

DEGRADACIÓN TÉRMICA DE SACAROSA, GLUCOSA Y FRUCTOSA. FORMACIÓN DE CAMELOS

Anay Hernández Verde*,
Facultad de Ingeniería Química, CUJAE;
Martine Decloux,
Département Génie Industriel Alimentaire. ENSIA.

Recibido: Febrero/2005

Aprobado: Mayo/2005

En la industria azucarera la formación de caramelos ha sido estudiada solamente a partir de sacarosa. Este trabajo toma en consideración tres precursores (sacarosa, fructosa y glucosa). Para todos los casos, 250 g del precursor se mezclaron con 30 mL de agua ultrapura y se calentaron por tres horas a reflujo y 130 °C. Los productos fueron analizados por espectrometría UV y visible (diagrama Hlf vs. Llf y análisis de componentes principales). Las muestras se analizaron por cromatografía de exclusión molecular (SEC) encontrándose que los caramelos son compuestos de baja masa molar (d'' 0,4 kg/mol).

Palabras claves: Colorantes, caramelos, espectrometría, SEC.

THERMAL DEGRADATION OF SUCROSE, GLUCOSE AND FRUCTOSE. FORMATION OF CANDIES

In sugar industry, caramel formation has been studied starting only from sucrose. This study aims to analyze the caramel formation starting from sucrose, fructose and glucose. In all cases, 320 g were placed in the reactor and moistened using 30 mL ultra pure water. The mixture was reflux heated for 3 h at 130 °C. The products were analyzed by UV and visible spectrometry (Hlf vs. Llf diagram and principal components analysis). Samples were also analyzed by SEC finding that caramels are low molar mass compounds (d'' 0,4 kg/mol).

Key words: Colorants, caramels, spectrometry, SEC.

INTRODUCCIÓN

Los colorantes representan uno de los problemas fundamentales durante el proceso de producción de azúcar. Diversos autores se refieren a colorantes de alta masa molar^{3, 2} y a la afectación que estos provocan en la calidad del azúcar por la consecuente reducción de su pureza.

Los colorantes de fabricación se clasifican según su mecanismo de formación en cuatro grupos:

melaninas, melanoidinas, caramelos y los productos de la degradación alcalina de las hexosas.

La industria azucarera considera como caramelos a los productos de la degradación térmica de la sacarosa, sin catálisis. La sacarosa se hidroliza en sus azúcares invertidos. Esta reacción está seguida por una serie de reacciones de deshidratación y ciclización que conllevan a la formación del 5 hidroximetil-furfural (HMF), el

* Facultad de Ingeniería Química. CUJAE. Ave.114, No. 11901, e/ 119 y 127. Marianao. C. Habana, Cuba. E-mail: anay@quimica.cujae.edu.cu

hidroxiacetil furan (HAF), la hidroxidimetil furanona (HDF) y compuestos aromáticos en menores cantidades. El HMF y el HAF son los precursores de polímeros coloreados, encontrándose en mayoría el HMF. En solución acuosa ácida, el HMF es inestable y se descompone en ácidos orgánicos (fórmico y levulínico), que confieren a la solución su carácter ácido. Los caramelos tienen tendencia a ser formados en medio ácido; no obstante, durante el proceso, la evaporación es la única etapa donde la temperatura es suficientemente elevada, donde el pH no es ácido sino neutro o ligeramente alcalino.

La coloración es estimada por el método de la ICUMSA, basado en la medida global de la absorbancia a 420 nm. Por otra parte, algunos autores han utilizado los análisis espectrométricos en la región UV y visible para diferenciar colorantes.^{1,4}

MATERIALES Y MÉTODOS

El objetivo del trabajo consiste en estudiar la formación de caramelos a partir de sacarosa, glucosa y fructosa. Para la producción de los mismos se empleó el método de Mersad⁽⁵⁾. Los caramelos se analizaron por espectrofotometría y su masa molar se determinó por SEC.

Síntesis de caramelos

Para la síntesis se empleó un reactor cilíndrico de 1L (Pyrex, figura 1). La reacción tuvo lugar a presión atmosférica. Se utilizó un condensador a reflujo para controlar la evaporación y el sistema se cerró herméticamente. Se colocaron 320 g del precursor en el reactor y se humedecieron con 30 mL de agua ultra pura. La mezcla se calentó durante 3 h a 130°. El reactor fue provisto de una sonda de temperatura y un agitador eléctrico. La velocidad de agitación se fijó a 175 rpm.

