición de la Base de goma de mascar

<b>Componentes</b>
Sustancias sintéticas masticables
Plastificantes
Suavizantes / Emulsificantes
Coadyuvantes insoluble en agua
Antioxidantes

Fuente: Cadbury Adams, 2003.

### **3.3.1.2 Características del polímero sintético (base) y otros componentes empleadas en la formulación de la goma de mascar.**

La base para goma de mascar está constituida por un polímero termoplástico que puede ser fundido y solidificado. Los polímeros termoplásticos tienen largas cadenas que se entrelazan y son rígidas a bajas temperaturas, pero con la aplicación gradual de

calor se van suavizando y se vuelven maleables después de atravesar por una temperatura denominada temperatura de transición vítrea (Tg). Por debajo de esta temperatura, la goma es quebradiza (como un vidrio), y encima de ésta la goma se vuelve maleable y flexible, característica deseable en la goma de mascar (Raymond, 1992).

Uno de los polímeros empleados en la industria es el polivinil acetato (PVAc), compuesto de una estructura atáctica debido a la localización desordenada de sus grupos metílicos (Rodríguez, 1984), y por ello es amorfo. Su temperatura de transición vítrea es sólo ligeramente superior a la temperatura ambiente (28 a 30 ° C), como resultado el polímero, aunque tenaz y estable a la temperatura ambiente, se hace pegajoso y sufre flujo frío importante a temperaturas ligeramente elevadas . Este polímero es de bajo peso molecular por ello se comporta como goma cuando se mastica, su contenido de agua afecta ciertas propiedades físicas, tales como la resistencia y adhesión, pero no se hidroliza en sistemas neutros. La mayoría de las emulsiones de PVAc disponibles han sido elaboradas por polimerización en emulsión (Billmeyer, 1978). Existen estudios donde se destaca la miscibilidad de este polímero amorfo y se reportan valores de temperatura de transición vítrea alrededor de 35 °C pero dependiendo de la mezcla este valor cambiará (Liu y Mathr, 2003).

Es posible alterar el comportamiento tensión-estiramiento de un plástico con aditivos denominados *plastificantes*. Un plastificante se define como una molécula pequeña que hace más flexible a un polímero. Los plastificantes se añaden a los polímeros y, por

ende, su facilidad de procesado, y para reducir la fragilidad del producto. Esto se logra rebajando la temperatura de transición vítrea por debajo de la temperatura ambiente, consiguiendo así un cambio en las propiedades desde las de un sólido vítreo, duro y frágil, a las de un material blando, flexible y tenaz. Los requisitos básicos que un plastificante debe cumplir son compatibilidad y permanencia, y debe ser miscible con el polímero (Billmeyer, 1978).

Las ceras empleadas para integrar la goma base y usadas como suavizante son generalmente duras y de alto punto de fusión, es muy común encontrar ceras microcristalinas en este tipo de formulaciones, así como cera de candelilla y ceras sintéticas (Multiceras, 2002).

Las gomas base contienen antioxidantes tales como el butilhidroxitolueno (BHT), butilhidroxianisol (BHA) o tocoferol, utilizados en la mayoría de gomas base para proteger los componentes de la goma base. Si es preciso, pueden fabricarse gomas base sin antioxidantes pero, a menos que se utilicen componentes especiales y muy estables, la vida del producto final será bastante corta (Billmeyer, 1978).

### **3.3.2 Glucosa**

La glucosa a ser empleada en la formulación de la goma de mascar debe ser un jarabe incoloro, inodoro y con sabor dulce específico (Cadbury-Adams, 2002), y su función es:

- Dar plasticidad y evitar crecimiento de los cristales de azúcar que pueden causar textura áspera
- Evitar resequedad y fragilidad en la goma de mascar por medio de la retención de humedad (Gardner, 1966).
- Mantener la goma húmeda y agradable al masticar, y facilitar la mezcla del azúcar fácilmente con la base de la goma (Harris y Goates, 1997).

La glucosa sufre transiciones de estado, de un fluido viscoso (jarabe) a un sólido como un vidrio cuando atraviesa la transición vítrea punto que se presenta en un intervalo de temperatura de 20 a 35 °C, y cuando es sometida a temperaturas muy altas la glucosa se colapsa y es pegajosa por la ganancia de humedad (White y Cakebread, 1966).

### **3.3.3 Sacarosa**

En la goma de mascar la sacarosa funciona como edulcorante y durante el bañado de la lámina interacciona con el almidón, evita que la lámina absorba humedad durante el acondicionamiento de ésta. Para su utilización en la fabricación de chicle es imprescindible que esté completamente refinada a fin de evitar impurezas. Debe tener un grado muy bajo de humedad así como el contenido de azúcar invertido, porque si el azúcar es sometido a condiciones de humedad y temperatura altas sufrirá transiciones de un estado gomoso (donde los azúcares amorfos tienden a cristalizar rápidamente por el

incremento de las velocidades de difusión cerca de la temperatura de transición vítrea) a un estado de máxima rigidez resultando una condición indeseable en algunos casos (Labuza, 1999). Para la producción del chicle la sacarosa debe molerse hasta obtener un polvo muy fino el tamaño de partícula tiene un efecto definido en la fragilidad o la flexibilidad del producto final (CAFOSA, 1996).

