



**Universidad Nacional
Autónoma de México**



FACULTAD DE QUÍMICA

ESTABILIDAD DE EMULSIONES ALCOHÓLICAS.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA DE ALIMENTOS
P R E S E N T A

FRANCIA IVONNE SOLÓRZANO RODRÍGUEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

| | |
|--------------|-------------------------------------|
| Presidente | José Mariano García Garibay |
| Vocal | Francisco Javier Casillas Gómez |
| Secretario | Luís Medina Torres |
| 1er suplente | Bertha Julieta Sandoval Guillen |
| 2do suplente | María de los Ángeles Valdivia López |

Sitio donde se desarrollo el tema

Conjunto "E" Laboratorio 313, Departamento de Alimentos y Biotecnología Facultad de Química UNAM.

Asesor del tema
Luís Medina Torres

Sustentante

Solórzano Rodríguez Francia Ivonne

ÍNDICE GENERAL

| CONTENIDO | Página |
|---|---------------|
| ÍNDICE GENERAL _____ | 3 |
| LISTA DE FIGURAS _____ | 5 |
| LISTA DE TABLAS _____ | 6 |
| RESUMEN _____ | 7 |
| INTRODUCCIÓN _____ | 8 |
| CAPITULO 1. ANTECEDENTES _____ | 9 |
| 1.1 Caseinatos _____ | 9 |
| 1.1.1 Química de la caseína _____ | 9 |
| 1.1.2 Fabricación de caseinatos _____ | 11 |
| 1.1.3 Uso de caseinatos _____ | 14 |
| 1.1.4 Estabilidad al alcohol _____ | 15 |
| 1.1.5 Interacción de caseinatos con iones metálicos _____ | 16 |
| 1.2 Emulsiones _____ | 16 |
| 1.2.1 Definición de emulsión _____ | 16 |
| 1.2.2 Tipos de emulsiones _____ | 17 |
| 1.2.3 Factores que afectan la estabilidad de las emulsiones _____ | 18 |
| 1.2.4 Estabilidad de la emulsión a largo plazo _____ | 21 |
| 1.2.4.1 Las proteínas como estabilizantes _____ | 21 |
| 1.2.4.2 Los hidrocoloides como estabilizantes _____ | 22 |
| 1.2.5 Emulsificantes. _____ | 23 |
| 1.3 Homogenización _____ | 25 |
| 1.4 Cremas de licor _____ | 27 |
| 1.4.1 Definición de cremas de licor _____ | 27 |
| 1.4.2 Importancia comercial de las cremas de licor _____ | 27 |
| 1.4.3 Problemática industrial de las cremas de licor _____ | 27 |
| 1.5 Reología _____ | 29 |
| 1.5.1 Definición de viscosidad _____ | 29 |
| 1.5.2 Fluidos newtonianos _____ | 29 |
| 1.5.3 Fluidos no- newtonianos _____ | 30 |
| 1.5.4 Reología de emulsiones _____ | 32 |

| | |
|--|-----------|
| 1.6 Determinación de tamaño de partícula | 36 |
| 1.6.1 Difracción de rayo LASER | 36 |
| HIPÓTESIS | 38 |
| OBJETIVOS | 38 |
| CAPITULO 2. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 39 |
| 2.1 Materiales | 39 |
| 2.1.1 Reactivos o químicos empleados | 39 |
| 2.2 Métodos | 39 |
| 2.2.1 Determinación de estabilidad al Alcohol | 40 |
| 2.2.2 Elaboración de las Cremas de licor | 41 |
| 2.2.3 Determinación de Viscosidad | 42 |
| 2.2.4 Determinación de tamaño de partícula | 43 |
| CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 44 |
| 3.1 Estabilidad al alcohol de Caseinatos | 44 |
| 3.1.1 Discusión de resultados de estabilidad al alcohol de caseinatos | 44 |
| 3.2 Viscosidad de cremas de licor | 45 |
| 3.2.1 Discusión de resultados de viscosidad de cremas de licor | 49 |
| 3.3 Tamaño medio y área superficial de partícula de las cremas de licor | 50 |
| 3.3.1 Discusión de resultados de Tamaño medio y área superficial de partícula de las cremas de licor | 52 |
| 3.4 Iones presentes en los caseinatos de calcio (Calcio y Sodio) | 53 |
| 3.4.1 Discusión de resultados en los caseinatos de calcio | 54 |
| CAPITULO 4. CONCLUSIONES | 55 |
| CAPITULO 5. RECOMENDACIONES | 56 |
| BIBLIOGRAFÍA | 57 |
| Anexo I | 61 |
| Anexo II | 62 |
| Anexo III | 64 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------------|--|-----------|
| Figura 1.1 | Micela de caseína (Coúltate, 1997). | 10 |
| Figura 1.2 | Esquema de una instalación para elaborar caseinatos (Escoar J, 1991). | 13 |
| Figura 1.3 | Diagrama de flujo newtoniano (Steffe, 1992). | 30 |
| Figura 1.4 | Diagrama de flujo típico de fluidos independientes del tiempo (Steffe, 1992). | 32 |
| Figura 1.5 | Efecto de la concentración de la fase dispersa en la viscosidad de una emulsión, de acuerdo a la ecuación de Krieger y Dougherty (Brito, 2000). | 35 |
| Figura 1.6 | Diagrama de Analizador de Partículas Malvern Mastersizer 2000s | 37 |
| Figura 2.1 | Estrategia general de la investigación | 40 |
| Figura 2.3 | Malvern Mastersizer 2000s | 43 |
| Figura 3.1 | Comportamiento de los caseinatos empleados en las emulsiones con respecto a la adición de etanol. | 44 |
| Figura 3.2 | Curvas de viscosidad de emulsión lote 102 con respecto al tiempo de almacenamiento, a) 25°C y b) 40°C. | 46 |
| Figura 3.3 | Curvas de viscosidad de emulsión lote 103 con respecto al tiempo de almacenamiento, a) 25°C y b) 40°C. | 47 |
| Figura 3.4 | Curvas de viscosidad de emulsión lote 106 con respecto al tiempo de almacenamiento, a) 25°C y b) 40°C. | 48 |
| Figura 3.5 | Tamaño medio de partícula de cremas de licor a temperatura de 25 °C por 45 días. | 50 |
| Figura 3.6 | Tamaño medio de partícula de las cremas de licor a temperatura de 40 °C por 45 días. | 51 |
| Figura 3.7 | Área superficial específica(SSA m²/g) de partícula de la emulsión alcohólica a temperatura de 25°C por 45 días | 51 |
| Figura 3.8 | Área superficial específica SSA m²/g de partícula de la emulsión alcohólica a temperatura de 40°C por 45 días. | 52 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|-----------|
| Tabla 1.1 Concentración de las principales proteínas de la leche (Fennema, 1994). | 9 |
| Tabla 1.2 Empleo de caseínas y caseinatos en diferentes alimentos (Lewis, 1993). | 14 |
| Tabla 2.1 Formulación de crema de licor (basada en Lynch y col 1997). | 41 |
| Tabla 2.2 Etapas de Pre-mezclado para elaboración de crema de licor | 41 |
| Tabla 3.1 Contenido de iones metálicos en los lotes (102, 103 y 106) | 54 |

RESUMEN

En las últimas 2 décadas ha desarrollado de forma sustancial en el mercado, cremas lácteas a base de licor. La crema de licor es una emulsión (o/w) que contiene agua, grasa, alcohol, caseinato de calcio y azúcar. La estabilidad y vida de anaquel de estas emulsiones depende en gran medida de las propiedades funcionales de los diferentes caseinatos empleados. El objetivo de este trabajo es estudiar las propiedades reológicas y distribución de tamaño de partícula en emulsiones alcohólicas en relación a los caseinatos más comúnmente empleados en la industria. En este trabajo se estudio la vida de anaquel de emulsiones alcohólicas preparadas con 3 diferentes lotes comerciales de caseinatos de calcio (lotes # 102, 103 y 106), al 4 % (p/v) de proteína, bajo condiciones de almacenamiento de 25 y 40°C, durante 45 días. Los resultados sugieren que, para las dos temperaturas de anaquel estudiadas, estas emulsiones tiene un comportamiento viscoso del tipo Newtoniano ($n = 1$), con un incremento de la viscosidad respecto al tiempo de almacenamiento. Además, se observa que el área superficial específica, SSA, se incrementa al igual que el diámetro medio de partícula $d(0,5)$ en función del tiempo. Estos resultados pueden explicarse mediante fenómenos de agregación, característicos de las proteínas lácteas durante la vida de anaquel.

INTRODUCCIÓN

La elaboración de cremas de licor con leche descremada como emulsificante, presenta problemas de formación de grumos durante su almacenamiento, razón por la cual se reemplazó por el uso de caseinato de calcio, que además aporta propiedades características organolépticas y de consistencia al producto resultante (Banks, 1985). Se ha observado que el caseinato de calcio dependiendo del proceso de obtención presenta una estabilidad diferente al alcohol en estas emulsiones, así como interacción con otras proteínas lácteas (caseinas). Las etapas de conversión de la leche descremada a caseinato, particularmente el paso de secado, afectan principalmente: el comportamiento de agregación, estabilidad al alcohol, sensibilidad a la precipitación por iones $[Ca^{++}]$ y la consistencia de la emulsión resultante, generando diversos problemas que repercuten directamente en la calidad del producto final (Dickinson, y col/ 1998). Sabiendo que existe una relación entre el contenido de $[Ca^{++}]$ y la estabilidad de la emulsión, la evaluación de propiedades reológicas y distribución de tamaño de partícula de diversas emulsiones preparadas con caseinatos comerciales, nos permitirá tener criterios para la elaboración de emulsiones con una mayor estabilidad para un producto en específico como son las cremas a base de licor (Dickinson, 2001).

CAPITULO 1. ANTECEDENTES

1.1 Caseinatos

1.1.1 Química de la caseína

La leche contiene alrededor de 3.2 % de proteínas de las cuales el 80 % son caseínas, siendo las principales: α_1 , α_2 , β , κ , γ , que precipitan a pH 4.6, y el 20 % restante son denominadas proteínas del lactosuero principalmente lactoalbúminas y lactoglobulinas que precipitan al ser desnaturalizadas por calor u otros medios (Tabla 1.1).

Tabla 1.1 Concentración de las principales proteínas de la leche (Fennema, 1994).

| <i>Proteína</i> | <i>Concentración (g/l)</i> | <i>Porcentaje aproximado de la proteína total</i> |
|-------------------------|----------------------------|---|
| Caseínas | 24- 28 | 80 |
| α_s -Caseínas | 15-19 | 42 |
| $\alpha_s 1$ | 12-15 | 34 |
| $\alpha_s 2$ | 3-4 | 8 |
| β -Caseínas | 9-11 | 25 |
| κ -Caseínas | 3-4 | 9 |
| γ -Caseínas | 1-2 | 4 |
| Proteínas del suero | 5-7 | 20 |
| β -Lactoglobulina | 2-4 | 9 |
| α -Lactoalbúmina | 1-1.5 | 4 |
| Proteosas-peptonas | 0.6-1.8 | 4 |
| Albumina sérica | 0.1-0.4 | 1 |
| Inmunoglobulinas | 0.6-1 | 2 |

Las caseínas se encuentran en la leche en dos estados: estado polimerizado en micelas esféricas de 30 a 300 nm de diámetro y el estado monómero que es soluble y no es posible que sedimente por centrifugación. A la micela se le atribuye hipotéticamente una estructura esponjosa, no rígida, en donde las caseínas α s y β formarían cadenas de co-polímeros alternadas con caseína κ como si se tratara de una cadena. Las moléculas estarían unidas entre ellas por puentes de fosfato de calcio y magnesio (fosfato de calcio coloidal) (Fig. 1.1).

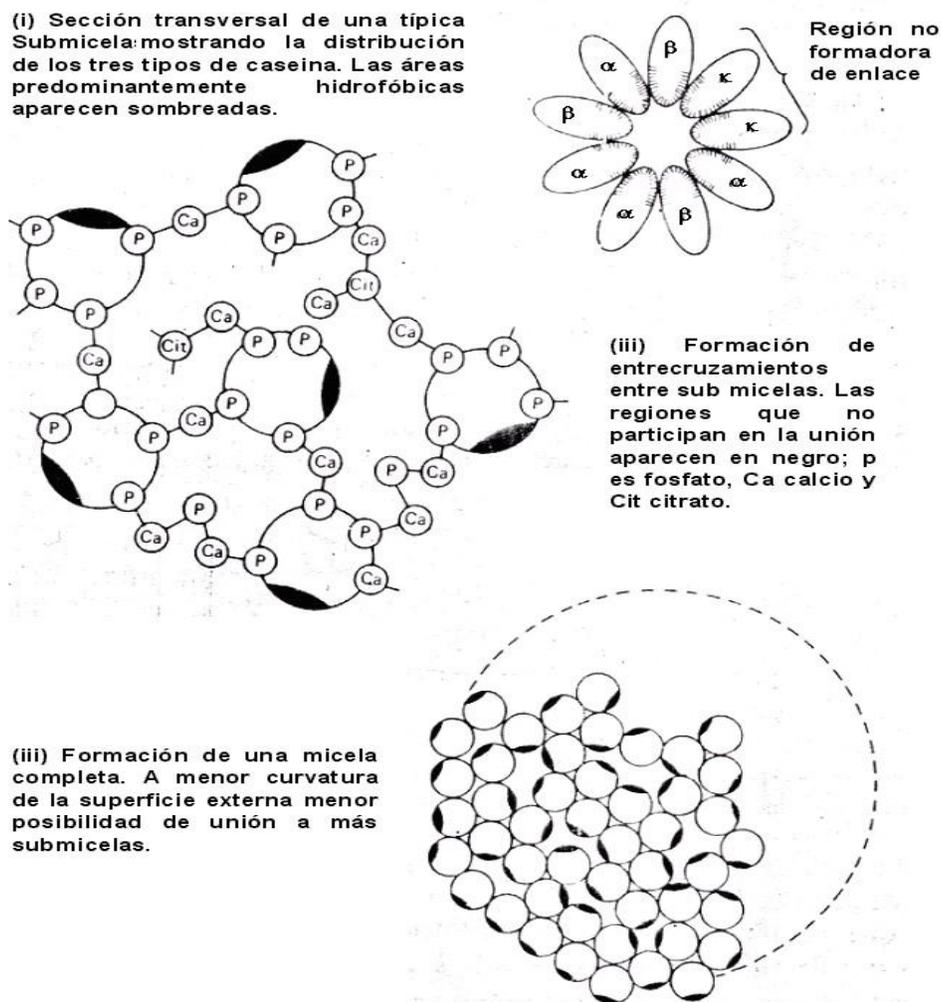


Figura 1.1 Micela de caseína (Coúltate, 1997).

La concentración de calcio en la leche es aproximadamente 0.03 M y las caseínas contienen 3 % de calcio y 1.4 % de fósforo inorgánico. Además del fosfato calcico también se encuentran otras sales minerales de la leche como: K^+ , Na^+ , Mg^{++} , y los citratos coloidales que probablemente contribuyen a la estabilidad de las micelas. Estas proteínas retienen de 2.5 a 3.5 veces su peso en agua, lo que contribuye también a su estabilidad.

Las caseínas α y β son sensibles al ion calcio, mientras que las caseínas κ tienen un papel estabilizante de las micelas de caseína frente al ion calcio. Las caseínas α son las más ricas en fósforo que pueden ligar fácilmente iones.

La caseína β es soluble a baja temperatura; contienen menos fósforo pero son mas ricas en azufre que la caseína α . La caseína κ es soluble en presencia de una alta concentración de iones calcio; son pobres en fósforo y algunas ricas en segmentos glucídicos. Las caseína λ son las mas heterogéneas de la fracción caseínica (Amiot, 1991).

1.1.2 Fabricación de caseinatos

Los caseinatos pueden obtenerse a partir de la cuajada fresca de caseína ácida o a partir de la caseína ácida desecada, mediante la solubilización en medio acuoso con uno o varios álcalis diluidos. La solución de caseinato que se obtiene es deshidrata hasta que queda una humedad del 3-8 %. El producto que se fabrica en mayor cantidad es el caseinato sódico, que normalmente se obtiene por solubilización con hidróxido sódico 2.5 M añadido en una proporción del 1.7-2.2 %.

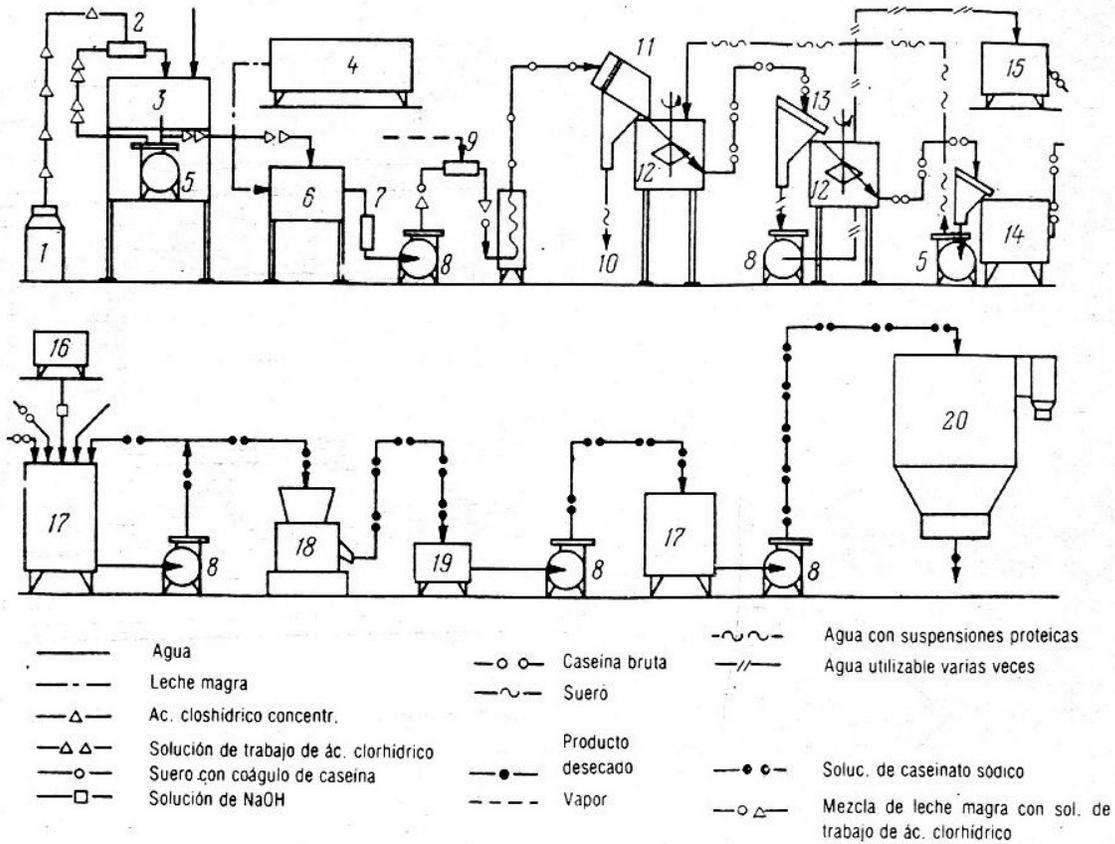
Posteriormente el caseinato deshidratado es molido para facilitar su dispersión, se utiliza una solución de álcali diluida antes de pasar a los tanques de disolución.