Se observó la evolución de la coloración y la temperatura durante la reacción. Los caramelos fueron diluidos 2 veces con agua ultra pura, luego enfriados. Con vistas a evitar la polimerización

el pH se ajustó a 7 antes de refrigerar el producto. Los colorantes se nombraron como CS, CF y CG para los caramelos de sacarosa, fructosa y glucosa, respectivamente.

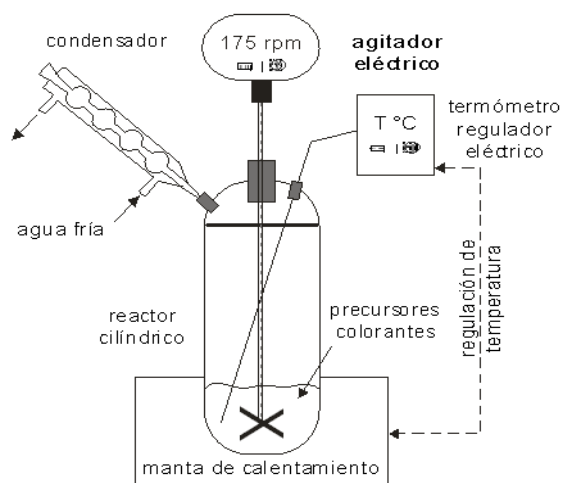


Figura 1. Reactor experimental

Análisis espectrométrico

Para medir los espectros UV (220-390 nm) y visible (390-900 nm) se empleó un espectrómetro (Jasco V550 SSE-343). Para los espectros UV, los caramelos de glucosa y sacarosa se diluyeron 250 veces, y los caramelos de fructosa 2 400 veces. Para los espectros visibles, los caramelos de glucosa y sacarosa se diluyeron 6 veces y los de fructosa 40 veces. El pH se ajustó a 4, 7 y 9 para cada colorante, empleando un pH-neutro tipo WTW pH330/SET. Los análisis se repitieron tres veces para asegurar la reproducibilidad.

Método del diagrama Hlf vs. Llf

En 1995, Bento propone un método matemático para distinguir los colorantes de fabricación (3). Este método involucra dos fracciones, una fracción a altas longitudes de onda (Hlf) y otra a bajas longitudes de onda (Llf), como:

$$L\lambda f \text{ or } H\lambda f = \frac{C}{Abs_0}$$

λ_1 y λ_2 : 200 nm y 273 nm para Llf

λ_1 y λ_2 : 273 nm y 340 nm para Hlf

$$C = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} Abs \, d\lambda}{(\lambda_2 - \lambda_1)}$$

Abs: absorbancia a diferentes longitudes de onda
Abs0: absorbancia a $\lambda = 273$ nm

“C” representa el promedio de las absorbancias entre las dos longitudes de onda correspondientes. Las fracciones Llf y Hlf ilustran la comparación entre el promedio “C” y la absorbancia a 273 nm. Es posible diferenciar los colorantes teniendo en cuenta su posición en el diagrama Hlf vs. Llf.

Análisis de componentes principales (PCA)

Los colorantes pueden ser diferenciados teniendo en cuenta su espectro UV. Las matrices contienen las absorbancias de los compuestos en la región UV. El cálculo se realizó empleando el programa OCTAVE. Los compuestos se proyectaron en los tres ejes principales del método PCA. Dicho método tiene en cuenta la absorbancia a todas las longitudes de onda del espectro UV.