#### **3.3.4 Almidón**

El almidón tiene como función principal el de humectar ya que cuando existe presencia de glucosa y sacarosa se ejerce una competencia por agua de hidratación que trae consigo cambios en las propiedades reológicas del almidón, en este sentido el hecho de que una mezcla de almidón y sacarosa absorba menos agua que la calculada técnicamente es un reflejo de la interacción que existe y que hace que el polímero no desarrolle toda su capacidad de hidratación (Badui, 1996).

Normalmente se usa almidón modificado en la aplicación de las primeras capas de formación de la cobertura, el cual tiene una excelente capacidad de deformación de la película y permite crear una base sólida para el crecimiento de las capas subsiguientes. (CAFOSA, 1996).

### **3.3.5 Esencias**

La finalidad de la esencia o aroma incorporada a la goma de mascar es algo más que darle sabor al chicle. El aroma es un ablandador para la goma base y tendrá un efecto en la textura del chicle. Los aromas para los chicles deben contener aceites esenciales, que son los mejores plastificantes para la goma base. Normalmente los aromas para caramelos no ablandan el chicle lo suficiente y, en caso de que se utilicen, deben añadirse plastificantes para obtener una buena calidad masticatoria (CAFOSA, 1996).

### **3.4 Calidad final de los centros laminados o pastillas antes de ser recubiertas**

Para poder ser liberado el producto laminado debe cumplir ciertas especificaciones descritas a continuación. (Correa, 2003).

a) Especificaciones de lámina: espesor, largo y peso de la lámina, con dimensiones predeterminadas el producto rechazado será aquel que no se deslice con facilidad al ser apilado, y presente deformaciones ( como curvas en las esquinas de la lámina) y que presenta otro tipo de defectos.

b) Especificaciones de los centros laminados: dimensiones y peso de la pastilla antes y después de ser acondicionada la goma debe cumplir cierto grado de dureza establecida por las normas de calidad.

c) Especificaciones de pastilla terminada: largo y espesor de la última capa de recubrimiento, espesor del centro de la goma y determinación de la dureza del producto final.

Las características que presenta el producto final al ser rechazada son: formación de grumos en la superficie (moteo), coloraciones amarillas, pastillas pegadas (cuatas), recubrimiento frágil, todo este producto, con defectos es reprocesado.

### **3.5 Variables del Proceso**

El control de las variables del proceso es fundamental para la elaboración de la goma de mascar, las variables importantes son temperatura, humedad y velocidad del aire. El efecto de cada uno de estos parámetros es descrito a continuación:

- *Efecto de la temperatura*: es un factor muy importante del proceso debido a que se requieren de temperaturas elevadas para fundir la base, y para poderla laminar y recubrir se necesita disminuirlas, estos cambios drásticos de temperatura si no son controlados adecuadamente dañaran la textura, consistencia y elasticidad del producto, esto es debido a una serie de transiciones por las que atraviesa la goma y sus diversos componentes (Freid, 1995).

- *Efecto de humedad relativa*: la humedad del medio ambiente provoca severos cambios a la goma que si no son controlados pueden provocar un incremento en la

viscosidad y la goma adquiere pegajosidad que impide su manejo en el proceso, además afecta la textura final de la goma.

- *Velocidad del aire*: la velocidad y distribución del aire son factores importantes dentro del túnel y la cámara de enfriamiento, porque favorecen muchas de las características deseables de la goma, un caso semejante es el caso del chocolate donde es requerido el enfriamiento ya que asegura un marcado limpio y mayor firmeza.

La temperatura y humedad relativa del aire afectara los niveles de humedad y actividad de agua de la goma, la base tiene un valor de actividad de agua muy pequeño alrededor de 0.2 y una humedad menor del 1% peso a lo largo del proceso estos valores van incrementando debido a la incorporación de nuevos ingredientes y la absorción de humedad si esos cambios de humedad y actividad de agua no son controlados la calidad final de la pastilla se ve afectada.

### **3.6 Isotermas de sorción de humedad.**

De acuerdo a lo anteriormente planteado, es claro la necesidad de conocer sobre las variaciones de la humedad en la goma de mascar, y así para evaluar la higroscopicidad de la goma (a través de la generación de las isotermas de sorción) y segundo determinar el contenido de humedad y actividad de agua del producto y su relación con los cambios de textura.

El agua es componente importante en dulces y chicles ahí contribuye de forma determinante a características como textura, apariencia, sabor, etc. Igualmente el agua es un factor importante en el deterioro de alimentos por el papel que desempeña en diferentes reacciones químicas y enzimáticas así como el desarrollo microbiano (Welti y Vergara, 1997). El agua es uno de los constituyentes de los alimentos y es plastificante oblicuo de la mayoría de los alimentos naturales y fabricados. El efecto del agua como disolvente universal y plastificante está limitado por su comportamiento como difusor en términos de movilidad y disponibilidad de agua, esto se verá reflejado en la calidad, seguridad, estabilidad y su acción tecnológica sobre el producto (Slade y Levine, 1995).