Estos tanques pueden funcionar en continuo o en discontinuo, pero en ambos tipos es esencial que haya una buena agitación y recirculación. En esta etapa es necesario el calentamiento de la mezcla, que puede efectuarse en un intercambiador de calor tubular situado en la línea de recirculación o por vapor a través de la doble camisa del tanque (Fig.1.2).

La mezcla caseinato-álcali debe mantenerse a alta temperatura durante el menor tiempo posible para evitar obscurecimiento por reacciones de Maillard, la formación de lisina-alanina y la aparición de aromas y sabores extraños. En esta etapa es fundamental el control de pH y de la viscosidad.

Para la desecación pueden utilizarse diferentes métodos, que afectarán en diferente medida a las propiedades del caseinato final. El secado por atomización es bastante frecuente, pero puede plantear problemas debido a la alta viscosidad del producto de alimentación y la baja densidad aparente del producto final.

Los caseinatos cálcico y potásico se pueden obtener por reacción de la caseína con los respectivos hidróxidos utilizando procesos similares al de obtención de caseinato sódico. En el caso del caseinato cálcico la reacción entre el hidróxido de calcio y el coágulo de caseína ácida es más lenta que la correspondiente reacción con el NaOH y depende mucho de la temperatura, por lo tanto las condiciones en los tanques de disolución deben controlarse minuciosamente (Lewis, 1993).



(1) Recipiente con ácido clorhídrico concentrado, (2) eyector, (3) recipiente para preparar la solución de trabajo a partir de ácido clorhídrico, (4) depósito para la leche magra refrigerada, (5,8) bombas, (6,7) dispositivo para mezclar la leche magra con la solución de trabajo de ácido clorhídrico, (9) eyector de vapor (10) conservador de calor, (11) separador del suero, (12) tina de lavado con agitador, (13) canal de desagüe, (14) dispositivo molturador de la caseína bruta, (15) dispositivo para la captación del polvo de proteína, (16) recipiente para la preparación de la solución de trabajo de hidróxido sódico, (17) recipiente para preparar, reunir y templar la solución de caseinato, (18) molino coloidal, (19) depósito intermedio, (20) desecador-pulverizador. (Esain J., et al 1980).

Figura 1.2 Esquema de una instalación para elaborar caseinatos (Escoar J, 1991).

1.1.3 Uso de caseinatos

Se utilizan en la tecnología de los alimentos fundamentalmente por su propiedad de interaccionar con el agua y las grasas, lo que los hace buenos emulsionantes, además de ser utilizados como estructurales para impartir textura a algunos alimentos. Son muy utilizados en repostería, confitería, elaboración de galletas y cereales para desayuno en sustitución de la leche, de la que tienen algunas de sus propiedades (Tabla 1.2). En general, mejoran la retención de agua, y retienen menos aceite al freír los productos. Permiten obtener margarinas bajas en calorías al emulsionar mayor cantidad de agua en la grasa, base de este producto, por lo que se consideran sustitutos de grasa.

Los caseinatos se utilizan también como emulsionantes en la industria de fabricación de derivados cárnicos y embutidos, debido a su resistencia al calor, adhesividad y capacidad para conferir consistencia al producto. Son útiles para reemplazar al menos en parte a los fosfatos. Las caseínas aportan también valor nutricional al producto por su contenido en aminoácidos, fósforo y calcio. Son productos totalmente seguros para la salud y no tienen limitada la ingestión diaria admisible. Se les denomina como funcionales por establecer diferentes independientes del aporte energético o estructural que tengan como proteína.

Tabla 1.2 Empleo de caseínas y caseinatos en diferentes alimentos (Lewis, 1993).

| | |
|-------------------------------|--|
| Productos de panadería | Incremento del valor nutritivo: cereales para el desayuno, emulsionantes y mejorantes de textura en galletas |
| Productos lácteos | Base proteica: sucedáneos de queso Base proteica: blanqueadores para el café Estabilizador: yogurt |
| Postres | Estabilizador y mejorador del batido: helados y postres instantáneos |
| Pastelería | Mejorador de la textura: caramelos blandos y dulce de azúcar. |
| Productos cárnicos | Emulsionante mejorante de la textura y de la capacidad de retención de agua: pastas cárnicas |
| Bebidas | Agentes estabilizador y espumante: bebidas carbónicas. Estabilizador: batidos de chocolate Emulsionante: cremas de licores Agente clarificante: cerveza y vino. |

1.1.4 Estabilidad al alcohol

La estabilidad al alcohol de los caseinatos esta determinada por el pH y las interacciones con iones en el medio.

Ambos factores combinados pueden influenciar los cambios en la proteína y por lo tanto la tendencia a la agregación de la caseína. Experimentos sobre el efecto del contenido de alcohol sobre la estabilidad de emulsiones que contienen caseinato de sodio como emulsificante primario han demostrado que por arriba de una cierta concentración critica de alcohol (30-40 % dependiendo de la concentración de la proteína), los sistemas son inestables, provocando así el cremado en la emulsión. La precipitación de la proteína y la agregación de micelas tiene lugar debido a que el etanol presente en la fase acuosa es un solvente de baja polaridad para la proteína.

La adición de alcohol en la emulsión también tiene como resultado una reducción en la constante dieléctrica con una consecuente influencia negativa sobre la contribución de cualquier mecanismo de estabilización electrostática (Dickinson, 1998).

Por otra parte, la presencia de etanol en la emulsión puede intensificar la estabilidad de esta, debido a que el etanol causa una reducción significativa en la tensión interfacial entre la fase grasa y la solución acuosa de la proteína.

Algunos autores (Dickinson, y *col* 1998; Banks, y *col* 1981) han demostrado que, en emulsiones realizadas con caseinato, cuando la concentración de la proteína es considerablemente alta, se intensifica el grado de cremado, lo cual es atribuido a un mecanismo reversible de disminución de la precipitación causada por la presencia de pequeñas partículas de proteína no adsorbidas en la fase acuosa.

Esta disminución ocurre de una manera similar en emulsiones que contienen moléculas pequeñas de surfactante en la micela.

1.1.5 Interacción de caseinatos con iones metálicos

El efecto de Ca^{++} sobre la estabilidad de emulsiones, consiste en aumentar o disminuir el tamaño del complejo de caseína dependiendo de la concentración presente del ion en el medio.

Concentraciones críticas de Ca^{++} de 7 mM, antes de realizar una emulsificación, son suficientes para desestabilizar completamente una emulsión (Dickinson, 1999).

Bajo condiciones de almacenamiento o en reposo, una emulsión que llega a contener 10 mM de Ca^{++} exhibe un crecimiento en el tamaño de micela de grasa que es directamente proporcional al tiempo, pasando de distribuciones monomodales a polimodales.

1.2 Emulsiones

1.2.1 Definición de emulsión

Generalmente, las emulsiones son sistemas bifásicos de dos líquidos, parcial o totalmente inmiscibles. También existen emulsiones trifásicas, donde una de las fases puede ser un gas (ej. aire), pero estos sistemas no son discutidos en este trabajo. Para el caso de sistemas bi-fásicos, la fase dispersa, discontinua o interna, es el líquido desintegrado en glóbulos, el líquido circundante es la fase continua o externa.

Como se dijo anteriormente, esta superficie contiene energía libre (es decir, su formación requirió energía, dado que se trata de líquido inmiscible). Como consecuencia, las emulsiones son inestables y si se les permite reposar por algún tiempo, las moléculas de la fase dispersa tienden a asociarse para constituir una capa que, eventualmente, migrará hacia la superficie (Fennema, 1994). Es por esto, que, al hablar de "estabilidad de una emulsión" debemos siempre hacer referencia a un tiempo de observación.

Una emulsión estable es aquella que no presenta cambios apreciables en la distribución de tamaño de partícula, estado de agregación o en su arreglo espacial en un tiempo determinado (Dickinson, y col 2001).

La estabilidad de una emulsión depende de factores como: el tamaño de partícula, diferencia de densidad de ambas fases, viscosidad de la fase continua y de la emulsión final, las cargas de las partículas, eficiencia y cantidad del emulsivo (o emulsificante), la tecnología empleada para su preparación, así como las variables de proceso durante su fabricación. Finalmente, la estabilidad también es función de las condiciones de almacenamiento (ej., temperatura).

Para que este fenómeno de separación no tenga lugar y la emulsión se mantenga estable durante un período muy largo de tiempo, se utiliza una serie de sustancias conocidas como emulsificantes, que se sitúan en la capa límite entre las gotitas y la fase homogénea (Fennema, 1994).

Las propiedades de cada agente emulsificante son diferentes y en general las mezclas se comportan mejor que los componentes individuales. Como ejemplo de emulsiones alimentarias puede citarse la leche, que es una emulsión natural de grasa en agua, la mantequilla, la margarina, la mayoría de las salsas y las masas empleadas en repostería, entre otras.

1.2.2 Tipos de emulsiones

En una emulsión, hay gotas líquidas y/o cristales líquidos dispersos en un líquido. Con frecuencia se utilizan las abreviaturas O/W y W/O para indicar el tipo de emulsión, aceite en agua y agua en aceite, respectivamente (Fennema, 1994).

Las emulsiones y los emulsificantes tienen gran importancia en la industria de los alimentos (Fellows, 1994). La leche, la crema, la mayonesa, los aderezos para ensaladas y los helados son ejemplos de emulsiones aceite en agua; la mantequilla y la margarina son ejemplos de una emulsión agua en aceite.

Otro tipo de emulsión comúnmente usada en la industria de los alimentos es la de aire en un líquido (espumas), teniendo como ejemplo los merengues y las cremas batidas para pastelería. En estos productos una característica deseada es la formación y la estabilidad de la espuma formada (Charalambous, y col 1989).

1.2.3 Factores que afectan la estabilidad de las emulsiones

Debido a la gran cantidad de energía libre positiva existente en la interfase de los líquidos, las emulsiones son termodinámicamente inestables, por lo que tienden a desestabilizarse por uno o más de los siguientes mecanismos:

1. *Formación de crema:* se produce bajo la acción de la fuerza gravitatoria entre fases que tienen distinta densidad. La velocidad a la que se produce cumple la ley de Stokes, la cual esta regulada por la ecuación (1.1).

$$v = \left(\frac{1}{18\eta} \right) * D^2 (\rho_2 - \rho_1) \vec{g} \quad (1.1)$$

donde, $(\rho_2 - \rho_1)$ la diferencia entre las densidades de la fase dispersa y de la fase continua

g = la aceleración de la gravedad (9.81 m/s^2)

η = la viscosidad dinámica de la fase continua

D = el diámetro de las gotas de la fase dispersa

Para disminuir la velocidad de sedimentación, se puede modificar la viscosidad y el diámetro de las partículas.

Según la ecuación (1.1), si la viscosidad de la fase continua aumenta, la velocidad de sedimentación o cremado disminuye. Por otra parte, cuanto menor sea el diámetro de las gotitas de la fase dispersa, más estable será la emulsión.

2. *Floculación o agregación*: es un segundo mecanismo que desestabiliza las emulsiones. Una vez producida la floculación, los glóbulos grasos se mueven como un conjunto en vez de como individuos (Fennema, 1994).

En una leche no homogenizada los glóbulos grasos están dispuestos a flocular, lo que intensifica la velocidad de formación de crema. La floculación no implica la ruptura de la película interfacial que rodea normalmente cada glóbulo y por lo tanto no implica un cambio en el tamaño de los glóbulos originales. La principal causa de floculación es la carga electrostática de la superficie del glóbulo.

3. *Coalescencia*: es la forma más grave de desestabilización de una emulsión, e implica la ruptura de la película interfacial, el agrupamiento de los glóbulos y la reducción del área interfacial. En el caso extremo, existirá una interfase plana entre la fase lipídica homogénea y la fase acuosa homogénea.

El contacto con los glóbulos es una etapa previa a la coalescencia, esto puede producirse mediante la floculación, formación de crema o por carga electrostática (Fennema, 1994).

Las emulsiones también tienden a lograr una gran estabilidad dependiendo de la elección del emulsificante, ya que éste va a estabilizar y a proteger la emulsión, evitando así fenómenos como la coalescencia o sedimentación (Wong, 1995).

En resumen y de manera general, los factores más relevantes que contribuyen a la estabilidad de una emulsión son (Fellows, 1994):

- A) Reducción de tensión interfacial: la interacción de la porción hidrofílica del emulsionante con la fase acuosa provoca la significativa reducción de tensión superficial en el agua, además forma una barrera que evita la coalescencia entre las gotas de la fase dispersa.
- B) Repulsión de cargas eléctricas: la estabilidad se atribuye en gran medida a la presencia de fuerzas repulsivas en la superficie de

las gotas en suspensión. El efecto repelente que procede es responsable de la estabilidad del sistema, puesto que evita el acercamiento extremo de partículas o gotas y la subsiguiente agregación.

- C) Aumento de viscosidad en la fase continua: el aumento de viscosidad en la fase continua hace que se reduzca la movilidad de las gotas, por lo que el incremento de este parámetro retarda la separación de fases, esta viscosidad se manipula de acuerdo a las necesidades que se presenten.
- D) Tamaño de partícula dispersa: el tamaño de partícula o radio de la fase dispersa influye en la estabilidad y propiedades ópticas de la emulsión. A medida que el tamaño de partícula de las gotas dispersas son más pequeñas, más estable será el sistema y visualmente se observa más translúcida.
- E) Películas interfaciales: los emulgentes forman alrededor de la fase dispersa una barrera física que impide la agregación de partículas, se sabe que esta película adsorbida debe de estar en la fase continua además de ser elástica y resistente a la deformación (Garti, y col/ 2001).
- F) Factores térmicos: al aumentar la temperatura, la energía cinética impartida a las moléculas superficiales sobrepasa las fuerzas de atracción y las fuerzas de cohesión entre moléculas se aproximan a cero, llamándose temperatura crítica donde desaparece la tensión superficial. La estabilidad de una emulsión con respecto a la temperatura es de gran importancia práctica, ya que algunas emulsiones alimentarias son almacenadas durante periodos largos de tiempo en los cuales pueden estar expuestas a temperaturas altas o bajas. Al aumentar la temperatura, aumenta la velocidad de las partículas y una posible floculación (Choi, 1986).

1.2.4 Estabilidad de la emulsión a largo plazo

Existen dos mecanismos mediante los cuales se puede lograr la estabilidad de una emulsión a largo plazo:

- El aumento en la viscosidad de la fase acuosa (Ley de Stocks)
- El desarrollo o adquisición por la interfase, de la protección eléctrica y/o estática que proteja a las gotas impidiendo su fusión con otras.

Un estabilizante será cualquier componente químico (o una mezcla) que confiera estabilidad a largo plazo a una emulsión mediante cualquiera de los mecanismos descritos. De acuerdo con Dickinson (2001) un estabilizante puede, aunque no necesariamente, ser adsorbido en la interfase.

Los estabilizantes en las emulsiones nutrimentales son comúnmente polímeros: proteínas e hidrocoloides.

1.2.4.1 Las proteínas como estabilizantes

La función estabilizante de las proteínas se basa principalmente en su capacidad de adsorción en la interfase, su alto peso molecular y su carácter polielectrolito. Estas características permiten la formación de una capa protectora sobre las gotas de la emulsión. A diferencia de las moléculas pequeñas las proteínas son capaces de actuar como emulsificantes y como estabilizantes (Dickinson, y col 2001). Sin embargo, aquellas proteínas que son buenas durante el proceso de formación de la emulsión no necesariamente lo serán para proporcionar estabilidad a largo plazo.

De entre los emulsificantes, el caseinato de calcio proporciona mayor estabilidad a las emulsiones que el caseinato de sodio. Sin embargo, este último es mejor para adherirse a la interfase agua aceite en el proceso de formación de emulsiones, es decir, es un mejor emulsionante, mientras que el primero es mejor estabilizante (Escoar j , 1991).

1.2.4.2 Los hidrocoloides como estabilizantes

Al igual que las proteínas los hidrocoloides poseen un alto peso molecular y carácter polielectrolito. Son conocidos especialmente por su capacidad de ligar agua y su actividad estabilizante está comúnmente relacionada con cambios en la viscosidad o formación de gel en fase continua acuosa.

De acuerdo a su naturaleza química, los hidrocoloides son polisacáridos; con excepción de la gretina que es de naturaleza. Proteica. De acuerdo con su función biológica se han dividido en dos grandes grupos:

- (a) Los que constituyen la estructura celular y le confieren rigidez a los tejidos como son la celulosa y las pectinas
- (b) Los que representan la reserva energética como el almidón (Fenenma O., 1994).

Dependiendo del pH, y de los grupos químicos presentes en sus moléculas los hidrocoloides presentarán carga eléctrica.. (negativa), (Dickinson E, y col 1999) clasifica a los hidrocoloides en función del grupo que les confiere su carga eléctrica como:

- Polisacáridos carboxilados: alginatos, pectinas y carboximetilcelulosa
- Polisacáridos sulfatados como las carrageninas
- Gomas neutras como goma Guar

En el conjunto de los alimentos procesados, es común encontrar a proteínas e hidrocoloides dentro de un mismo sistema. Un ejemplo es el caso de las emulsiones fluidas de carácter nutrimental donde lípidos y proteínas se encuentran presentes en porcentajes mayoritarios mientras que los hidrocoloides suelen agregarse en pequeñas cantidades con el único objetivo de favorecer la estabilidad del sistema.