Cromatografía de exclusión molecular (SEC)

La SEC permite la separación de las moléculas teniendo en cuenta su masa molar. La operación tuvo lugar en modo isocrático empleando una bomba de alta presión (LC-6A Shimadzu).⁶ La separación se realizó empleando una columna Pharmacia-Biotech HR10/30 empacada con gel Superosa 12 con un rango de fraccionamiento para proteínas globulares entre 1 y 300 kg/mol. Un espectrofotómetro (PDA 996, Waters) y un refractómetro diferencial (DRI 2410, Waters) se conectaron en serie a la salida de la columna. Como eluyente se empleó una solución de cloruro de tetrametil amonio (TMAC) a 0,1 mol/L y pH= 7 y como estándares dextranas de diferentes masas molares. Para los análisis los caramelos se diluyeron (glucosa y sacarosa 25 veces y fructosa 200 veces). Las soluciones se filtraron a través de membranas de 0,45 mm (HAWP Millipore). Los cromatogramas fueron extraídos y analizados a 285 nm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Influencia de la naturaleza de los precursores

Fue observada la misma cinética de reacción para los tres precursores. No obstante, para los car-

melos de fructosa la temperatura aumenta más lentamente, mientras la coloración aumenta con mayor rapidez y la dilución es más rápida. Esto pudiera deberse a que la fructosa es un compuesto muy reactivo, de ahí que las reacciones de deshidratación tengan lugar con mayor rapidez. Después de tres horas de reacción los caramelos de fructosa permanecen en ebullición por debajo de la temperatura de 130 °C, mientras los otros caramelos no hierven a dicha temperatura. Este fenómeno puede estar condicionado porque las reacciones de polimerización se producen más rápidamente en el caso de la fructosa con una duración mayor. Era de esperarse un aumento de la elevación del punto de ebullición debido a que se forma una cantidad elevada de compuestos de alta masa molar. Sin embargo, el punto de ebullición disminuye para el caso de la fructosa. Este fenómeno puede estar asociado a que la reacción de deshidratación libera dos moléculas de agua, disminuyendo, por ende, la concentración de la solución. En el caso de la sacarosa la reacción es retardada debido a que la molécula necesita ser hidrolizada antes de la deshidratación para obtener glucosa y fructosa. Es importante tener en cuenta que la hidrólisis de la sacarosa requiere una molécula de agua, mientras que como fue explicado anteriormente la reacción de deshidratación libera dos.

El pH de los caramelos obtenidos fue de 4, 3,7 y 3, para los caramelos de sacarosa, glucosa y fructosa, respectivamente. El pH ácido es consecuencia de la formación de ácidos carboxílicos a partir del HMF. El pH inferior para los caramelos de fructosa, puede deberse a su reacción más rápida, que conlleva a la formación de una mayor cantidad de compuestos ácidos derivados del HMF.

Análisis espectrométrico

El comportamiento de los caramelos a pH 7 es muy similar (figura 2). Para los tres caramelos estudiados la absorbancia en la región visible y particularmente a 420 nm, es irrelevante para la misma dilución con respecto a la absorbancia en la región UV (figura 2a). Los colorantes presentan los mismos picos de absorbancia en la región UV que han sido reportados en la literatura (3)(5). Para todos los precursores se detectan dos picos

a 285 nm y 228 nm (figura 2b), por lo que se puede considerar que se obtienen los mismos productos independientemente del precursor empleado.

No obstante, los caramelos de fructosa son al menos 10 veces más coloreados, mostrando los más altos valores de absorbancia en ambas regiones.