De una forma simple, la actividad de agua puede ser considerada una medida indirecta del agua que está disponible en un producto para participar en diferentes procesos, reacciones deteriorativas y en el crecimiento microbiano. Puede ser descrita en su forma más simple como la relación de la presión parcial de vapor de agua del alimento dividida por la presión de vapor del agua pura, ambas medidas a la misma temperatura. Su valor varía entre 0 y 1. En el equilibrio, la  $a_w$  también se relaciona con la humedad relativa del medio ambiente que rodea al producto. La  $a_w$  está relacionada con el contenido de humedad de producto (a temperatura constante) por medio de isoterma de sorción (Welti y Vergara, 1997).

El conocimiento de las isotermas de sorción nos permitirá la elección apropiada del punto final de una operación como el secado, el conocimiento de humedad relativa máxima permitida para el aire de secado (en el caso de secadores por convección) o la

presión máxima permitida. Cuando se mezclan productos con diferentes  $a_w$ , habrá un flujo de agua entre ellos hasta que se alcance el equilibrio. Las isotermas de cada componente permiten conocer la  $a_w$  de la mezcla. La permeabilidad del material utilizado para el envasado del producto y por tanto el tiempo máximo de almacenamiento (Chiralt et al., 1998).

Las isotermas de sorción muestran la interrelación entre el contenido de humedad en un producto y la actividad de agua en el equilibrio a la temperatura y presión constantes como se muestra en la Figura 3.3. La isoterma de sorción de un producto (como la goma de mascar) muestra la integración de las propiedades higroscópicas de sus diferentes componentes, y su conocimiento es de gran importancia dada la aplicación práctica que tienen las isotermas en la ciencia de polímeros. Debido a que las características de sorción de un producto son influenciadas por muchos factores, tales como la historia y pretratamiento del producto, el método de obtención de las isotermas y en algunos casos los valores de actividad de agua o humedad relativa de los sistemas usados para controlarla (Argaíz y Lopez-Malo, 1994). Chirife e Iglesias (1976) describen que la isoterma de sorción de humedad representan la integración de las propiedades higroscópicas de sus numerosos constituyentes, cuyas propiedades de sorción pueden cambiar como una consecuencia de las interacciones físicas y químicas inducidas por calentamiento u otros pretratamientos a medida que el producto absorbe o pierde agua, generalmente hay cambios de constitución en él, como son los cambios de fase de los azúcares (Welti, 1985).

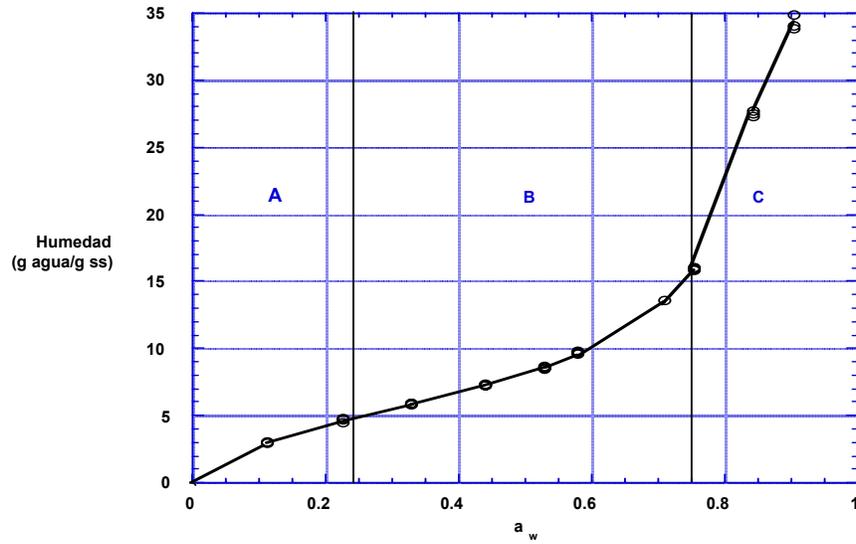


Figura 3.3. Isoterma de sorción de humedad.

Normalmente la isoterma de sorción consta de tres zonas mostradas en la Figura 3.3 que indican la distribución del agua en un producto. La zona A está constituida por el agua de monocapa o atada que forma parte de los compuestos como el agua de carbohidratos, es la más difícil de separar, es una cubierta de hidratación de polímeros, por lo general el contenido de humedad es de 5 a 10% y su  $a_w$  es entre 0.15 a 0.30 con una media de alrededor de 0.20; la zona B está constituida por agua de múlticapa que sigue a la monocapa, tiene más libertad, es parcialmente congelable y mucha de esta agua se condensa en capilares, su capacidad de solvente y de movimiento es reducida, el contenido de humedad es entre 40-50 % y la  $a_w$  entre 0.55-0.75 y la zona C donde el agua se considera libre o agua condensada en capilares, se parece mucho y se comporta al agua normal y la  $a_w$  se encuentra por arriba del agua de múlticapa (Badui, 1996).