De acuerdo con lo mencionado hasta ahora se esperaría que, gracias a su opacidad de adsorción, las proteínas se encontraran cubriendo las superficies de las gotas mientras que los hidrocoloides se encuentran libres en el medio dispersante. Esta descripción será cierta en muchos casos, sin embargo, dependiendo del tipo de hidrocoloide puede darse un tercer mecanismo que confiera estabilidad a la emulsión. Consideremos el caso de los hidrocoloides sulfatados, la atracción entre los grupos $-SO_3^-$ del hidrocoloide y los grupos $-NH_3^+$ presentes en la proteína son muy fuertes y hacen posible la formación de un copolímero proteína-hidrocoloide que muestra al mismo tiempo un alto grado de carácter hidrofóbico (debido a las cadenas no polares presentes en la fracción proteica) que lo mantiene permanentemente anclado a la interna; y al otro lado una porción hidrofóbica de alto peso molecular que se extiende hacia el medio acuoso y le confiere a la gota de grasa una gruesa capa que le proporciona estabilidad, (Fennema O, 1994).

1.2.5 Emulsificantes.

Un emulsificante o tensoactivo es una molécula que consta de una parte hidrófila y de otra hidrófoba. Esta naturaleza les permite situarse en las interfases reemplazando a las moléculas superficiales, lo que conduce a una menor energía libre es decir a una menor tensión interfacial. Al disminuir la tensión interfacial la superficie de la gota se deforma y rompe más fácilmente (Fennema y col, 1996).

Para obtener emulsiones estables debe contrarrestarse la tendencia espontánea a minimizar el área interfacial a través de la coalescencia, lo cual se consigue añadiendo emulsificantes a la emulsión, que son compuestos que se adsorben en la interfase disminuyendo la tensión superficial, ofreciendo una resistencia física a la coalescencia (Wong, 1995). Los agentes emulsificantes son un grupo de aditivos muy utilizados en la industria de los alimentos, dicho uso se ha incrementado considerablemente en los últimos años, originando así, un campo de investigación fértil en la actualidad, cuya finalidad es la de proveer nuevas alternativas de diversidad y economía (Becher, 1991).

Los emulsificantes cumplen dos funciones durante la formación de emulsiones:

- Reducir la tensión interfacial entre los líquidos a emulsionar.
- Proteger la emulsión formada, evitando la coalescencia de las gotas de la fase interna.

Si el desequilibrio entre los grupos polares y los apolares del emulsificante es grande y domina claramente uno de los dos, el emulgente es muy soluble en una fase, no permanecerá en la interfase y, por lo tanto, no actuará como estabilizador de la emulsión. Es en la interfase de los dos líquidos inmiscibles, donde se localiza la energía libre procedente del desequilibrio de las fuerzas de cohesión de los dos líquidos (tensión interfacial); esta energía provoca la contracción de la interfase, para formar el área interfacial más pequeña posible (Valdés, y *col* 1993).

Existen diversos emulsificantes autorizados por SSA y que son de mayor uso comercial, a continuación se citan los siguientes (Cortes V, 1998):

- Lecitina
- Monoglicéridos y diglicéridos de ácidos grasos saturados o insaturados de aceites y grasas comestibles esterificados ó no con:
 - 1) Ácidos acético, cítrico, láctico y diacetil tartarico.
 - 2) Estearol lactilatato de sodio y de calcio.
 - 3) Esteres de sacarosa
 - 4) Esteres de sorbitán.
 - 5) Esteres de polioxietileno.

1.3 Homogenización

La homogenización tiene como objetivo la creación de área interfacial (dispersión) mediante la reducción del tamaño de partículas o gotas, de forma que las fases, distribuidas homogéneamente o irregularmente de un líquido, pasan a estar en un grado de distribución más homogénea, estabilizándose así el estado de dispersión (Lewis, 1993).

En la Industria láctea se utiliza la homogenización esencialmente para reducir el tamaño de los glóbulos grasos, consiguiendo que todos tengan un diámetro uniforme. El proceso de homogenización provoca efectos deseados e indeseados.

Los efectos positivos de esta operación son:

- El aumento de la superficie total de los glóbulos grasos, que impide, o al menos retrasa notablemente la formación de nata
- Mejora el sabor
- Un aumento en la viscosidad de la leche y en la estabilidad de la emulsión

Los fenómenos negativos son:

- La leche se hace mas sensible a la acción de la luz solar, lo que puede provocar la aparición de defectos de sabor (ej. rancio o jabonoso) producto de rancidez hidrolítica de la grasa.
- Se incrementa la superficie de ataque frente a la contaminación microbiana debido a la mayor área interfacial.
- Se reduce la estabilidad frente al calor de las proteínas (cuando se va a exponer la leche a altas temperaturas).

Aunque estos fenómenos han sido estudiados en leche, es posible extenderlos con moderado riesgo a otros compuestos lácteos, que se formulan basándose en el modelo de la leche (Spreer, 1991).

La homogenización persigue diferentes propósitos en función del producto que se trate; en leches preparadas trata de conseguir una distribución uniforme de la grasa y de las sustancias añadidas.

La reducción del diámetro de los glóbulos grasos provoca un aumento de la superficie total de los glóbulos grasos ya que la superficie S es inversamente proporcional al diámetro D . Entonces, la siguiente relación se cumple:

$$S_1 / S_2 = D_1 / D_2$$

donde, S_1 = Superficie aumentada; S_2 = Superficie inicial; D_1 = Diámetro inicial; D_2 = Diámetro Reducido

Al incrementarse unas 1000 veces el número de glóbulos grasos, se incrementa en 8-10 veces la superficie total. Este aumento de la superficie impide la formación de la nata debido a que se igualan las fuerzas de gravedad y de empuje. Las envolturas de los glóbulos grasos, lógicamente, se rompen en el proceso de reducción de tamaño. Sin embargo, la rapidez con que se desarrolla el proceso de homogenización y las elevadas fuerzas de tensión superficial entre las partículas y la fase acuosa hacen que inmediatamente se formen nuevas membranas a partir de los ácidos grasos y proteínas de la leche (Spreer, 1991).

1.4 Cremas de licor

1.4.1 Definición de cremas de licor

Son emulsiones aceite en agua (o/w) que, producidas a escala industrial, contienen: crema, azúcar, alcohol, agua, caseinato de sodio, colorantes y saborizantes (Lynch y col 1997).

El contenido de alcohol que presentan estas emulsiones varía según la estabilidad de la materia prima empleada, siendo aproximadamente del 17 - 24% (v/v). Sin embargo, muy pocas cremas de licor cumplen estas restricciones principalmente por procesos de elaboración en su mayoría artesanal, que no soportan estas concentraciones (Banks y col 1985).

1.4.2 Importancia comercial de las cremas de licor

En los últimos años el mercado mundial de cremas de licor, ha tenido un incremento significativo, para 1985 representó alrededor de 17 millones de litros exportados de Islas Británicas a E.U.A y Canadá (Dickinson y col 1989).

México tiene una preferencia de consumo del alrededor del 10% en bebidas de baja graduación como son licores de frutas y cremas de licor. En otros productos con graduación alcohólica mayor, presenta aceptación de consumo 34% en tequila, 27 % en brandy y 22 % en ron, cabe señalar que las cremas de licor pueden ser elaboradas con estos productos por lo que representa una extensión de línea adicional de cada producto así como alternativas de ingreso.

Para 1999 el volumen de exportación de crema de licor elaboradas con Tequila fue de 13 millones de litros (INEGI 2000).

1.4.3 Problemática industrial de las cremas de licor

Debido a las altas concentraciones de etanol requeridas en cremas de licor, principalmente aquellas destinadas para la exportación, existen muchos problemas de estabilidad (ej. formación de grumos y gelatinización) en este tipo de productos, en particular en aquellos que se formulan con leche desnatada.

Una de las alternativas a esta problemática es el remplazar la leche desnatada por caseinatos de calcio y/o sodio, que además de ser funcionales, aportan características organolépticas y de cuerpo al producto resultante (Lynch y col 1997).

Los principales 'defectos' o inestabilidades que presentan las emulsiones alcohólicas son: formación de tapones en el cuello de la botella cuya composición es grasa y proteína. Este fenómeno llega a ser irreversible y su causa ha sido atribuida principalmente a deficiencias en la homogenización. Adicionalmente, es común la gelación del producto que va acompañada de sinéresis, lo que se observa como precipitado en el fondo de la botella.

Dependiendo del tiempo de almacenamiento y del grado de gelación, este defecto puede ser reversible y basta con agitar la botella por unos momentos para lograr la re-incorporación de este material en el cuerpo de la emulsión (Dickinson y col 1989). Finalmente, las condiciones de almacenamiento son determinantes en la estabilidad, ya que se ha visto que ésta se reduce significativamente a temperaturas superiores de 45°C.

1.4.3 Herramientas útiles en el estudio de emulsiones de cremas de licor

Determinaciones reológicas sobre la emulsión

La determinación de la viscosidad sobre la emulsión, es un indicador de la estabilidad o inestabilidad de la misma y puede tener (dependiendo de los componentes presentes) más de una interpretación como, Dickinson (2003) lo expone al comparar dos casos de emulsiones que presentaron alta viscosidad:

Caso 1) Emulsión con Tween 20 (emulsificante) y un polisacárido aniónico.- La emulsión presentó una gran estabilidad al cremado. En este caso la alta viscosidad medida sobre la emulsión es mas bien un reflejo de la alta viscosidad de la fase acuosa (Ley de Stokes)

Caso 2) Emulsión con proteína y pectina de alto metoxilo.- En esta emulsión donde coagulación es evidente, Dickinson interpreta una alta viscosidad como el resultado de una significativa atracción entre la proteína y el

hidrocoloide en estudio.

1.5 Reología

La reología o ciencia de la deformación de la materia abarca diversos aspectos, se ocupa preferentemente de la deformación de los cuerpos aparentemente coherentes, pero con frecuencia trata también de la fricción entre sólidos, del flujo de polvos, e incluso de la reducción de partículas, o molturación. Es una rama de la física relacionada con la mecánica de la deformación de los cuerpos (Steffe, 1996).

1.5.1 Definición de viscosidad

La viscosidad de un fluido define su resistencia al flujo cuando se somete a la acción de una fuerza o esfuerzo de cizalla, en otras palabras, la viscosidad es una medida de la “resistencia a fluir” (Fenemma, 1994).

El esfuerzo de cizalla (es decir, la fuerza por unidad de área, F/A), responsable de hacer fluir o deformar a un fluido, es directamente proporcional a la velocidad de deformación (es decir, al gradiente de velocidad entre las distintas capas de líquido, dv/dr). Esta relación se expresa mediante:

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dr} \quad (1.2)$$

Dependiendo de las características del coeficiente η , que representa la resistencia al flujo o deformación, los fluidos son clasificados en diferentes grupos: newtonianos, no-newtonianos y plásticos.

1.5.2 Fluidos newtonianos

La constante de proporcionalidad en la ecuación (1.2), η , se denomina coeficiente de viscosidad. Si existe una relación lineal entre el esfuerzo de cizalla y el gradiente de viscosidad, los fluidos se denominan fluidos newtonianos (Geankoplis, 1982). Para este grupo de fluidos, la viscosidad es constante e

independiente de la velocidad de cizalla y solo dependerá de las condiciones físico-químicas a las que está expuesto el material (ej., pH, fuerza iónica y temperatura).

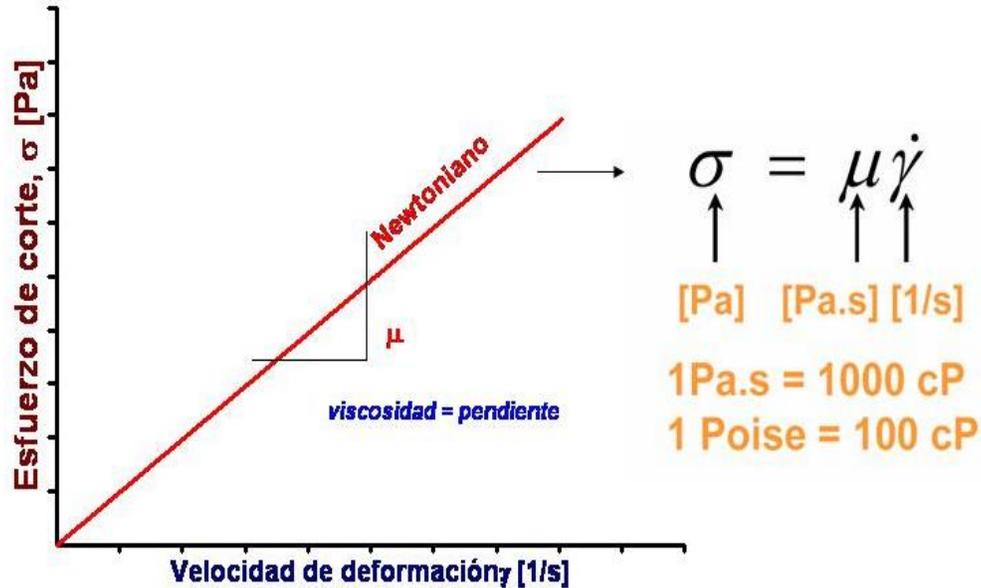


Figura 1.3 Diagrama de flujo newtoniano (Steffe, 1992).

El comportamiento al flujo de muchos materiales o fluidos depende en gran medida de la naturaleza del material.

Los materiales poliméricos, de elevado peso molecular suelen mostrar viscosidades muy elevadas inclusive a concentraciones muy bajas. Para dispersiones conteniendo proteínas, que son polímeros, la viscosidad es altamente dependiente del tipo y concentración de proteína, así como de configuración que estos polímeros tengan en la dispersión.

1.5.3 Fluidos no-newtonianos

La mayor parte de las dispersiones macromoleculares, incluyendo las disoluciones proteicas, no ofrecen un comportamiento Newtoniano, especialmente a concentraciones elevadas. En estos sistemas, el coeficiente de viscosidad disminuye conforme aumenta la velocidad de deformación, en otras palabras, no

es una constante. A este comportamiento se le denomina pseudoplástico o reodiluyente y se representa típicamente por la ecuación (1.3).

$$\frac{F}{A} = k \left(\frac{dv}{dr} \right)^n \quad (1.3)$$

donde, k es el coeficiente o índice de consistencia y n , un exponente conocido como índice de comportamiento al flujo. Dependiendo del valor de n , los fluidos no-Newtonianos se clasifican de acuerdo a la Figura 1.4

El comportamiento pseudoplástico de las disoluciones de proteína (Figura 1.4), se debe a la tendencia de estas moléculas a orientarse con su eje mayor en la dirección del flujo.

El coeficiente de viscosidad de la mayor parte de las disoluciones proteicas guarda una relación exponencial con la concentración, debido a las interacciones proteína-proteína y a las interacciones entre las esferas de hidratación de las moléculas proteicas.

La viscosidad de las proteínas es la manifestación de complejas interacciones entre diversas variables, entre las que cabe citar el tamaño, la forma, las interacciones proteína-disolvente, el volumen hidrodinámico y la flexibilidad molecular en estado hidratado.

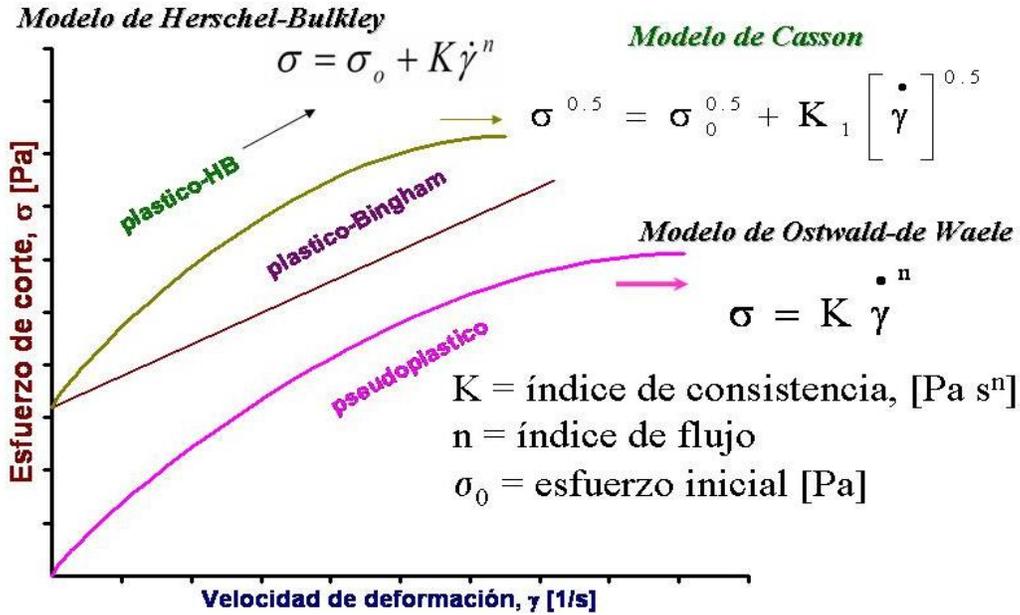


Figura 1.4 Diagrama de flujo típico de fluidos independientes del tiempo (Steffe, 1992).

1.5.4 Reología de emulsiones

Las emulsiones alimenticias exhiben un comportamiento reológico muy amplio. El comportamiento reológico de una emulsión en particular, depende en gran medida del tipo y concentración de los ingredientes que contiene, así como de las condiciones de preparación (tecnología y variables de proceso) y de almacenamiento. El conocimiento de la relación entre las propiedades reológicas de la emulsión y su composición y estructura es fundamental para un mejor entendimiento de la estabilidad y funcionalidad de este tipo de productos. En los siguientes párrafos se describen los principios generales que permiten caracterizar la reología de emulsiones.

La reología de emulsiones depende de las siguientes propiedades físicas (Brito, 2000):

- ❖ Propiedades reológicas de la fase continua

-
-
- ❖ Propiedades reológicas y concentración de la fase dispersa
 - ❖ Distribución de tamaños de partículas / gotas
 - ❖ Interacciones partículas-partículas
 - ❖ Temperatura

En general, se puede decir que la función viscosidad de emulsiones, η_e está dada por:

$$\eta_e = \eta_c f(\text{otras variables}) \quad (1.4)$$

donde η_c representa la viscosidad de la fase continua y otras variables se refiere a contribuciones no incluidas en η_c . La otra variable que determina en gran medida la reología de emulsiones es el contenido de la fase dispersa, ϕ (Barnes 1994).