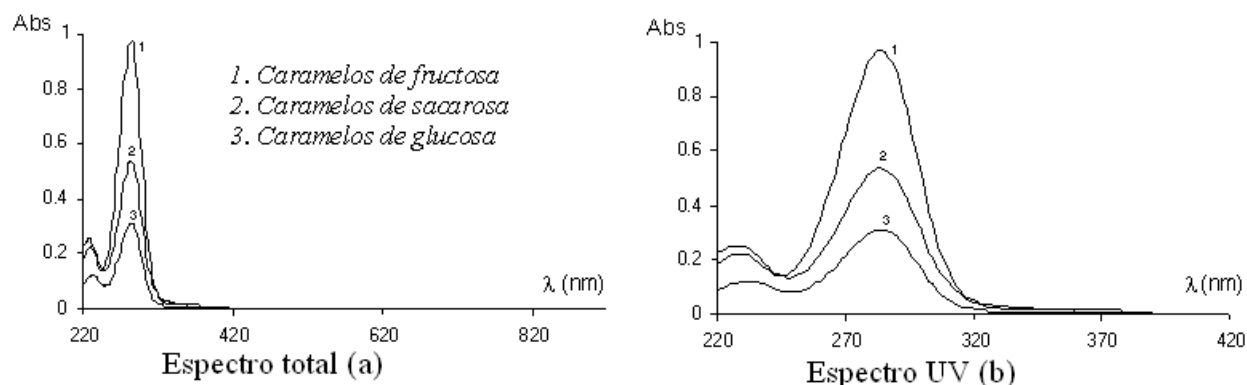


Figura 2. Espectro de caramelos a pH=7

Método del diagrama Hlf vs. Llf

El método del diagrama Hlf vs. Llf se empleó para diferenciar los distintos tipos de caramelos. La figura 3 muestra los caramelos preparados en este estudio y los preparados por Bento¹ y Mersad⁵.

La posición de los caramelos obtenidos es muy similar a los caramelos de sacarosa obtenidos por Bento¹ y Mersad.⁵ No obstante, se pueden diferenciar fácilmente tres grupos para los caramelos de glucosa, fructosa y sacarosa, respectivamente. Estos grupos son muy similares en su espectro puesto que poseen valores de Hlf y Llf muy similares.

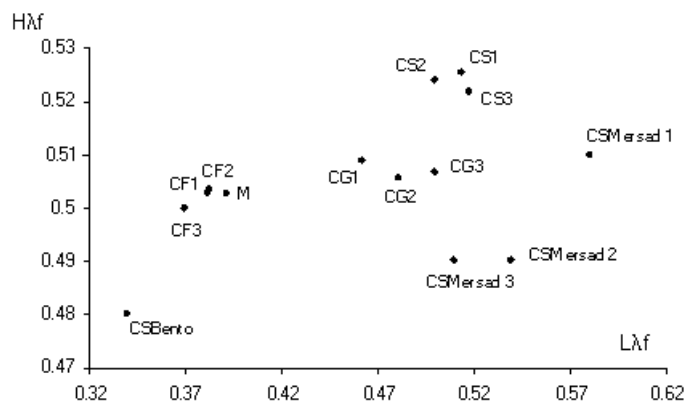


Figura 3. Diagrama Hlf vs. Llf

Análisis de componentes principales (ACP)

Los caramelos se proyectaron en los tres ejes del método ACP. Los tres ejes incluyen el 99,63 % de la información total inicial (89,14 % en el primer eje principal, 6,21 % en el segundo y 4,28 % en el tercero). La figura 4 muestra la proyección de los caramelos en el primer plano (definido por los ejes 1 y 2) y el plano 2 (definido por los ejes 1 y 3). El plano 3 (definido por los ejes 2 y 3) no se empleó porque no aporta ninguna información adicional significativa.

En ambos planos los caramelos se encuentran separados en función de su precursor, mostrando la habilidad del método ACP para agrupar los compuestos que son similares y separar aquellos que difieren.

Se puede considerar que los caramelos de sacarosa son muy similares a los caramelos de fructosa, teniendo en cuenta que sólo el 6,21 % de la información en el plano 1 se encuentra representada en el eje 2. Los caramelos de sacarosa preparados por Mersad⁵ no son similares

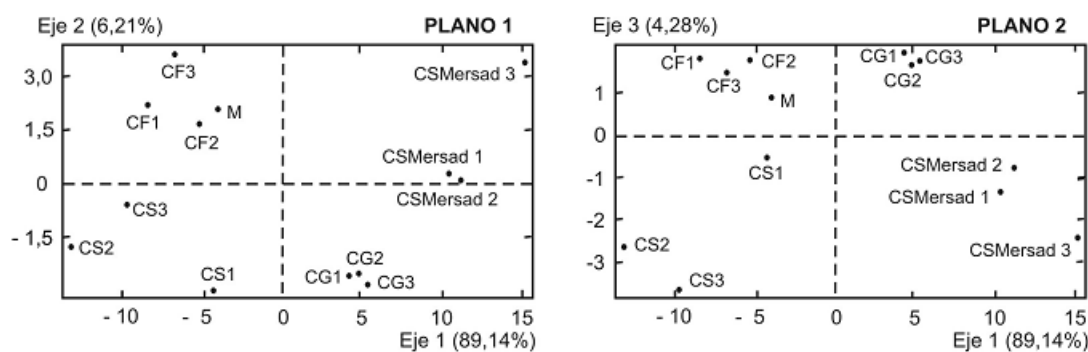


Figura 4. Proyección de los caramelos en el gráfico ACP

a los caramelos de sacarosa obtenidos, pero son muy similares a los caramelos de glucosa. Este resultado es inesperado si tenemos en cuenta que las condiciones de preparación para ambos caramelos de sacarosa son similares. De acuerdo al eje 1, la mezcla entre los tres caramelos (M) se encuentra situada entre los caramelos de fructosa y glucosa.