### **3.6.1 Efecto del contenido de humedad y actividad de agua en las propiedades de textura.**

La textura es una propiedad de los alimentos que agrupa una serie de características físicas que provienen de los elementos estructurales de los alimentos, sentidas con el tacto; esta sensación es relacionada con la deformación, desintegración del alimento bajo una fuerza, que es medida subjetivamente en función de la masa el tiempo y la distancia. (Bourne,1987)

En los alimentos y productos con actividad de agua elevada (por arriba de  $a_w$  0.8); la razón de su consumo es que al consumidor les gustan los alimentos que sean húmedos y blandos al masticarlos inicialmente o después de un proceso de acondicionamiento en la boca. Los atributos de textura deseables en los alimentos son húmedos, jugosos, suaves y masticables; y los indeseables son duros, secos y correosos que se desmoronan. Bourne (1987) describe las características de los alimentos como función de su localización en las isotermas de sorción en términos de textura definidas por Rockland en 1964, dichas características son mencionadas a continuación:

- a) Isoterma local (I):  $a_w$  (0-0.25), alimentos de bajo contenido de humedad, se clasifican como seco, duro, crujiente.
- b) Isoterma local (II):  $a_w$  (0.25-0.78), alimentos de humedad intermedia, se clasifican como seco, firme y flexible (gomoso).

c) Isotherma local (III):  $a_w$  (0.78-1.0), alimentos de humedad alta, se clasifican como húmedo, suave, flácido y pegajoso.

La goma de mascar es un producto con características semejantes a las descritas en la isoterma local Tipo III que en la Figura 3.3 se ubica en la zona A, se encuentra en esta zona debido a que tiene un valor de actividad de agua alrededor de 0.4, la mayoría de los productos de confitería se encuentran en esa zona como es el caso de los caramelos cuyo intervalo de  $a_w$  es de 0.42-0.52 .

La ciencia polimérica de alimentos esta analizando aspectos estructurales, visualiza si son cinéticamente metaestables; completamente amorfos o polímeros parcialmente cristalinos, sistemas homólogos con aspectos funcionales dependientes en la movilidad y conceptualizado en términos de dinámica del agua y transición vítrea (Slade y Levine, 1995).

### **3.6.2 Agua en el polímero sintético**

La difusión de vapor de agua en los polímeros es importante; el efecto plastificante es uno de los responsables de la dureza mecánica, tensión y temperatura, y responsable del incremento de la ductilidad. Cuando un polímero es recalentado el agua que se encuentra entrelazada se vaporiza produciendo una nubosidad. (Progelhof y Throne, 1993).

La penetración de agua en las gomas es muy lenta comparada con la mayoría de los líquidos orgánicos, en pruebas volumétricas donde pequeñas piezas son inmersas en agua que requieren de mucho tiempo para alcanzar el equilibrio, y normalmente la absorción de humedad está restringida únicamente a las capas superficiales (Brown, 1996).

### **3.7 Transiciones de fase en la goma de mascar.**

Los estudios de las transiciones de fase en alimentos son relativamente recientes, pero han puesto de manifiesto la gran importancia de su control para la mejora de productos y procesos (Roos, 1995). La estructura física y biológica de un alimento es importante desde el punto de vista funcional y sensorial, normalmente dicha estructura es alterada por cambios de actividad de agua ( $a_w$ ) debido a la ganancia o pérdida de humedad. Por ejemplo, el apelmazamiento de polvos se debe a la transición de los azúcares u oligosacáridos a un estado amorfo-cristalino esto ocurre cuando se incrementa de  $a_w$  por encima de la transición vítrea la cual tiene valores de ( $a_w$ ) alrededor de 0.3-0.4 a temperatura ambiente (Saltmarch y Labuza, 1980). El control de las propiedades fundentes de grasas comestibles (cacao) o de los fenómenos de apelmazamiento de polvos, el control de textura (relacionada con la cantidad de hielo) en un helado, la pegajosidad de la goma de mascar, cuando se expone a los rayos del sol y la adecuación de la formulación de productos amiláceos, son algunos ejemplos

donde la aplicación de los conocimientos sobre transiciones de fase en alimentos ha redundado en importantes mejoras tecnológicas (Chiralt et al., 1998).

### **3.7.1 Transición vítrea.**

La mayoría de sistemas o productos (como la goma de mascar) con bajo contenido de humedad no se encuentran en estado cristalino su estado depende si la temperatura es por encima o por debajo de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) (Simatos et al., 1995). Las sustancias presentan una temperatura característica que es la  $T_g$  por debajo de esta temperatura se tiene un sólido amorfo, vítreo (glassy) de alta viscosidad y por arriba de ella se produce la transición al estado tipo gomoso (rubbery). La consecuencia más importante de la transición vítrea es un incremento en la movilidad molecular y del volumen libre por arriba de la  $T_g$  (Zaritzky, 1997).