Cuando los efectos de interacciones coloidales inter-partículas son despreciables, la reología de emulsiones se describe a través del comportamiento al flujo de suspensiones diluidas de partículas esféricas rígidas (McClements, 1999). Si las propiedades reológicas de la fase continua son Newtonianas, entonces:

- ❖ Para valores de $\phi < 0.5$, las emulsiones se comportan como fluidos newtonianos
- ❖ Para concentraciones de aceite mayores, donde $\phi \approx 0.5 - 0.7$, las emulsiones presentan comportamientos non-Newtonianos
- ❖ Finalmente, para emulsiones concentradas, donde $\phi > 0.7$, el comportamiento reológico es complejo y a menudo, estos productos muestran propiedades elásticas (como de sólidos).

Cuando el fenómeno de floculación es severo, emulsiones diluidas pueden presentar comportamientos no-Newtonianos (Barnes, 1999). Por otro lado, como se mencionó anteriormente, la concentración de la fase dispersa, ϕ es uno de los factores mas importantes en la determinación de las propiedades reológicas de

emulsiones. De manera general, entre mas concentrada la emulsión, mas complejo el comportamiento reológico de la misma, sin considerar interacciones entre partículas o gotas.

Una de las primeras relaciones para describir la viscosidad de emulsiones fue propuesta por Einstein (citado por Barnes y *col* 1999) y esta dada por:

$$\eta_e = \eta_c \left(1 + 2.5\phi \right)$$

La ecuación anterior es aplicable a sistemas muy diluidos ($\phi < 0.02$) donde la fase dispersa se comporta como esferas rígidas (McClements, 1999). Desafortunadamente, la mayoría de las emulsiones de interés comercial presentan concentraciones mayores a 0.02 por lo que la ecuación anterior esta muy limitada. Una de las ecuaciones mas empleadas para describir el comportamiento reológico de emulsiones es la propuesta por Krieger y Dougherty (citado por Barnes y *col* 1994):

$$\eta_e = \eta_c \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-[\eta] \phi_m}$$

donde $[\eta]$ representa la viscosidad intrínseca para esferas rígidas (o el factor 2.5) y ϕ_m es un factor de empalamiento representando el máximo volumen de partículas (o gotas) que una emulsión o dispersión puede contener sin deformarse.

A manera de ejemplo, en la siguiente figura se presenta el efecto de la concentración de la fase dispersa en la viscosidad, como predicción de la ecuación de Krieger y Dougherty:

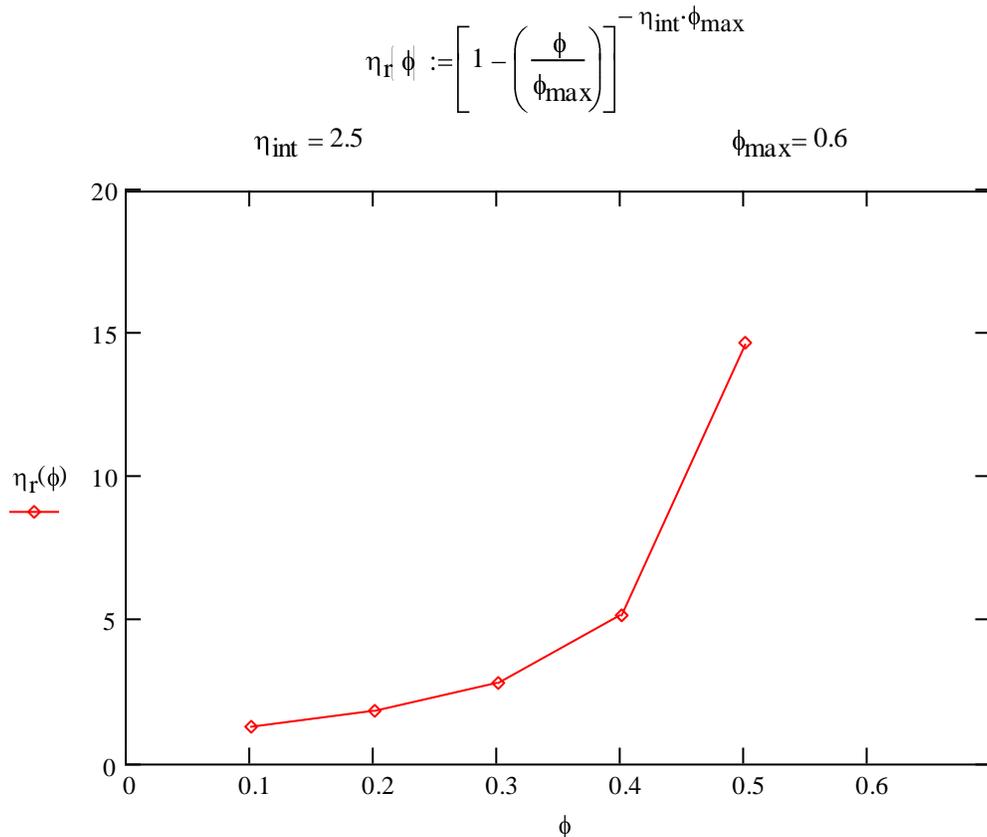


Figura 1.5 Efecto de la concentración de la fase dispersa en la viscosidad de una emulsión, de acuerdo a la ecuación de Krieger y Dougherty (Brito, 2000).

La forma de las partículas (o gotas) también tiene un efecto en la reología de dispersiones o emulsiones. Desafortunadamente, pocos datos sobre este efecto se encuentran disponibles en la literatura. Sin embargo, el lector puede consultar el excelente trabajo, pionero en esta área, publicado por Wolf y *col* (2001).

Finalmente, es importante subrayar que aun hay mucho por hacer con respecto al conocimiento de las propiedades reológicas de emulsiones y dispersiones.

Para el caso específico de licores de crema, no existen reportes sobre las propiedades reológicas. Si bien es claro que la estabilidad de la emulsión es dependiente de la viscosidad, en consecuencia es importante su determinación.

1.6 Determinación de tamaño de partícula

1.6.1 Difracción de rayo LASER

La difracción de rayo LASER consiste en: transmisor LASER, receptor y ordenador. La técnica se basa en la cuantificación de la luz difractada sobre una partícula que pasa a través de un área específica, la medición de la luz difractada es medida mediante fotodiodos que se encuentran en una cámara receptora. Posteriormente se utiliza un programa que mediante modelos empíricos convierte la intensidad de la luz, en una curva de distribución de partículas.

El rango de medición de esta técnica es de 1.2 a 1800 μm ; sin embargo algunos fabricantes han incrementado el rango de medición a 3000 μm .

La limitación de esta técnica consiste en conocer la densidad de dispersión de la muestra, ya que si está es muy alta no es posible realizar la medición.

La función matemática Rosin-Rammler (ecuación 1.9) es utilizada para determinar el diámetro medio de partícula, con los parámetros obtenidos durante la medición.

$$F(D) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{D}{\bar{X}} \right)^N \right] \quad (1.9)$$

El análisis ASTM estándar E799-92 (ecuación 1.10), se emplea para determinar el diámetro, distribución y características de la partícula; es conveniente usar esta ecuación en analizadores clasificados como sencillos PMS y PDPA.

$$d_{pq} \langle \phi^{-q} \rangle = \left[\frac{\sum N_i d_i^p}{\sum N_i d_i^q} \right] \quad (1.10)$$

En la Fig. 1.6 se pueden observar las partes que conforman el Malvern Masterziser para la determinación de Tamaño de partícula en las emulsiones, (Allen T. 1992).

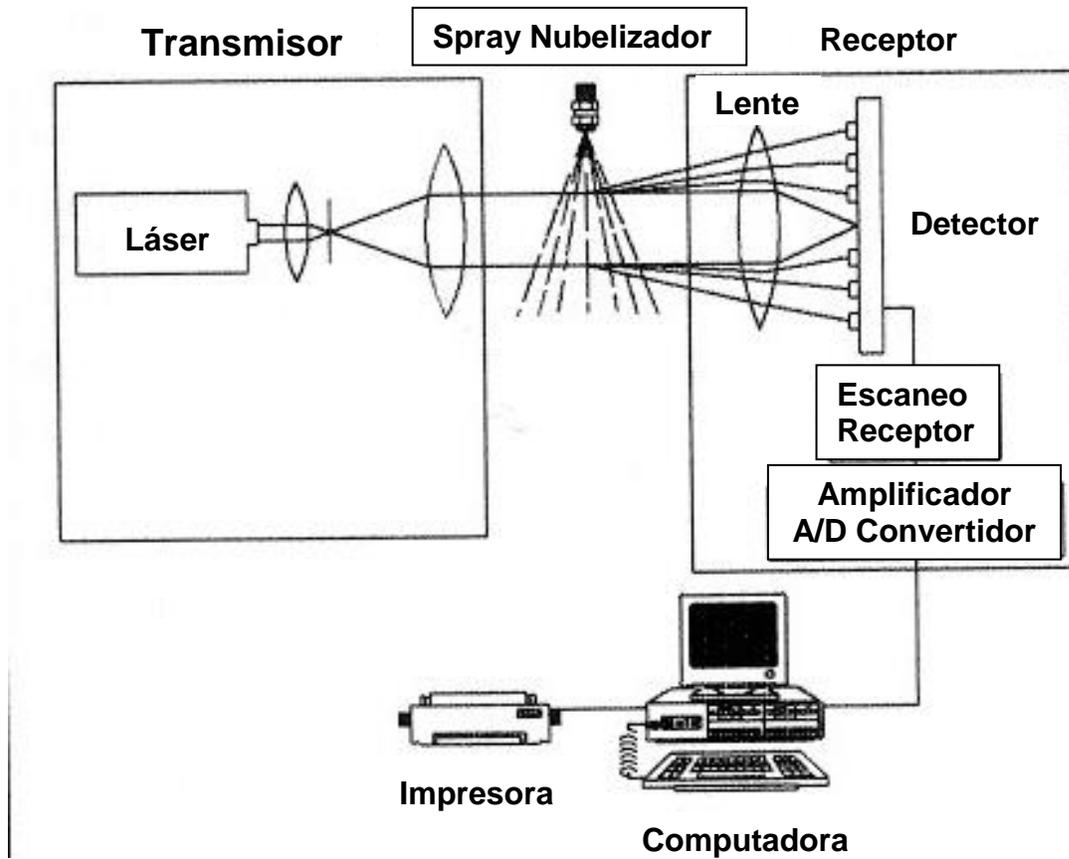


Figura 1.6 Diagrama de Analizador de Partículas Malvern Mastersizer 2000s

HIPÓTESIS

La estabilidad de una emulsión alcohólicas depende de la concentración total de iones presente. Para emulsiones formuladas con los mismos ingredientes, la estabilidad y/o inestabilidad de estas dependerá de la concentración de iones presentes en los caseinatos de calcio empleados como emulsificantes y sustitutos de la leche.

OBJETIVOS

Objetivo General:

- Caracterizar diferentes lotes de caseinatos de calcio en relación con su funcionalidad en emulsiones alcohólicas y determinar la estabilidad que presentan en formulaciones tipo cremas de licor.

Objetivos Particulares:

- Determinar las propiedades reológicas de las emulsiones resultantes de caseinato de calcio como parámetros de estabilidad de las mismas.
- Evaluar la estabilidad de las emulsiones resultantes mediante pruebas de vida de anaquel en el producto final.

CAPITULO 2. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para la elaboración de las emulsiones y el desarrollo de la tesis se empleo lo siguiente.

2.1 Materiales

- Caseinato de Calcio – (Globe Chemicals) - Lotes (102, 103, 106) con diferentes concentraciones de calcio.
- Azúcar refinada
- Grasa butírica (Helm de Mexico, SA)
- Alcohol etílico comercial - 80 % v/v
- Monoestereato de glicerol (Kerry, USA)

2.1.1 Reactivos o químicos empleados

- Alcohol Etilico Absoluto G.R 99.9%.
- Citrato trisódico G.R.
- Alcohol isopropilico G.R .

2.2 Métodos

La Figura 2.1 muestra la estrategia experimental utilizada en este trabajo.

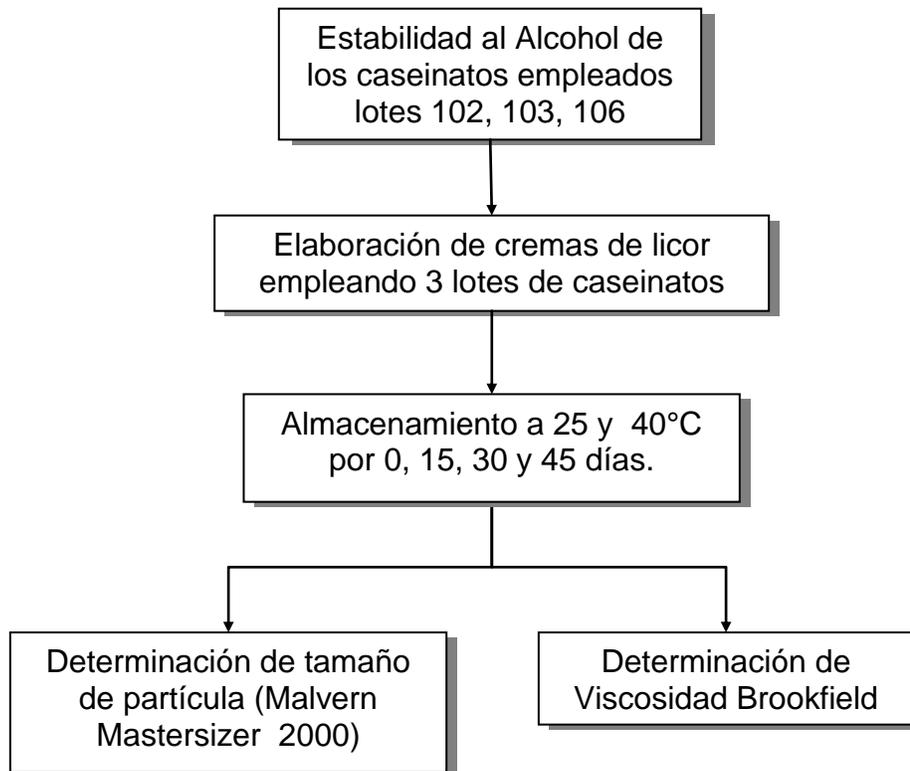


Figura 2.1 Estrategia general de la investigación

2.2.1 Determinación de estabilidad al Alcohol

Se determinó la estabilidad de los caseinatos al alcohol, en cada uno de los lotes de caseinato empleados, mediante la adición de etanol al 99.9 % (GR) a una solución preparada al 4 % de proteína, con agitación constante, determinando el cambio de pH en cada adición hasta observar una formación de grumos.

2.2.2 Elaboración de las Cremas de licor

Se elaboraron las cremas de licor con 3 lotes diferentes de caseinatos comerciales (102, 103 y 106) para lo cual se empleo la formulación de la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Formulación de crema de licor (basada en Lynch y col 1997).

| Materiales | % (P/P) |
|---------------------------|---------|
| Agua | 43.5 |
| Citrato trisódico | 0.16 |
| Grasa butírica | 15.5 |
| Monoestereato de glicerol | 0.34 |
| Caseinato de Calcio | 3.08 |
| Azúcar refinada | 19 |
| Alcohol (80 % v/v) | 16.9 |
| Total | 100.00 |

Las condiciones empleadas para la elaboración de las emulsiones fueron:

- Pre-mezclado de los materiales. Estos fueron incorporados a la mezcla en dos etapas (ver Tabla 2.2), empleando un Rotor estator (RS) con agitador de propela, a 2000 RPM, por 20 min.

Tabla 2.2 Etapas de Pre-mezclado para elaboración de crema de licor

| Etapa 1, 25°C | Etapa 2, 45 °C |
|---------------------------|------------------------------------|
| Agua (34.8 ml) | Agua (8.7 ml) |
| Citrato trisódico | Azúcar refinada |
| Grasa butírica | Alcohol Espiritu Neutro (80 % v/v) |
| Monoestereato de glicerol | |
| Caseinato de Calcio | |

-
-
- b) Homogenizado. Esta operación se realizó en un homogenizador de pistón (GEA-NIRO Mod 2652) a 55 – 60 ° C, con una presión de 250 bar.
 - c) Pasteurizado. El producto homogeneizado fue envasado en botellas de vidrio y sometido a una temperatura de 70°C por 20 min y posteriormente se le dio un proceso de enfriamiento con agua a 15 °C

2.2.3 Determinación de Viscosidad

Se estimó la viscosidad a la cizalla en un viscosímetro Brookfield (Mod. RVT) con la aguja numero 5. Esta determinación se realizó para cada lote de crema de licor a las diferentes temperatura de almacenamiento, 25 y 40 °C, así como a los diferentes tiempos de almacenamiento: 0, 15, 30 y 45 días. Los análisis fueron realizados por triplicado para la confirmación de resultados. Con la finalidad de definir claramente la tendencia de los puntos se aplico una conversión de los datos obtenidos en el Brookfield para se expresados como deformación vs viscosidad, esto mediante algoritmo codificado en el programa MathCad que se muestra en el ANEXO III.



Figura 2.2 Viscosímetro Brookfield

2.2.4 Determinación de tamaño de partícula

La determinación de tamaño de partícula se realizó mediante un analizador de partículas Malvern Mastersizer 2000s (Fig. 2.2) por difracción de rayo LASER utilizando las siguientes condiciones: índice de refracción (RI) emulsión: 1.395, RI agua: 1.330).



Figura 2.3 Malvern Mastersizer 2000s

La determinación se realizó para cada lote de crema de licor a las temperaturas de almacenamiento de 25 y 40°C a los diferentes tiempos: 0, 15, 30 y 45 días.

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estabilidad al alcohol de Caseinatos

A continuación se presentan los resultados de estabilidad al etanol de los diferentes lotes de caseinato de calcio estudiados al 4% de proteína. En la Figura 3.1 se resumen los datos de concentración de etanol en % (v/v) vs pH.