Cromatografía de exclusión molecular (SEC)

La tabla 1 muestra las masas molares obtenidas para los caramelos. Los valores son similares a los obtenidos por Mersad⁶ y Shore,⁷ pero difieren

de los obtenidos por Smith.⁸ Dicha diferencia puede estar dada por diferencias en las condiciones de preparación.

Se verificó que los caramelos presentan una baja masa molar, resultando similares, independientemente del precursor empleado, lo que demuestra que se obtiene el mismo producto en todos los casos. Se puede concluir que los caramelos no forman parte de los compuestos de alta masa molar descritos por Godshall,³ por lo que es de suponer que la influencia de los mismos en la coloración es despreciable con respecto a la influencia de compuestos de masa molar superior.

Tabla 1. Masa molar de caramelos de acuerdo a diferentes autores

MM (kg/mol)	Mersad <i>et al.</i> (6)	Shore (7)	Smith (8)	Hernández <i>et al.</i>
C. Sacarosa	< 0,4	0,1-1,0	0,7-5,0	0,20-0,25
C. Glucosa	-	-	-	0,35-0,40
C. Fructosa	-	-	-	0,35-0,40

CONCLUSIONES

Se empleó el método de Mersad⁵ para producir caramelos, considerando tres precursores: sacarosa, glucosa y fructosa. Se observan 2 picos de absorbancia a 228 y 285 nm, lo que demuestra que se obtienen los mismos productos, aun partiendo de diferentes precursores, siendo los caramelos de fructosa al menos 10 veces más coloreados. El método del diagrama Hlf vs. Llf y el método PCA permiten distinguir los caramelos formados, diferenciándose tres grupos en función del precursor. El análisis por SEC permite corroborar que los caramelos son compuestos de baja masa molar, pudiendo inferirse que

la influencia de los mismos en la coloración es despreciable, con respecto a la influencia de compuestos de mayor masa molar.

BIBLIOGRAFIA

1. Bento, L. S. M.: Application of UV spectrophotometry to study sugar colorants throughout the refining process. *Sugar industry technologists*, paper 683, 1995.
2. Clarke M. A.; J. M. De Bruijn; E. J. Roberts; M. A. Godshall; R. S. Blanco and X. M. Miranda: "Polysaccharides of beet and cane

- sugar: a progress report". Proceedings of the Conference on Sugar Processing Research, New Orleans, pp. 353-371, 1992.
2. Godshall M.A.; J. R. Vercellotti and J. Triche: Effect of macromolecules on Sugar Processing: Comparison of cane and beet macromolecules. 9th Symposium AVH. Reims, pp. 23-30, 2002.
 4. Godshall, M. A.: "Color análisis". *Sugar Industry Technologists*, 8-28, Montreal, Canada, 1997.
 5. Mersad, A.; R. Lewandowski; B. Heyd and M. Decloux: "Colorants in the sugar industry: Laboratory preparation and spectrometric analysis" *International Sugar Journal*, 105, 1254, pp. 269-281, 2003.
 6. Mersad A.; C. Fargues; R. Lewandowski; B. Heyd and M. Decloux: "Sugar colorants: molar masses and retention by cross-flow filtration assessed by size exclusion chromatography on Superose 12". *Zuckerindustrie*, 128, 6, pp. 434-442, 2003.
 7. Shore, M.; N. W. Broughton; J. V. Dutton and A. Sissons: "Factors affecting white sugar color". *Sugar Technology Review*, 12: 1-99, 1984.
 8. Smith, N. H.: "Fractionation of sugar colorants with molecular sieves". *Sugar Processing Research Conference*, pp. 84-102, 1966.