Alguna de las propiedades físicas, tanto como difusional como térmico se ven afectadas por la  $T_g$ . La temperatura de transición de un alimento es entonces, una característica muy importante para entender muchos aspectos de estabilidad y procesabilidad de los alimentos.

La relevancia de la temperatura de transición vítrea y del efecto plastificante del agua en los alimentos es mostrada en diagramas de estado basadas en una curva que muestra la temperatura de transición vítrea en función del contenido de agua; por ejemplo productos crujientes como cereales de desayuno o productos de extrusión que

se encuentran originalmente en estado vítreo van perdiendo su crujencia (cambian a gomoso) cuando su contenido de agua incrementa (Simatos et al., 1995).

### **3.7.2 Transiciones de los polímeros**

El estado físico de las moléculas de los polímeros puede ser parcialmente cristalina (estructura adecuada) o estar en completo desorden, este último estado puede ser un material fundido con las características de viscosidad de un líquido o con elasticidad que se asocia con un sólido semejante al hule (Rodríguez, 1984).

Los estados en que pueden existir los polímeros se basan en la rotación y conformación de las cadenas que las forman las cuales buscan alcanzar un equilibrio termodinámico, como es el caso de un sólido que atraviesa de un estado de equilibrio a no equilibrio cuando se le aplica calor (Chiralt et al., 1998). Cuando un polímero es fundido se intensifica el movimiento molecular con el incremento de la temperatura, y a la inversa cuando la temperatura es suficientemente baja, la rotación alrededor de un sólo enlace se vuelve imposible debido a las barreras de energía que encuentra un substituyente en una cadena de átomos cuando trata de moverse, las moléculas del polímero quedan atrapadas en un estado caótico, desordenado y enmarañado formándose un vidrio; si la temperatura desciende más las barreras intermoleculares para la rotación llegan a ser muy grandes, el cristal es aún más estable (Rodríguez, 1984).

### 3.7.2.1 Bases termodinámicas de las transiciones de fase

Las transiciones de fase en los polímeros se deben a cambios en el equilibrio termodinámico de un sistema basados en la primera y segunda leyes de la termodinámica (Mathot, 1994).

La fuerza impulsora para que se produzca una transición de fase es el potencial químico ( $\mu$ ), que cambia cuando cambian la presión y la temperatura. Cuando existe un potencial diferente en dos fases se produce un cambio espontáneo desde la fase con mayor  $\mu$  hacia la de menor hasta que se alcance el equilibrio. En un sistema con un componente puro, el potencial químico es igual a la energía libre molar. En un proceso a presión constante, la variación de la energía libre ( $G$ ) con la temperatura es igual a la entalpía menos entropía ( $S$ ) multiplicado por la temperatura. Dado que esta función termodinámica está relacionada con el desorden molecular, es lógico deducir que la entropía sea menor en estado sólido que en líquido. La situación cambia cuando aumenta la presión, aumenta la energía libre ( $G$ ) y también las temperaturas de cambio de fase (Chiralt et al., 1998). Estas bases termodinámicas son las que permiten establecer la clasificación de las transiciones de fase (Mathot, 1994).

Las transiciones de fase se clasifican en: primer orden, segundo orden y orden superior, esta clasificación se basa en el análisis de la discontinuidad que presentan distintas funciones de estado a la temperatura de la transición.

Las transiciones de primer orden ocurren a determinada presión o temperatura , se da una discontinuidad en la primera derivada corresponde respecto a la presión o temperatura, de la función energía libre, esta derivada corresponde, respectivamente con la entropía ( $(dG/dT)_P = -S$ ) y el volumen del sistema ( $(dG/dP)_T = V$ ), coherentemente con el carácter isoterma de la transición se da también un cambio neto en la entalpía del sistema (calor latente) ( $\Delta S = \Delta H_f/T$ ). Ejemplo de transiciones de primer orden son las de sólido-sólido, sólido-líquido (Chiralt et al., 1998), tal sería el caso de la cristalización y fusión de polímeros fenómenos en los cuales hay un cambio en el volumen específico a determinada temperatura, esto sucede al fundir los cristales de un polímero sólido o vítreo pasa a un estado gomoso (Progelhof, 1993).

Las transiciones de segundo orden presentan una discontinuidad en la segunda derivada de la energía libre (G) respecto a la temperatura y presión ( $T^2$ ,  $P^2$ ,  $TP$ ), estas derivadas ( $(d^2G/dT^2)_P = -C_p/T$ ,  $(d^2G/dTdP)_{PT} = V\alpha$ ,  $(d^2G/dP^2)_T = -V\beta$ ) están relacionadas respectivamente con la capacidad calorífica ( $C_p$ ), compresibilidad ( $\beta$ ), coeficiente de expansión térmica ( $\alpha$ ) del sistema, en este caso no hay cambios netos de calor latente, ni en el volumen del sistema pero conllevan una discontinuidad en los valores de  $C_p$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$ . Ejemplo de esta transición es el paso del estado vítreo a gomoso llamado transición vítrea (Chiralt et al., 1998), por debajo de esta temperatura de transición es un sólido vítreo y por encima es gomoso con características viscoelásticas que va perdiendo conforme se incrementa la temperatura y se vuelve más fluido, a esta transición se le

llama punto de suavidad del polímero, en este punto la viscosidad es constante (Progelhof, 1993).