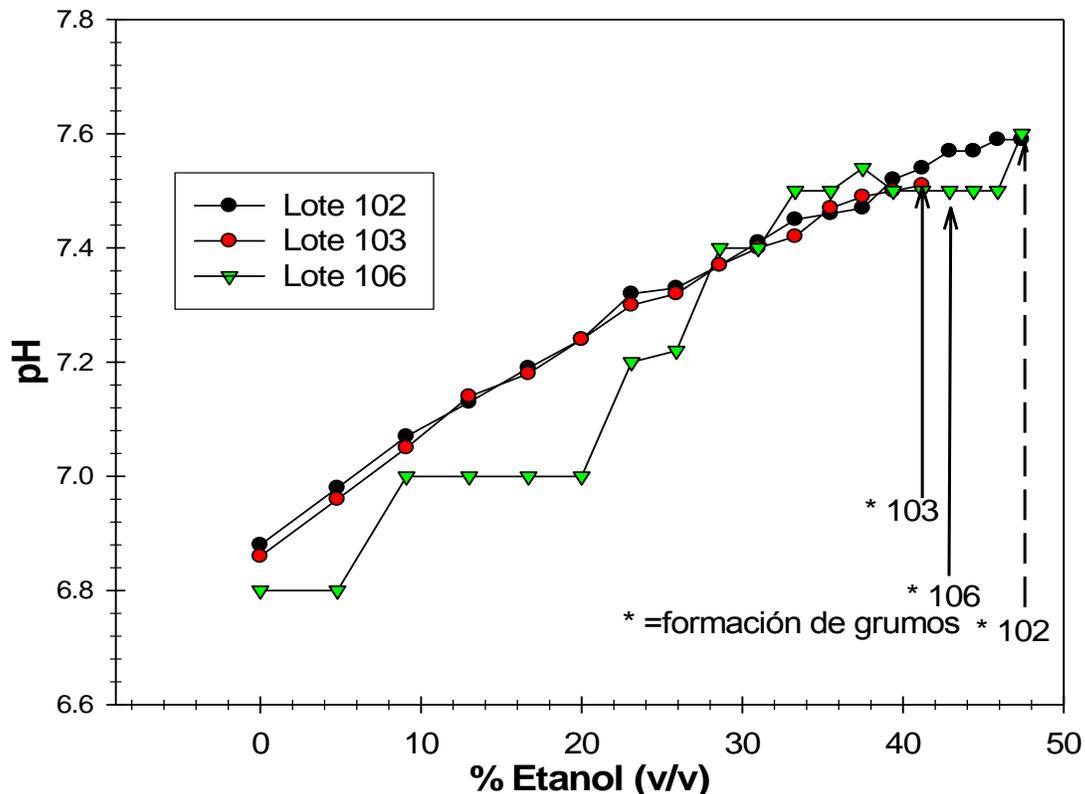


Figura 3.1 Comportamiento de los caseinatos empleados en las emulsiones con respecto a la adición de etanol.

3.1.1 Discusión de resultados de estabilidad al alcohol de caseinatos

La Figura 3.1 muestra que el lote de caseinato 103 presenta poca estabilidad a la presencia de etanol ya que se observó la formación de grumos al 41 % v/v de etanol. Por otro lado, el caseinato 102 presentó una mayor estabilidad a la presencia de etanol (47.5 % v/v); además se observó que tolera un mayor pH y mayor cantidad de etanol (lote 102 pH = 7.59); lo cual sugiere que habría una mayor estabilidad en las cremas de licor formadas con el lote de caseinato 102.

La formación de grumos durante la adición de etanol, se debe principalmente por una reducción en la constante dieléctrica, teniendo como resultado la formación de complejos de fosfocaseinato de calcio y la reducción de la tensión interfacial (Dickinson y *col* 1997). Esta formación de grumos está controlada en gran medida por la presencia de Ca^{++} de manera que las dispersiones de caseinatos tienen mayor estabilidad al disminuir la concentración de estos iones (Dickinson y Matt, 1998).

Los resultados anteriores pueden ser explicados si se considera que el pH y la concentración de iones divalentes inducen cambios estructurales en la proteína, lo que a su vez origina el fenómeno de agregación. El pH modifica la carga superficial (negativa en el caso de los caseinatos) encargada de mantener la estabilidad electrostática de la dispersión (Srinivasan y *col* 2001). Por otro lado, los iones divalentes como el calcio se unen a los aminoácidos con carga presentes en la superficie de la proteína, disminuyendo la carga aniónica y modificando la estructura de la misma.

El resultado final es una pérdida o modificación de la funcionalidad en función del pH y la fuerza iónica. Esta pérdida de funcionalidad se manifiesta a través del fenómeno de agregación. El hecho de que el etanol presente en la fase acuosa es un solvente de baja polaridad para la proteína ciertamente contribuye también a la delicada estabilidad de estas emulsiones (Dickinson y *col* 1989).

3.2 Viscosidad de cremas de licor

En las graficas 3.2, 3.3 y 3.4 se presenta la viscosidad de las cremas de licor a temperaturas de 25 y 40 °C, como función del tiempo de almacenamiento de 0, 15, 30 y 45 días para los diferentes lotes de caseinatos empleados. Por otra lado los resultados mostraron un comportamiento del tipo newtoniano $n=1$, por lo que el índice de consistencia (k) es igual a la viscosidad (según ecuación 1.3). Los resultados se muestran también en función del índice de consistencia (ver Anexo I).

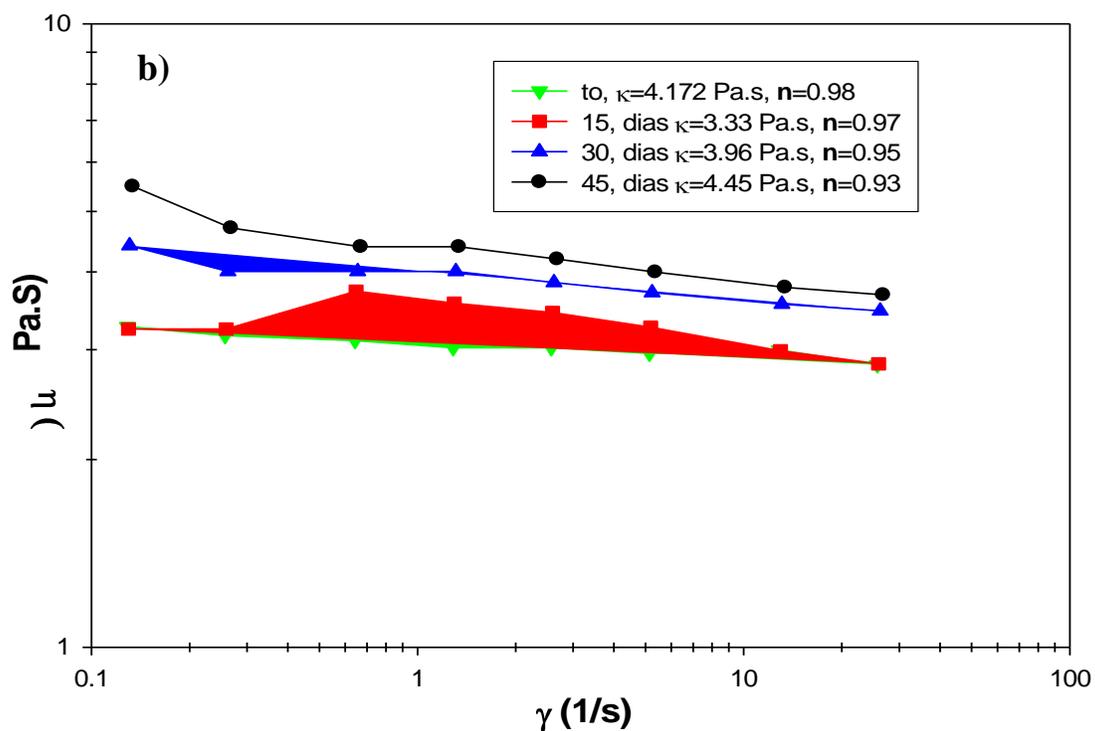
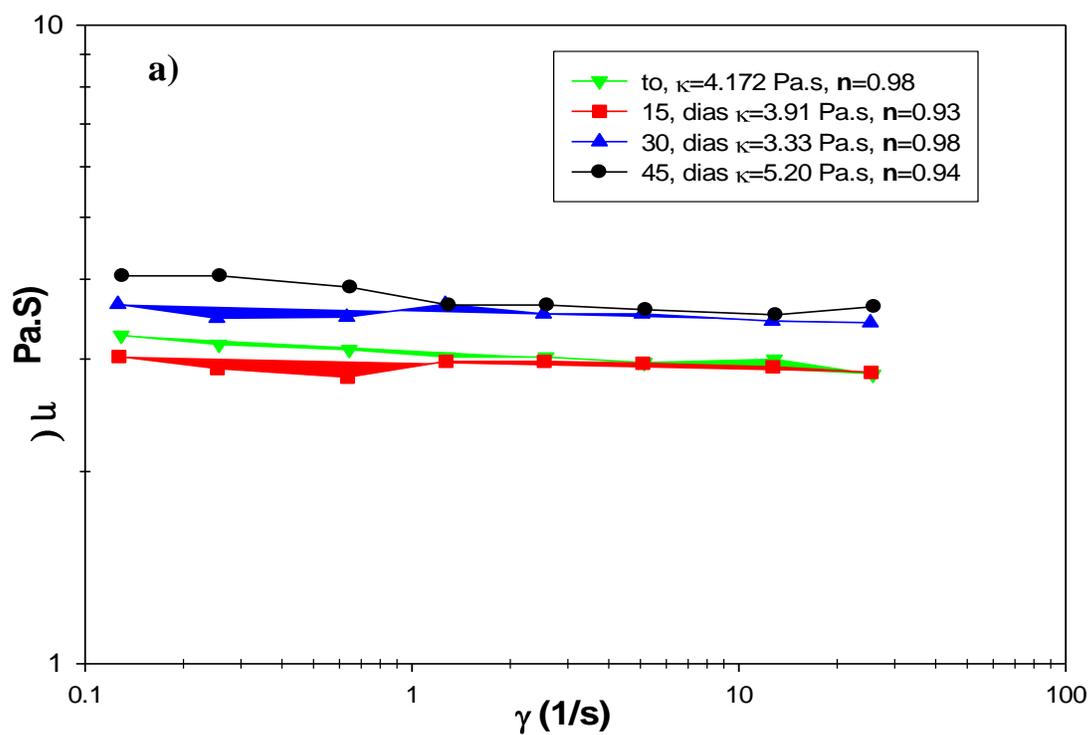


Figura 3.2 Curvas de viscosidad de emulsión lote 102 con respecto al tiempo de almacenamiento, a) 25°C y b) 40°C.

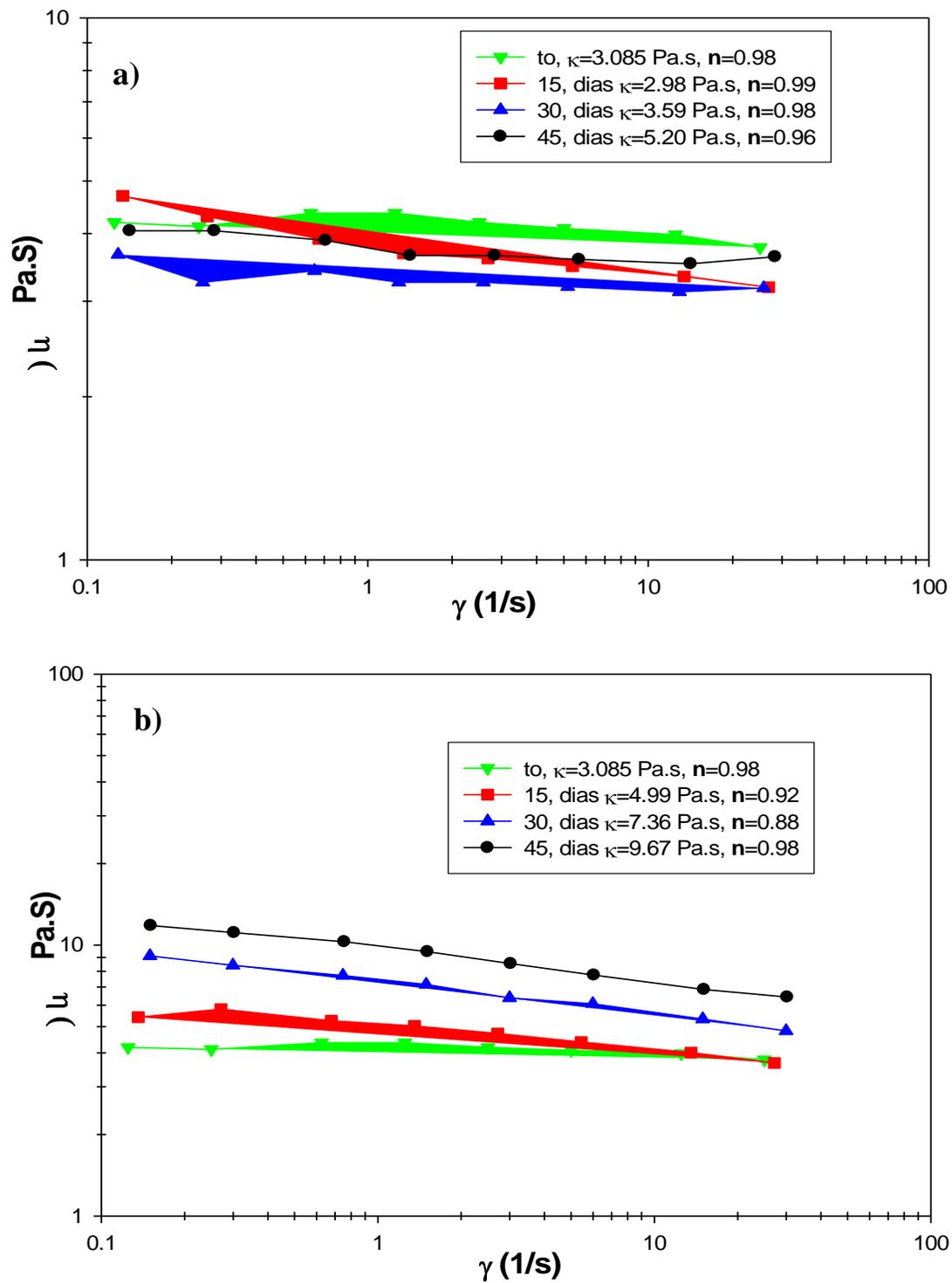


Figura 3.3 Curvas de viscosidad de emulsión lote 103 con respecto al tiempo de almacenamiento, a) 25°C y b) 40°C.

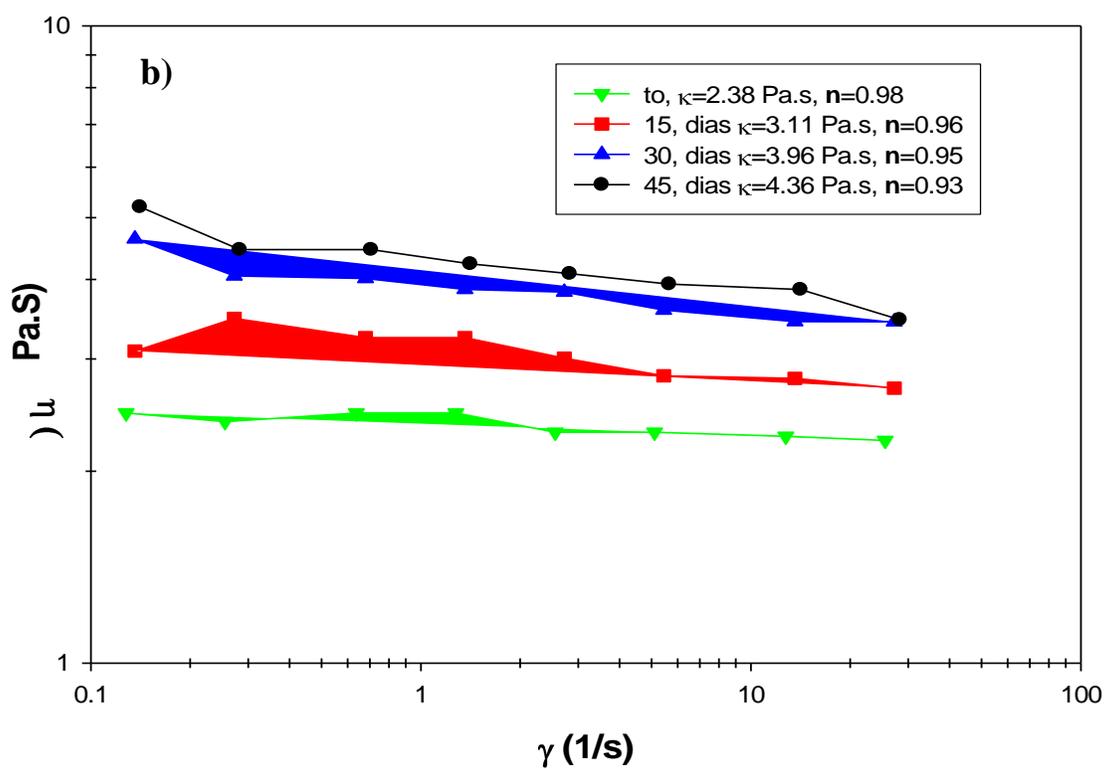
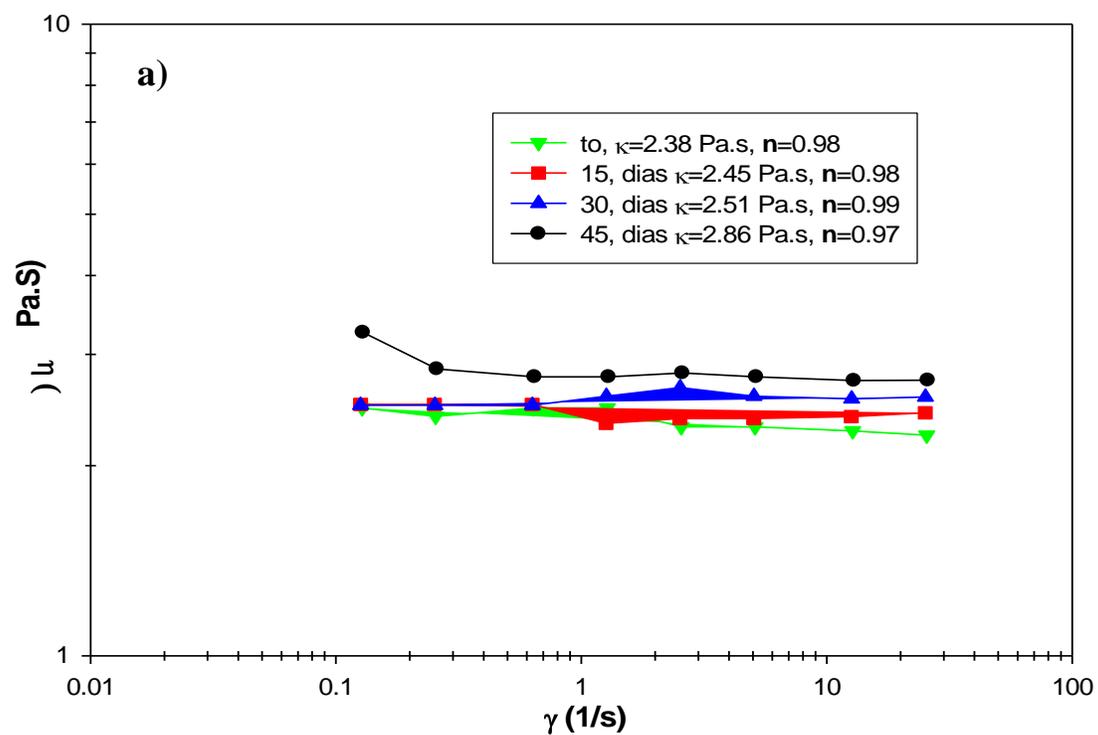


Figura 3.4 Curvas de viscosidad de emulsión lote 106 con respecto al tiempo de almacenamiento, a) 25°C y b) 40°C.

3.2.1 Discusión de resultados de viscosidad de cremas de licor

Los lotes 102,103 y 106 de caseinatos mostraron un incremento en la viscosidad con respecto al tiempo de almacenamiento y a la temperatura de almacenamiento principalmente a 40°C (ver Figuras 3.2 , 3.3 y 3.4). Este comportamiento es similar al reportado por Lynch *y col* (1997) y Muir *y col* (1997) en curvas de viscosidad de cremas de licor.

Los resultados anteriores pueden ser explicados tomando en cuenta que al aumentar la temperatura, la energía cinética de las moléculas superficiales sobrepasa las fuerzas de atracción, y las fuerzas de cohesión entre estas moléculas se aproximan a cero (esta temperatura es conocida como temperatura crítica). En estas condiciones, desaparece la tensión superficial y la estabilidad de la emulsión disminuye notablemente. La estabilidad de una emulsión con respecto a la temperatura es de gran importancia práctica, ya que algunas emulsiones alimentarias son almacenadas durante largos periodos de tiempo en los cuales pueden estar expuestas a temperaturas extremadamente altas o bajas. Al aumentar la temperatura, aumenta la energía cinética y la probabilidad de floculación se incrementa (Choi,1986).

En la Fig. 3.2 observamos que el lote de caseinato 102, presenta una ligera tendencia a incrementar su viscosidad por arriba de la que tiene el caseinato 103 y 106. Por otro lado este lote tolera mayor concentración de etanol como se mostró en la figura 3.1, lo anterior sugiere que el lote 102 presentara una mayor estabilidad a fenómenos de segregación o des estabilización por la presencia de etanol.

Lo anterior puede ser explicado a través de la ecuación de Stokes, donde se establece que a mayor viscosidad se obtiene mayor estabilidad. Esto ultimo debido a que cuando la cantidad de energía libre positiva existente en la interfase de los líquidos es alta, las emulsiones se vuelven termodinámicamente inestables, por lo que se hace presente la formación de cremado; es decir, si la viscosidad de

la fase discontinua aumenta, la velocidad de sedimentación disminuye produciendo una mayor estabilidad.

Con respecto al lote 102 y 106 se observa que presentaron menor viscosidad con respecto al tiempo a 40 °C (Fig. 3.2 , b), por lo tanto se espera que tengan una mayor estabilidad de la emulsión formada y por lo tanto no precipite, lo cual repercute en la elaboración y almacenamiento de emulsiones alcohólicas; un aumento de viscosidad en la fase continua hace que se bloquee la movilidad de las gotas, por lo que el incremento de este parámetro retarda la separación de fases hasta cierto punto puesto que un aumento desmedido de la viscosidad y tamaño de gota mayor produce formación grumos.

3.3 Tamaño medio y área superficial de partícula de las cremas de licor

Para fines de este trabajo se presentan a continuación los datos de tamaño medio de partícula de las cremas de licor en función del tiempo de almacenamiento a 25 y 40° C, con el objetivo de llevar a cabo una comparación entre lotes.

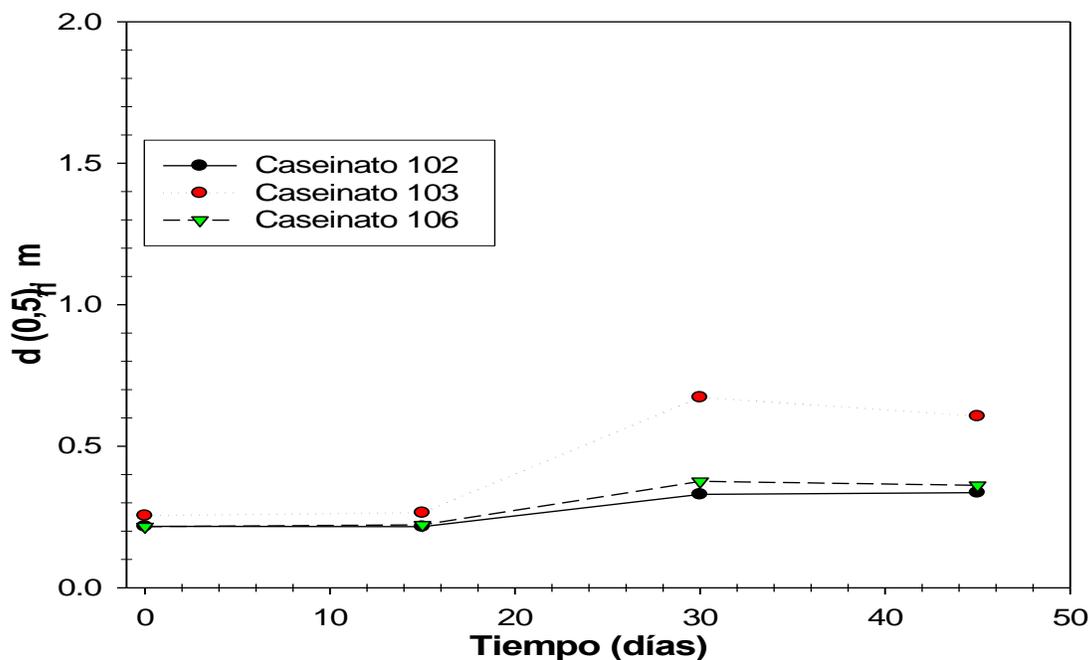


Figura 3.5 Tamaño medio de partícula de cremas de licor a temperatura de 25 °C por 45 días.

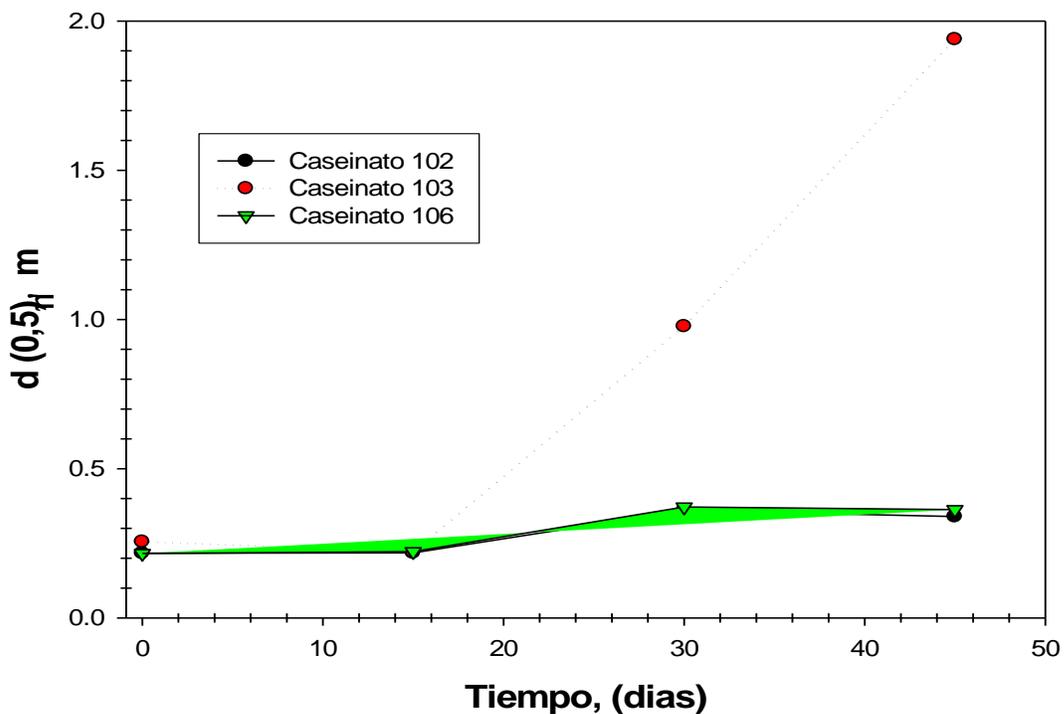


Figura 3.6 Tamaño medio de partícula de las cremas de licor a temperatura de 40 °C por 45 días.

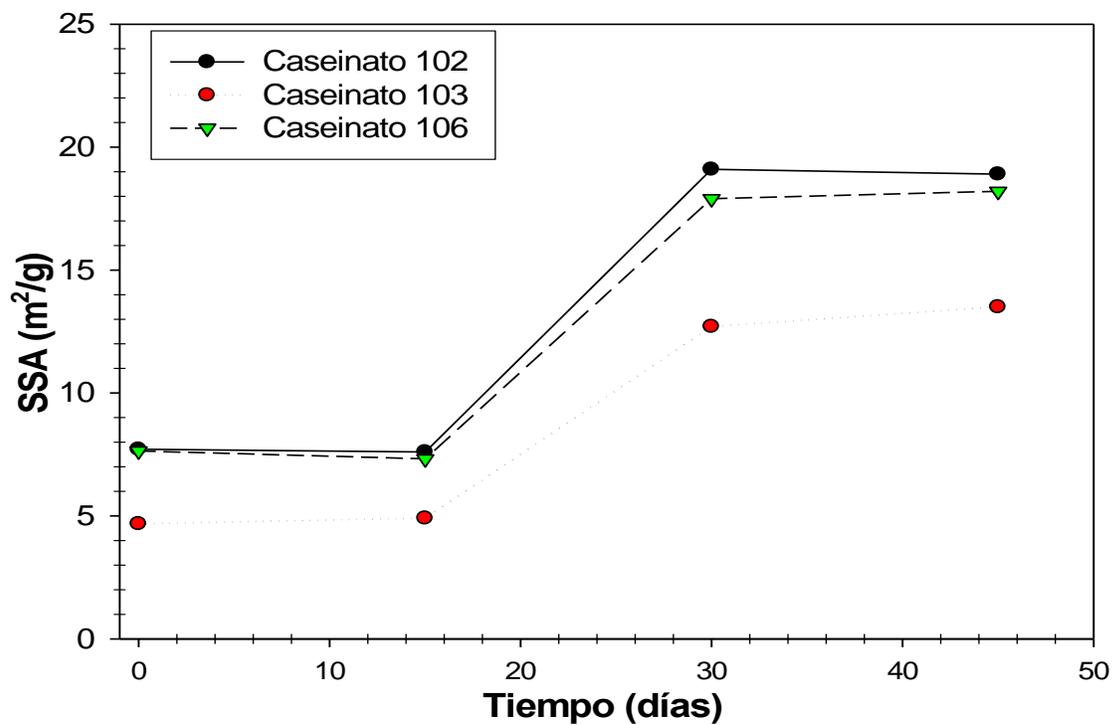


Figura 3.7 Área superficial específica(SSA m^2/g) de partícula de la emulsión alcohólica a temperatura de 25°C por 45 días

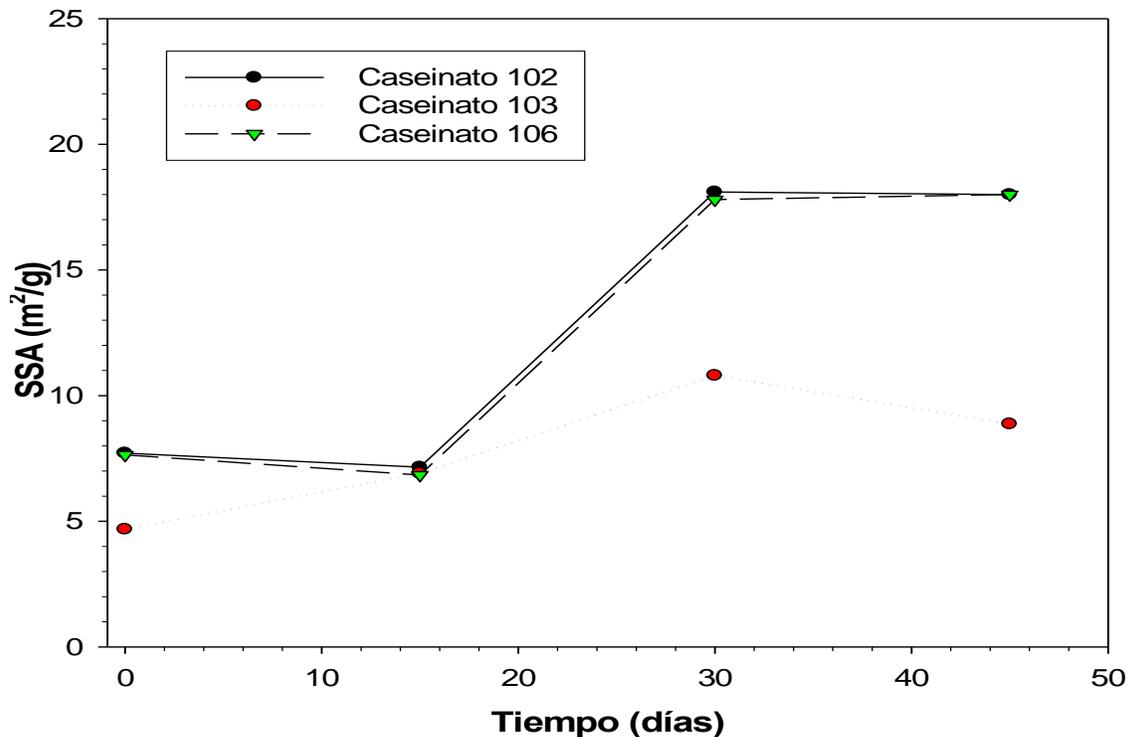


Figura 3.8 Área superficial específica SSA m²/g de partícula de la emulsión alcohólica a temperatura de 40°C por 45 días.

3.3.1 *Discusión de resultados de Tamaño medio y área superficial de partícula de las cremas de licor*

La Fig. 3.5 presenta un incremento del tamaño de partícula, $d(0,5)$ respecto al tiempo de almacenamiento. Esto puede ser el resultado de fenómenos de agregación inducidos por interacciones entre las proteínas lácteas o caseinatos en este caso, como lo ha reportado Dickinson y Matt (1998), en un sistema muy similar a este.

En la Fig. 3.6 se observó que existe un marcado incremento en el tamaño de partícula $d(0,5)$ para las emulsiones almacenadas a 40°C principalmente en el lote 103. Esta tendencia es similar a la reportada en la literatura (Dickinson y *col* 1998) y se ha explicado a través de modificaciones en la carga superficial, cambios en el pH durante el almacenamiento, altas concentraciones de iones calcio y bajas concentraciones de caseinatos (como emulsificantes), sin embargo,

no se conoce el mecanismo de desestabilización de la emulsión para este sistema.

Los fenómenos de agregación descritos aumentan con la temperatura y el resultado final es una mayor desestabilización de las emulsiones, misma que se manifiesta a través de incrementos en el tamaño de partícula, que producen precipitación en algunos casos y grumos. Hay que recordar que el tamaño de partícula y la relación entre el volumen de la fase dispersa respecto a la fase continua influyen también en la estabilidad y propiedades ópticas de las emulsiones, ya que a medida que el tamaño de partícula de las gotas dispersas es mas pequeño, mas estable será el sistema y visualmente la emulsión es mas translúcida (Wong, 1995).

Finalmente, la Figura 3.7 muestra que tanto el caseinato 102 y 106 durante el tiempo de almacenamiento tuvieron una mayor área superficial de contacto, diferencia del caseinato 103 donde es menor el área de contacto que tiene. Por otro lado la Figura 3.8 muestra esta tendencia pero a 40°C , donde el caseinato 103 después de 45 días presento una disminución del área superficial específica , por lo que la estabilidad de la emulsión disminuye por la posible formación de grumos.

La evolución de distribución de tamaño de gota, con respecto al tiempo y temperatura, de las emulsiones se muestra en el Anexo II.

3.4 Iones presentes en los caseinatos de calcio (Calcio y Sodio)

En un intento por explicar de manera más completa los fenómenos de agregación observados a través de los resultados de tamaño de partícula, la concentración de iones calcio y sodio presentes en los caseinatos fue analizada por el proveedor por espectrofotometría de absorción atómica (A.O.A.C, 1990), los resultados se presentan en la Tabla 3.1 y se discuten a continuación.

Tabla 3.1 Contenido de iones metálicos en los lotes (102, 103 y 106)

| Lote Caseinato | de Ca ⁺⁺ (ppm) | Na ⁺ (ppm) |
|-------------------|------------------------------|-----------------------|
| 102 | 0.521 | 9.42 |
| 103 | 0.505 | 14.14 |
| 106 | 0.479 | 12.85 |

3.4.1 Discusión de resultados en los caseinatos de calcio

El contenido de Ca⁺⁺ es mayor en el caso del Lote 102, comparado con el resto de las muestras. Para este caseinato, el incremento de la viscosidad con respecto a la temperatura y tiempo de almacenamiento fue proporcional (ver Figura 3.3). sin presentar un incremento desmedido, comparado con el caseinato 103, Adicionalmente, en las Figuras 3.6 y 3.7 se observó una mayor área superficial para las emulsiones producidas, bajo las mismas condiciones de proceso, con este caseinato (102) en comparación con las producidas con los demás caseinatos (103 y 106) estudiados en este trabajo sobre todo a temperatura de 40 °C. Por otro lado, se debe subrayar que el contenido de Na⁺ para el Lote 102 es menor y la estabilidad al etanol para este caseinato fue la mayor comparado con el lote 103. Estos resultados sugieren, que existe una correlación entre la estabilidad al etanol y la concentración de Na⁺. A menor cantidad de Na⁺, mayor estabilidad de la emulsión en presencia de etanol. Este comportamiento se presenta de manera similar en lo descrito por (O’Kennedy W y col/ 2001). En el caso de este trabajo, las dispersiones de caseinatos con menor Na⁺ presentó mayor estabilidad de emulsión al igual que el lote 106.