### **3.7.3 Factores que influyen sobre la temperatura de transición vítrea**

La presencia o ausencia de segmentos y movimientos moleculares, la naturaleza de las cadenas poliméricas, la flexibilidad o el tipo de agregados moleculares formados permiten determinar si un polímero es sólido, gomoso o se encuentra fundido, a continuación se describen los factores que afectan la transición vítrea de un sistema polimérico (Gowariker, 1986):

#### *a) Peso molecular*

El efecto del peso molecular sobre la Tg está asociado a la movilidad de las cadenas, cuando un polímero tiene un peso molecular bajo el valor de Tg será menor debido a que el movimiento será más restringido que cuando se tenga un polímero de cadena larga con peso molecular alto (Gowariker, 1986).

#### *b) Presencia de plastificantes*

Los plastificantes son de peso molecular bajo, sustancias no volátiles (normalmente líquidos), que cuando son adicionados a un polímero imparten flexibilidad, procesabilidad y utilidad; reducen substancialmente la rigidez de muchos polímeros amorfos aún en pequeñas cantidades, este efecto reduce la temperatura de transición vítrea por la reducción de las fuerzas de cohesión entre las cadenas del

polímero ya que las moléculas del plastificante penetran la matriz del polímero, y creándose atracciones polares entre las cadenas y el plastificante, estas fuerzas de atracción disminuyen las fuerzas de cohesión entre las cadenas del polímero reduciendo el valor de Tg (Gowariker, 1986).

*c) Mezcla de polímeros*

El efecto neto de los copolímeros (mezcla de polímeros), está asociado a la interacción de los componentes monoméricos, el valor de Tg se obtendrá individualmente de cada componente para obtener la temperatura de la mezcla (Gowariker, 1986).

*d) Temperatura de fusión*

Muchos estudios basados en observaciones experimentales han relacionado la Tg y la temperatura de fusión (Tm), ya que los mismos factores que afectan la Tg afectan a la Tm, y se establecen tomando en cuenta la simetría molecular mediante la siguiente relación  $1/2 < T_g/T_m < 2/3$  (Gowariker, 1986).

### **3.7.4 Relación entre la actividad de agua ( $a_w$ ) y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).**

La movilidad molecular de un sistema amorfo afecta la estabilidad y, es definida por la temperatura y el contenido de agua. Productos con valores de  $T_g$  por arriba de la temperatura ambiente son considerados estables.

Cuando el agua se plastifica da formación a la estructura amorfa y disminuye la  $T_g$ , los contenidos críticos de agua y valores de actividad de agua ( $a_w$ ) son definidos como aquellos parámetros que disminuyen la  $T_g$  por debajo de la temperatura ambiente, estos datos pueden ser obtenidos por modelos con datos experimentales de  $T_g$  y  $a_w$ , como el modelo predicción de Gordón y Taylor.

El efecto del agua en cambios texturales de productos con bajo contenido de humedad se relaciona con el efecto plastificante. La acción plastificante del agua en los polímeros sintéticos genera estructuras amorfas las cuales tienen valores de polímeros sintéticos donde se puede observar por su descenso en su  $T_g$ . La  $T_g$  indica la temperatura a la cual el material es sólido, vítreo (rígido) que al disminuir cambia a un fluido viscoso y gomoso.

La acción plastificante del agua a temperatura constante, está relacionada con la presión de vapor del agua en el sistema, y puede ser usado con las isotermas de sorción para evaluar el efecto de las condiciones de almacenamiento y el contenido de agua y su

estado físico. Las isothermas de sorción muestran la relación entre el  $a_w$  y el contenido de agua en estado estático o el contenido de agua en equilibrio; aunque se ha considerado que los alimentos de bajo contenido de agua son estables cuando su  $T_g$  es mayor que la temperatura ambiente (Roos, 1995).

### **3.7.5 Análisis Calorimétrico Diferencial (DSC)**

El estudio de las transiciones en los polímeros es realizado a través de la calorimetría que significa la medida del calor, cantidad de energía intercambiada en forma de flujo de calor entre dos sistemas en un periodo de tiempo (Mathot, 1994).

El análisis calorimétrico diferencial (DSC) es una técnica que se utiliza para estudiar qué sucede a los polímeros cuando son calentados, dichos cambios son llamadas transiciones térmicas (Progelhof, 1993).

El DSC usa un sistema mecánico para proporcionar energía con una rapidez variable a la muestra y a la referencia para mantener sus temperaturas iguales (Rodríguez, 1984), esto se logra con ayuda de una computadora que mantiene el flujo de calor constante durante todo el experimento y se asegura de mantener separadas los recipientes que contienen el material en estudio y al de referencia con el mismo flujo de calor y se obtienen diagramas de tiempo-temperatura denominados termogramas (Mathot, 1994).

Por este método, el área bajo la curva puede relacionarse directamente con los cambios de entalpía que ocurran, mientras que el área bajo un pico del análisis térmico diferencial ordinario es una función compleja de la geometría de la muestra, capacidad calorífica y de las pérdidas de calor (Rodríguez, 1984). El análisis e interpretación de los termogramas proporcionados por el análisis calorimétrico diferencial (DSC) es descrito a continuación.

1. Cuando se comienzan a calentar las dos charolas utilizadas para este análisis (Figura 3.4), la computadora registra la diferencia en el flujo de calor que hay que suministrar a la muestra y a la referencia para mantener la misma temperatura en ambas tal y como se muestra en la Figura 3.5, sí la muestra tiene una capacidad calorífica mayor que la referencia habrá que suministrarle más calor para mantener constantes las temperaturas.

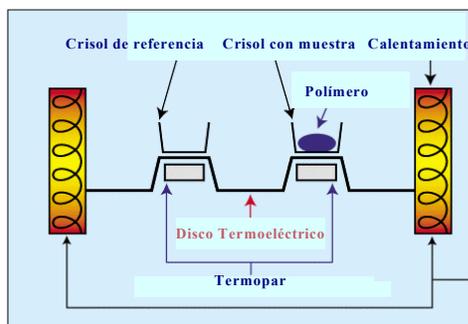


Figura 3.4. Celda de un equipo de análisis calorimétrico diferencial DSC.

La diferencia en el flujo de calor suministrado es proporcional a la diferencia de las capacidades caloríficas de la muestra y de la referencia, y permite detectar cambios endotérmicos o exotérmicos que ocurren durante una medida dinámica en función de la temperatura (Chiralt et al., 1998).

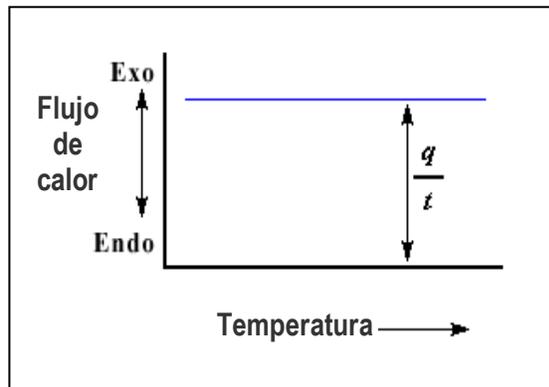


Figura 3.5. Flujo de calor suministrado a la muestra.

2. En la figura 3.6 se muestra la forma de obtener la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y el cambio de capacidad calorífica ( $C_p$ ). Esta transición de segundo orden es localizada en el termograma como una discontinuidad en la pendiente de la curva como un escalón (Progelhof, 1993).

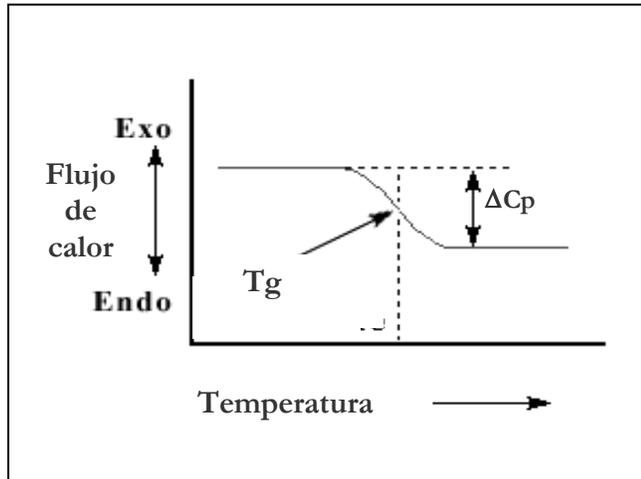


Figura 3.6. Representación esquemática de un termograma obtenido por DSC correspondiente a una transición de segundo orden como la transición vítrea ( $T_{g_0}$  = temperatura de inicio de la transición,  $T_g$  = temperatura del punto medio,  $T_{g_e}$  = temperatura final de la transición).

Una discontinuidad en  $C_p$  es característica de una transición de 2o orden y que es observada en la  $T_g$  del polímero, la cual frecuentemente es encontrada en la mitad del escalón del cambio en  $C_p$  (Freid, 1995), algunos investigadores reportan como dato de  $T_g$  el punto medio o el punto de inicio de la transición, Labuza (1999) reporta que la temperatura de inicio  $T_{g_0}$  es considerada como la temperatura más apropiada.