Por otro lado, en la Tabla 3.1 se muestra que el Lote de caseinato 103, presenta una mayor concentración de iones Na⁺ comparada con los otros lotes de caseinato, lo que hace que las dispersiones preparadas con este caseinato fueran las de mayor fuerza iónica. Al comparar la curva de estabilidad de caseinatos al alcohol (Figura 3.1) y los resultados de reología se observa que el lote 103 es menos estable.

CAPITULO 4. CONCLUSIONES

- La viscosidad de las emulsiones preparadas con los Lotes 102,103 y 106 se incrementan con respecto al tiempo de almacenamiento (0-45 días),y la temperatura de almacenamiento (25 y 40°C), presentando un mayor incremento en el caso del lote 103.
- En el caso del índice de comportamiento al flujo (n), los resultados sugieren que estas emulsiones presentan comportamientos de tipo newtoniano ($n = 1$).
- En el caso del índice de consistencia es igual a la viscosidad dado que presenta comportamiento newtoniano.
- Los lotes 102 y 106 pueden ser usados en condiciones de proceso similares ya que presentan un mejor estabilidad de la emulsión comparada con la estabilidad del 103 en este estudio.
- El lote 102 de caseinato, presentó una mayor estabilidad (no se observan grumos) hasta concentraciones del 47.4 % (v/v) de etanol, esto probablemente a su a baja concentración de Na^+ .
- Existen variaciones en el contenido de minerales de los caseinatos de calcio, entre lotes del mismo proveedor. Estas diferencias pueden tener fatales consecuencias en la estabilidad de las emulsiones formuladas con estos ingredientes, sobre todo los que tienen mayor cantidad de Na^+ .

CAPITULO 5. RECOMENDACIONES

Con el objetivo fomentar el alcance de este proyecto y de otras áreas como es el desarrollo de nuevos producto, en el futuro sería interesante evaluar de manera sensorial la formulación considerada en este estudio como “estable” y la aplicaciones de saborizantes y/o colorantes y tener un producto con mayor alcance en el mercado.

Algunos de los factores importantes que condicionan la estabilidad de las cremas de licor, que se observó en este estudio, es el origen y características funcionales de los caseinatos empleados; por lo que resulta de interés el estudio más a fondo de la composición y factores que afectan tanto la estructura y comportamiento de los caseinatos en presencia por ejemplo iones metálicos, % de etanol o pH, y que de alguna forma simulen las condiciones en la que está sometido en la cremas de licor.

En este estudio se presentan datos de estabilidad de cremas de licor en diferentes condiciones, con el objetivo de maximizar los cambios que suceden con respecto al tiempo y la temperatura; pero también resulta de interés el evaluar los cambios de las emulsiones a temperaturas por debajo de los 25°C y por mayor tiempo con la finalidad de establecer parámetros de control y predecir la estabilidad de las cremas de licor en diversas condiciones con los datos ya obtenidos y los que se generen en otros estudios.

BIBLIOGRAFÍA

- ☞ Allen T. (1992) , Particle Size Measurement, Chapman & Hall. 4th Edition, ISBN 04123570.
- ☞ Amiot J. (1991)Ciencia y Tecnología de la leche. Principios y aplicaciones, Acribia, España. pp 25-135.
- ☞ AOAC. 1990. Official Methods of Analysis (16 Th. Eds.). Association of Official Agricultural Chemists. Washington, D. C.
- ☞ Banks W, Muir D. (1981), Extension of the shelf life of cream – based liqueurs at high ambient temperatures. Food Technology 16: 587-595.
- ☞ Banks W, Muir D. (1985), Effect of Alcohol Content on emulsion Stability of Cream Liqueurs. Food Chemistry 18: 139-152.
- ☞ Barnes, H.A. (1994),Rheology of emulsions – A review, Colloids and Surfaces, 91. pp89.
- ☞ Becher P.(1991) Emulsions, lactices, and dispersions, New York: M. Dekker pp77-93.
- ☞ Brito, E,(2000)Notas operaciones Unitarias II, UNAM
- ☞ Brennan J.(1997) Las operaciones de la ingenieria de los alimentos, Acribia, España, pp 145-210.
- ☞ Burgaud I. Dickinson E. (1990) Emulsifying effects of Food Macromolecules in presence of ethanol. Journal of Food Science 55: 875-876.
- ☞ Charalambous, G. Doxastakis, G. (1989) Food Emulsifiers Chemistry, Technology, Fuctional Properties and Applications. Elsevier, The Netherlands, pp. 1-7.
- ☞ Choi R. (1986) Effects of temperature and composition on the termal properties of foods, in Food Engineering and process Applications, Elsevier, The Netherlands pp.96-101.

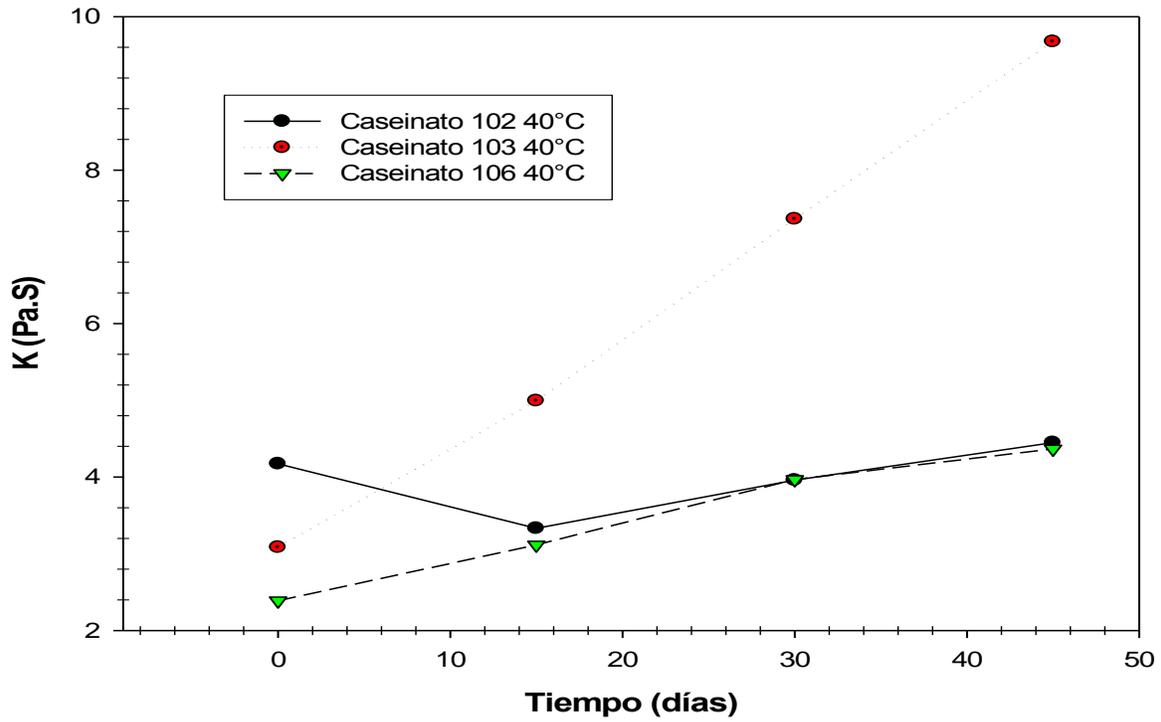
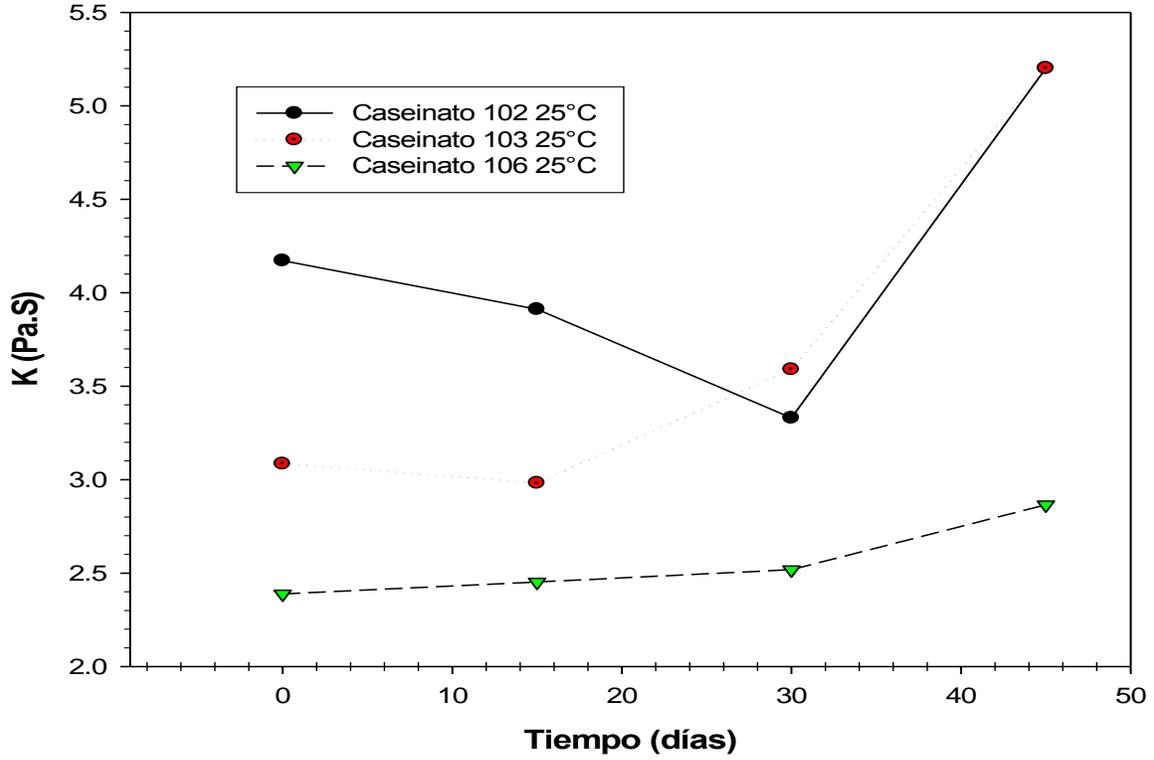
-
-
- ☞ Coultate T, (1997); Alimentos: química de sus componentes, Acribia, España pp. 80-84.
 - ☞ Cortes Quezada V. (1998) Emulsificantes y su aplicación en la industria de alimentos, Tesis de licenciatura de química de alimentos. Facultad de Química. UNAM. México pp. 15-21
 - ☞ Dalgleish D, Law J. (1988) Sodium caseinates – composition and properties of different preparations. *Journal of the Society of Dairy Technology* 41: 1-4.
 - ☞ Dickinson E. Sunit N. (1989) Stability of alcohol – containing emulsions in relation to neck- plug formation in commercial cream liqueurs. *Food Hydrocolloids* 3: 85-100.
 - ☞ Dickinson E. Matt G. (1997) Rheology of sodium caseinate stabilized oil-in-water emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* 191: 166-176.
 - ☞ Dickinson E. Matt G (1998). Influence of calcium ions on creaming and rheology of emulsions containing sodium caseinate. *Colloids Surfaces* 144 : 167-177.
 - ☞ Dickinson E. Matt G. (1998) Influence of alcohol on stability of oil-in-water emulsions containing sodium caseinate. *Journal of Colloid and Interface Science* 197: 133-141.
 - ☞ Dickinson E. Narhan S. (1998) Factors Affecting the properties of cohesive creams formed from cream liqueurs. *Journal Science Food Agriculture* 48: 225-234.
 - ☞ Dickinson E. Davies E. (1999) Influence of ionic calcium on stability of sodium caseinate emulsions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 12: 203-212.
 - ☞ Dickinson E. (2001) Milk protein interfacial layers and the relationship to emulsion stability and rheology. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 20: 97-210.
 - ☞ Donnelly W. (1987) Ethanol Stability of casein Solutions as related to Storage Stability of dairy – based alcoholic beverages. *Journal of Food Science* 52: 389-393.
 - ☞ Escoar J (1991) Fabricación de productos lácteos, Acribia, España, pp 298-310.
 - ☞ Fellows P; (1994) Tecnología del proceso de los alimentos. Principios y Prácticas, Acribia, España, pp. 90, 122.

-
-
- ☞ Fennema O. (1994) *Química de los Alimentos*, Acribia, España, pp. 45-65, 550-551,918.
 - ☞ Garti, N. Lesser, M. E. (2001) *Emulsification Properties of Hydrocolloids, Polymers*, *Advanced Technologies*, pp123-125
 - ☞ Geankopolis C. (1982) *Procesos de transporte y operaciones unitarias*, Editorial Continental, México, 682, 736.
 - ☞ INEGI. 2000a. *Producto Interno Bruto por entidad* (<http://dgcnesyp.inegi.gob.mx/pubcoy/estatal/pib/p93jal.html>).
 - ☞ Lewis M (1993) *Propiedades físicas de los alimentos y de los sistemas de procesado*, Acribia, España pp 97-120.
 - ☞ Lewis R. (1998) *Food Additives Handbok*. Ed. De Van Nostrand Reinhold. N. Cork. pp 245-301.
 - ☞ Lynch A, Mulvihill D. (1997) Effect of sodium caseinates on the stability of cream liqueurs. *International Journal of Dairy Technology* 50:1-7.
 - ☞ McClements D.J. (1999), *Food Emulsions: Principles, Practice and Techniques*, CRC Press Boca Raton, pp 93-99.
 - ☞ Muir D. Dalgleish D. (1987) Differences in behaviour of sodium caseinates in alcoholic media. *Milchwissenschaft* 42: 770-772.
 - ☞ O'Connell J. Steinle Suzanne. (2003) Properties of casein micelles reformed from heated mixtures of milk and ethanol. *Colloids and Surfaces A: Pshysicochemistry* 213: 267-273.
 - ☞ O'kenedy W. (2001)Stability of sodium caseinate to ethanol. *Milchwissenschaft* 56. pp 170-190.
 - ☞ Slinwinski E. (2003) Effects of spray drying on physicochemical properties of milk protein-stabilised emulsions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 30: 1-11.
 - ☞ Srinivasan M. Singh H. Munro P.A. (2001) Creaming stability of oil-in-water emulsions formed with sodium and calcium caseinates, *J. Food Science*, 66: 401-446
 - ☞ Spreer E; (1991) *Lactología Industrial*, Sexta edición, Acribia S.A., Zaragoza España, pp 96-102.
 - ☞ Steffe James F., (1992) *Rheological methods in food engineering*, Freeman Press, USA. pp 88- 130

-
-
- ☞ Valdes-Boratti, L.A; Anaya I. Olaya P.C. (1993) Guía para seleccionar el hidrocoloide adecuado, Tecnología de Alimentos, 25: (4) 6-22.
 - ☞ Varnam A. (1995) Leche y productos lácteos, Acribia, España, pp181-184.
 - ☞ Wolf B. Frith W. Singleton S. Tassieri M. Norton I. (2001) Shear behaviour of biopolymer suspensions with spheroidals and cylindrical particles, Rheologyc. Acta., 40, pp. 238-247.
 - ☞ Wong D.(1995) Química de los alimentos. Mecanismos y Teoría, Acribia, España, pp. 44-46.

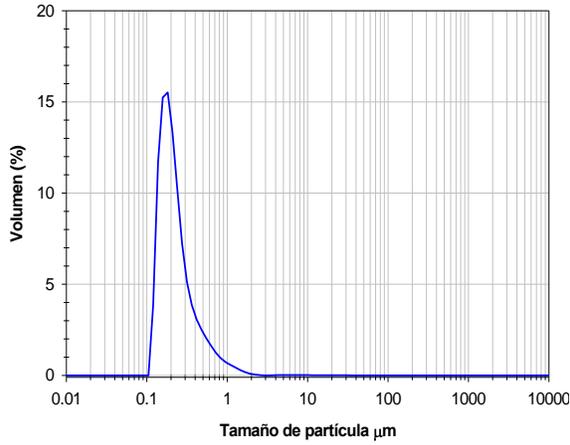
Anexo I

Índice de consistencia de emulsiones a 25°C y 40°C, con respecto al tiempo de almacenamiento.

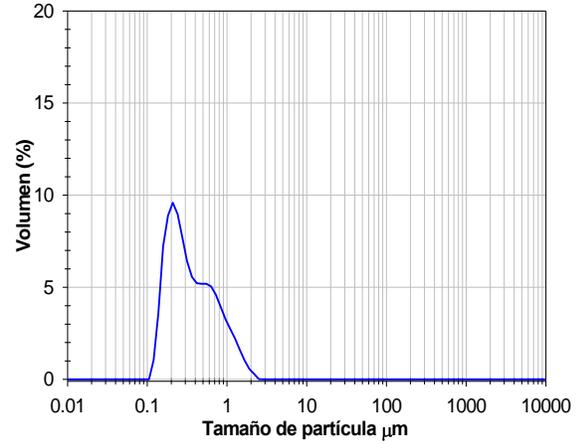


Anexo II

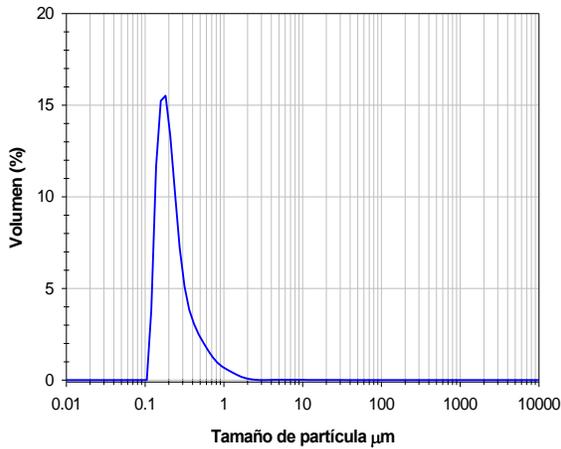
Tamaño de partícula de cremas de licor a 25 °C a tiempo 0 y 45 días.



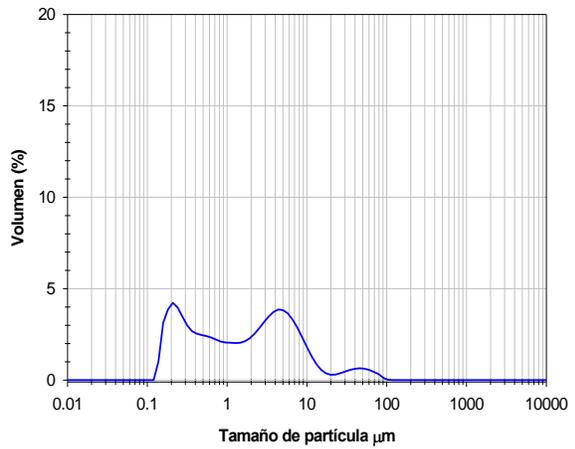
Lote 102, t0



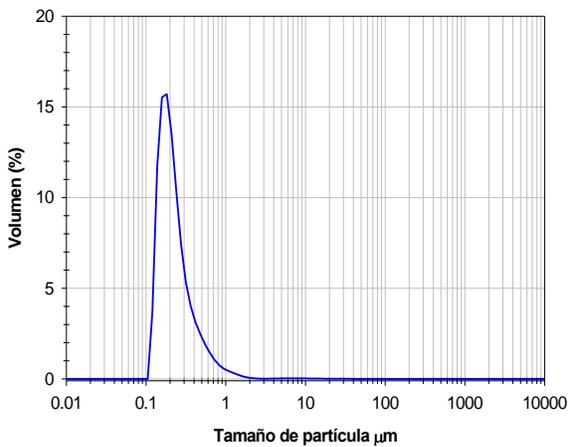
Lote 102, 45 días.



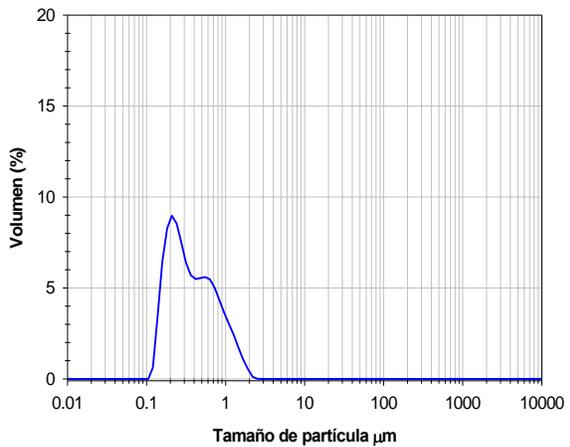
Lote 103, t0.



Lote 103, 45 días

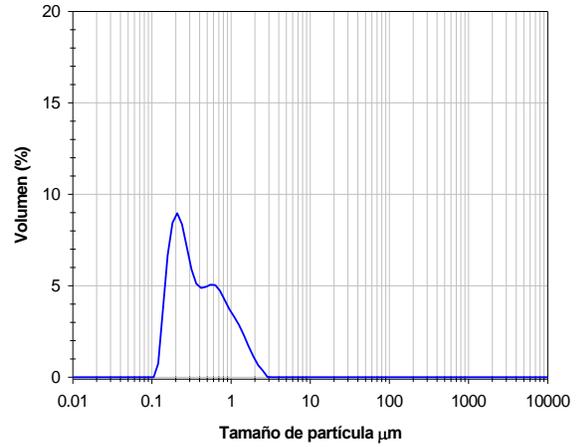
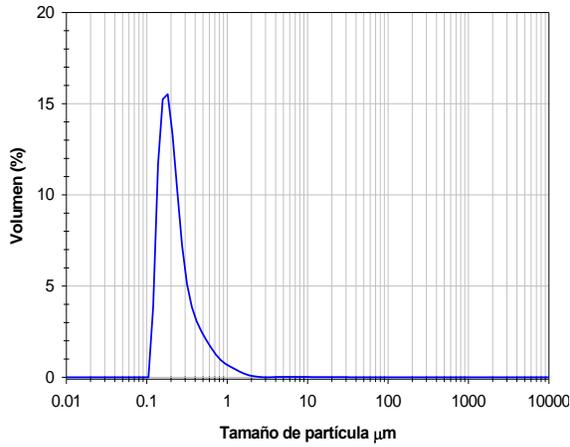


Lote 106, t0



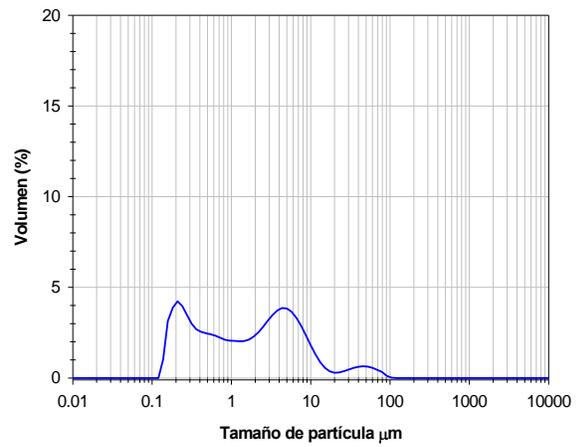
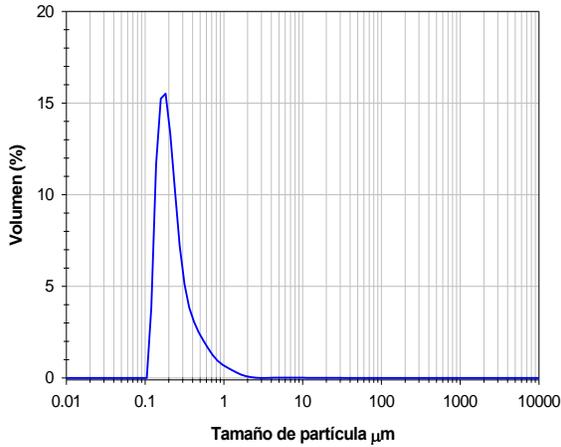
Lote 106,45 días.

Tamaño de partícula de cremas de licor a 40 °C a tiempo 0 y 45 días.



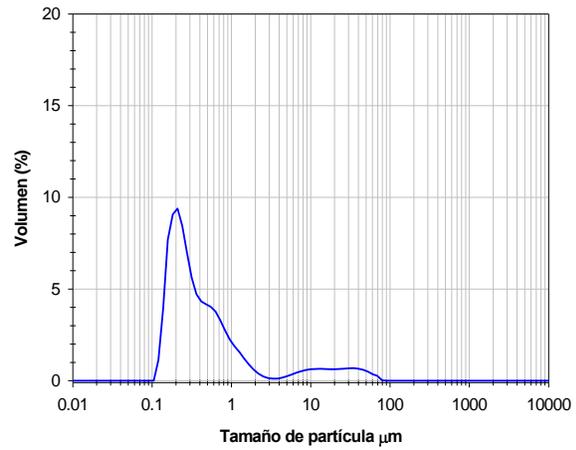
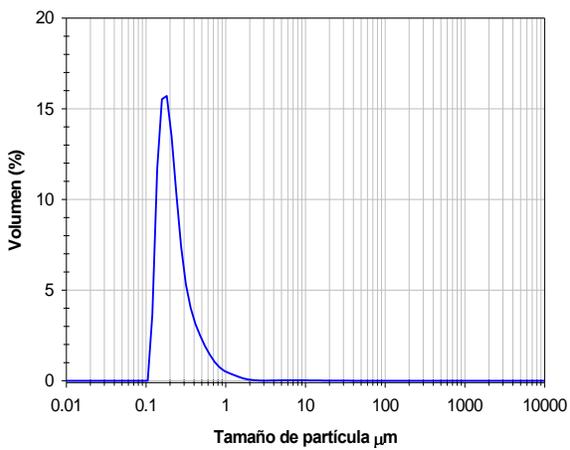
Lote 102, t0

Lote 102, 45 días.



Lote 103, t0.

Lote 103, 45 días.



Lote 106, t0.

Lote 106, 45 días.

Anexo III

Simple conversion of Brookfield R.V.T. readings into viscosity functions

Ref: P. Mitschka, Rheol. Acta, 21, pp. 207-209 [1982]

$$i := 0..7 \quad k_{\alpha\tau} := 1.05$$

$$N_i := \text{FacSpin}_i :=$$

Shear Stress Conversion factor for Disc Spindle # 5 [Ref. Mitschka, 1982]

by. Dr. Edmundo Brito-DLF July 2003

| | |
|------|------|
| 0.5 | 8000 |
| 1 | 4000 |
| 2.5 | 1600 |
| 5.0 | 800 |
| 10.0 | 400 |
| 20 | 200 |
| 50 | 80 |
| 100 | 40 |

1. Data for Neuro Balance - RAYNER I Sample # 26/april/02 [Mission-Hills] - ENTER DATA HERE

$$\alpha_{EB_1} :=$$

Experimental Scale deflection on the torque dial [0-100]

| |
|------|
| 0.7 |
| 1.2 |
| 2.8 |
| 5.6 |
| 10.7 |
| 20.4 |
| 48.2 |
| 93.7 |

$$\tau_{EB_1} := k_{\alpha\tau} \cdot \alpha_{EB_1}$$

Estimated Torque values [Pa] & Brookfield viscosity [

$$\eta_{BKFL}_i := \alpha_{EB_1} \cdot \text{FacSpin}_i$$

$$\tau_{EB_1} =$$

$$\eta_{BKFL}_i =$$

| |
|---|
| 5 |
| 6 |
| 4 |
| 8 |
| 5 |
| 2 |
| 1 |
| 5 |

| |
|---|
| 3 |
| 3 |
| 3 |
| 3 |
| 3 |
| 3 |
| 3 |
| 3 |

Regression Statistics

$$b_0 := \text{intercept} \log(N), \log(\tau_{EB})$$

$$b_1 := \text{slope} \log(N), \log(\tau_{EB})$$

$$\text{corr} \log(N), \log(\tau_{EB}) = 0.9998$$

$$\text{corr} \log(N), \log(\tau_{EB})^2 = 1$$

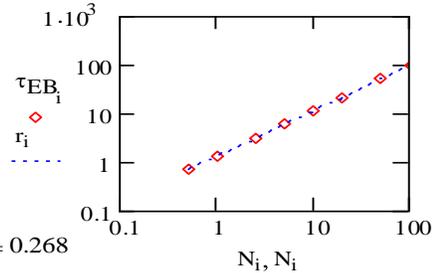
$$\text{cvar} \log(N), \log(\tau_{EB}) = 0.53$$

$$\text{stdev} \log(N), \log(\tau_{EB}) = 0.017$$

$$\tau_i := 10^{b_0} \cdot N_i^{b_1}$$

$$b_0 = 0.117$$

$$b_1 = 0.933$$



The flow behaviour index, n:

$$n := b_1 \quad k_{N\gamma} := f(n)$$

The Pseudo Metzner-Otto constant

$$\gamma_{EB_1} := k_{N\gamma} \cdot N_i$$

$$k_{N\gamma} = 0.268$$

$$f(n) = 0.268$$

Estimated Shear Rates values [1/s]

$$\eta_{eEB_1} := \frac{\tau_{EB_1}}{\gamma_{EB_1}}$$

Estimated Viscosity [Pa s]

$$\gamma_{EB_1} =$$

$$\eta_{eEB_1} =$$

| |
|---|
| 4 |
| 8 |
| 7 |
| 4 |
| 9 |
| 9 |
| 7 |
| 5 |

| |
|---|
| 5 |
| 2 |
| 9 |
| 9 |
| 3 |
| 7 |
| 3 |
| 2 |

$$K_{RVT} = 7187.0 \text{ dyne}\cdot\text{cm}$$

$$L_5 := 0.04921 \text{ m}$$

$$D_5 := 0.02114 \text{ m}$$

$$R_5 := \frac{D_5}{2}$$

$$\text{Fact} := 0.198$$

$$T_i := \frac{K_{RVT} \alpha_{EB_1}}{100}$$

$$A_5 := \pi \cdot R_5^2 \cdot 2 \cdot \text{Fact}$$

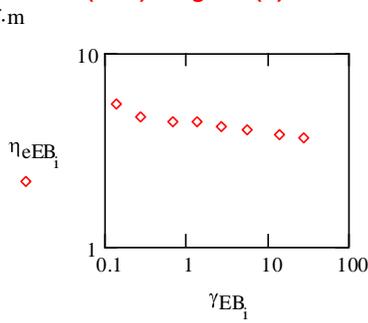
$$A_5 = 1.39 \times 10^{-4} \text{ length}^2$$

$$\frac{K_{RVT}}{100 A_5 L_5} = 1.051 \frac{\text{mass}}{\text{length time}^2}$$

$$T_i =$$

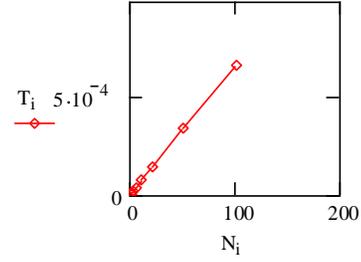
| | |
|--------------------|-------|
| $13 \cdot 10^{-7}$ | kgf.m |
| $94 \cdot 10^{-7}$ | |
| $52 \cdot 10^{-6}$ | |
| $04 \cdot 10^{-6}$ | |
| $42 \cdot 10^{-6}$ | |
| $95 \cdot 10^{-5}$ | |
| $32 \cdot 10^{-5}$ | |
| $57 \cdot 10^{-5}$ | |

Curva de Viscosidad eta (Pa s) vs. gamma (s⁻¹)



$$\tau_{EB_1} =$$

| |
|-------|
| 0.735 |
| 1.26 |
| 2.94 |
| 5.88 |
| 1.235 |
| 1.42 |
| 0.61 |
| 3.385 |



Shear Rates Conversion factor for Disc Spindle # 5 [Ref. Mitschka, 19

$$j := 0..9$$

Mitschka factors

$$n_{M5_j} :=$$

| |
|-----|
| 0.1 |
| 0.2 |
| 0.3 |
| 0.4 |
| 0.5 |
| 0.6 |
| 0.7 |
| 0.8 |
| 0.9 |
| 1.0 |

$$k_{N5_j} :=$$

| |
|-------|
| 1.544 |
| 0.907 |
| 0.663 |
| 0.528 |
| 0.442 |
| 0.382 |
| 0.338 |
| 0.304 |
| 0.276 |
| 0.254 |

Interpolation function

$$n_1 := 1 \quad n_2 := 2$$

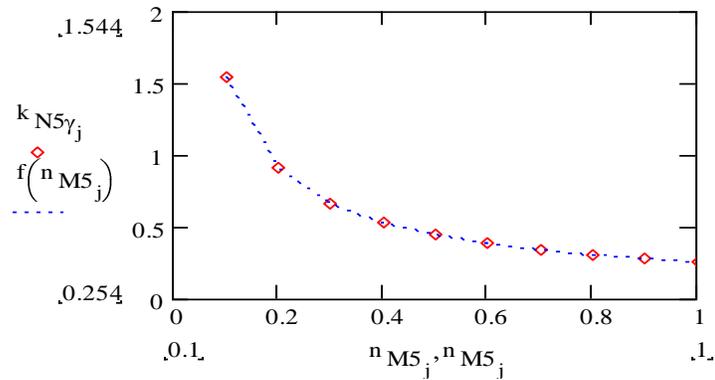
$$nn := n_1, 1.1..n_2$$

$$vx_j := n_{M5_j}$$

$$vy_j := k_{N5_j} \gamma_j$$

$$vs := \text{cspline}(vx, vy)$$

$$f(nn) := \text{interp}(vs, vx, vy, nn)$$



DEDICATORIA

A Dios Nuestro Señor, por iluminar siempre cada uno de mis pasos y permitir concluya un ciclo mas en mi vida.

A mis padres, por darme la mas grande herencia que se puede dar a un hijo, los estudios.

A mis hermanos, por estar siempre a mi lado, compartiendo alegrías y tristezas.

A mis verdaderos amigos, que siempre me impulsaron para concluir con este proceso tan largo, mil gracias por todas sus palabras.

A ti por llegar a mi vida cuando todo parecía estar mal, por impulsarme y no dejar que caiga, por amarme y por llenarme de alegría, gracias Raul.

A mi por continuar luchando día con día para alcanzar mis sueños....

EJERCER LA VIDA

*Ejercer la vida y sus misterios
ser actor principal de cada día
exigencia esencial que requería
desechar lo banal, ponerte serio*

*Con esfuerzo persistente has aprendido
de la lucha por lograr lo más deseado
que no es gratis la obtención de lo buscado
que es costoso procurar lo pretendido*

*Así con denuedo permanente
enfrentaste la aventura de vivir
ofrendaste en el ruedo tu sentir
con vigor continuado y resistente*

*Al final, alcanzado el cometido
ya te sientes en paz con tu conciencia
es el tiempo del remanso y la licencia
el momento de gozar lo conseguido*

Ningo

A MIS MAS GRANDES AMORES..... MIS PADRES

*"Enseñarás a volar,
pero no volarán tu vuelo.*

*Enseñarás a soñar,
pero no soñarán tu sueño.*

*Enseñarás a vivir,
pero no vivirán tu vida.*

*Sin embargo...
en cada vuelo,
en cada vida,
en cada sueño,
perdurará siempre la huella
del camino enseñado."*

Madre Teresa De Calcuta



GRACIAS POR TODO SU ESFUERZO Y AMOR.....LLEGAMOS A LA METAiiii

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme tanto sin esperar nada a cambio

Agradezco de manera muy especial a todos mis asesores y revisores de tesis que me apoyaron durante toda esta experiencia, mil gracias por todos sus comentarios y observaciones para con este trabajo.

Muy especialmente a Alonso Ortega y Luis Medina, por apoyarme en todo momento con este trabajo, por toda su paciencia, por todas sus observaciones y por que nunca permitieron me desanimara.

Gracias a todos mis profesores por sembrar en mi la semilla del conocimiento.