3. Por encima de la transición de vítrea, los polímeros tienen mucha movilidad y nunca permanecen en una posición mucho tiempo, cuando alcanzan la temperatura correcta, habrán ganado suficiente energía para moverse en arreglos más ordenados llamamos cristales. Cuando los polímeros se transforman en arreglos cristalinos, emiten

calor (exotérmico), esto en el diagrama de flujo de calor contra temperatura mostrado en la Figura 3.7 se observa como un pico de gran altura.

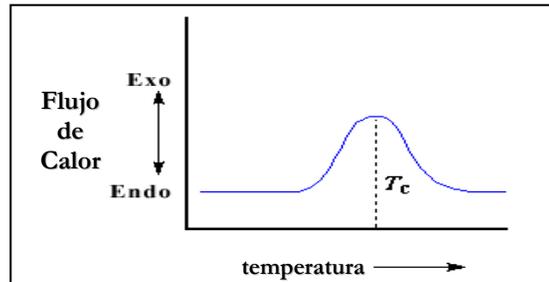


Figura 3.7. Representación esquemática de un termograma obtenido por DSC mostrando un pico exotérmico correspondiente a una transición de primer orden como la cristalización ( $T_c$  = temperatura de cristalización).

También se puede medir el área del pico, y éste dará la calor latente ( $\Delta H$ ) de la cristalización del polímero. Si se analiza un polímero 100% amorfo, no se tendrá este pico.

4. El calor puede permitir que los cristales formados en un polímero (en estado cristalino) se desintegren, si el polímero es calentado más allá de su ( $T_c$ ), se alcanzará otra temperatura de transición llamada temperatura de fusión ( $T_m$ ) del material, se transforma de un estado termodinámicamente ordenado a un estado amorfo desordenado, hay liberación de energía de cristalización que es lo que se conoce como calor latente de fusión (Progelhof, 1993). Cuando los cristales del polímero se funden, absorben calor, la fusión es una transición de primer orden, esto significa que el

incremento de temperatura no cesará hasta que se derritan los cristales por completo cuando se alcance la temperatura de fusión, esto es observado con un pico de absorción de calor (endotérmico)mostrado en le diagrama de la Figura 3.8.

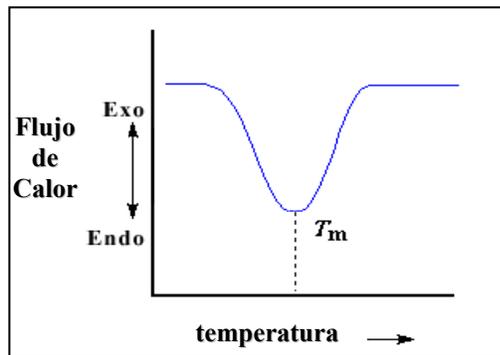


Figura 3.8 Representación esquemática de un termograma obtenido por DSC mostrando un pico endotérmico correspondiente a una transición de primer orden como la fusión ( $T_m$  = temperatura de fusión).

El diagrama generado por la calorimetría diferencial de barrido (DSC), se muestra en la Figura 3.9, donde se establece un flujo de calor a velocidad constante usualmente  $10\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$ , hay que recordar que los polímeros amorfos no presentan el pico de temperatura de cristalización ( $T_c$ ) debido a su estructura y conformación de sus cadenas (Rodríguez, 1984).

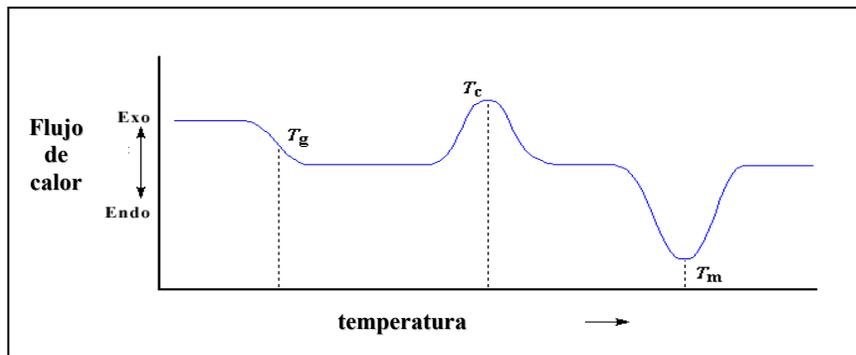


Figura 3.9 Representación esquemática de un termograma completo obtenido por DSC mostrando cada una de las transiciones.

### 3.8 Evaluación de las propiedades termofísicas de la base y goma de mascar.

Las propiedades termofísicas son de gran importancia en el procesamiento de productos (como la goma de mascar) y diseño de equipos, dichas propiedades son conductividad térmica ( $k$ ), densidad ( $\rho$ ) y capacidad calorífica ( $C_p$ ) (Ali, 2002).

Cuando la transferencia de calor ocurre en estado estacionario se generan cambios de temperatura con el tiempo, esta propiedad es llamada difusividad térmica, y nos indica que tan rápido se propaga o difunde el calor a través del material. La difusividad térmica de un material es afectada por el contenido de agua y temperatura, así como también por su composición y porosidad (Singh, 1983).