ESTUDIO DE SEPARACION DE FASES EN LA PIÑA COLADA DE LA FABRICA DE LICORES DEL TOLIMA

EDNA MARGARITA ORJUELA CABEZAS

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA
SEDE MANIZALES
MAYO 2003

ESTUDIO DE SEPARACION DE FASES EN LA PIÑA COLADA DE LA FABRICA DE LICORES DEL TOLIMA

EDNA MARGARITA ORJUELA CABEZAS

Código 396039

Línea de Profundización: Alimentos

Trabajo para optar al título de
Ingeniero Químico

MODALIDAD: PASANTÍA

DIRECTOR : CARLOS EDUARDO ORREGO

Ingeniero Químico

DIRECTOR *AD HOC*: MÁXIMO VEGA MORA

Ingeniero Químico

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA
SEDE MANIZALES
MAYO 2003

RESUMEN

Entre los productos de la Fábrica de Licores del Tolima, se encuentra la piña colada “La Sombrerera” , la cual no se ha podido comercializar de manera continua, debido a los problemas de estabilidad que presenta en muy corto tiempo de almacenamiento.

Este documento presenta un modelo que permite predecir el tiempo de sedimentación de las diversas muestras de piña colada, que fueron preparadas para observar el efecto que tendría sobre la separación de fases, factores como la modificación en el procedimiento de mezclado, cambios en la formulación del producto, utilización de aditivos y mayor rigurosidad en los procesos de envasado y homogeneización.

Esta investigación del producto estuvo acompañada de un análisis de las repercusiones de estos cambios en las características reológicas, organolépticas y microbiológicas del producto, para finalmente elegir la mejor combinación de variables que permitió aumentar al máximo la vida de anaquel del producto.

Este proyecto le brinda a la empresa la posibilidad de entregar un licor con las características sensoriales adecuadas para obtener una aceptación en el mercado, además de proveerlos de una herramienta para continuar optimizando el proceso de elaboración.

ABSTRACT

Among the products of the Factory of Liquors of the Tolima, is the strained pineapple "La Sombrerera", which has not been possible to market in a continuous way, due to the problems of stability that it presents in very short time of storage.

This document presents a model that allows to predict the time of sedimentation of the diverse samples of strained pineapple that were prepared to observe the effect that would have on the separation of phases, factors like the modification in the procedure of blended, changes in the formulation of the product, use of preservatives and bigger rigurosidad in the processes of having packed and homogenization.

This investigation of the product was accompanied by an analysis of the repercussions of these changes in the characteristic reológicas, organolépticas and microbiology of the product, for finally to choose the best combination of variables that allowed to increase to the maximum the shelf life of the product.

This project offers to the company the possibility to give a liquor with the appropriate sensorial characteristics to obtain an acceptance in the market, besides providing them of a tool to continue optimizing the elaboration process.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
RESUMEN	
INTRODUCCIÓN	
1. OBJETIVOS	12
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 DEFINICIÓN DE EMULSIÓN	15
2.2 TÉCNICA DE LA EMULSIFICACIÓN	16
2.2.1 Formación de emulsiones	16
2.2.2 Modo de Adición	16
2.2.2.1 Método del agente en agua	17
2.2.2.2 Método del agente en aceite	17
2.2.2.3 Método del jabón naciente	17
2.2.2.4 Método de adición alternada	18
2.3 PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS EMULSIONES	18
2.3.1 Tamaño de la partícula y distribución del tamaño	18
2.3.2 Propiedades ópticas	19
2.3.3 Reología	19
2.4 ESTABILIDAD	20
2.4.1 Formación de nata	23
2.4.1.1 Sedimentación	24
2.4.2 Inversión	26
2.4.3 Desemulsificación	26
2.5 AGENTES EMULSIONANTES	27
2.5.1 Clasificación de los agentes emulsionantes	27
2.5.1.1 Emulsionantes alimentarios	28
2.5.1.2 Sólidos finamente divididos	31
2.5.1.3 Materiales que se encuentran en la naturaleza	31

2.6 EL MÉTODO DEL EQUILIBRIO HIDRÓFILO-LIPÓFILO 33
2.7 OBTENCIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LA EMULSIÓN 36
2.7.1 Medida de la tensión superficial 36
2.7.1.1 Líquidos simples 36
2.7.1.2 Soluciones. 36
2.7.2 Medida de la viscosidad 36
2.7.3 Determinación del tipo de emulsión. 37
2.7.3.1 Método de la conductividad 37
2.7.3.2 Método del colorante 37
2.7.3.3 Método de dilución de fase 38
2.7.3.4 Método de la fluorescencia 38
2.7.3.5 Mojado del papel de filtro 38
2.7.4 Determinación de la distribución del tamaño de gota. 38
2.7.5 Determinación de la estabilidad de la emulsión 39
2.7.5.1 Determinación del grado de separación 39
2.7.5.2 Medidas eléctricas 39
2.7.5.3 Pruebas de envejecimiento acelerado 40
3. MATERIALES Y MÉTODOS 42
3.1 MATERIALES 42
3.1.1 Materiales de proceso 42
3.1.2 Materiales de ensayo 43
3.1.3 Equipos 43
3.2 MÉTODOS 45
3.2.1 Identificación del tipo de emulsión 45
3.2.2 Elaboración de muestras 45
3.2.3 Selección de los emulsores 46
3.2.4 Estandarización de un ensayo para modelar la separación de fases del producto durante el almacenamiento 46

3.2.5 Verificación de la validez del modelo 48
3.2.6 Preparación de las muestras 49
3.2.7 Cálculos para la elección de las dos muestras con mayor tiempo de estabilidad. 52
3.2.8 Tratamiento de las dos muestras seleccionadas 52
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 56
4.1 IDENTIFICACIÓN DEL TIPO DE EMULSIÓN. 56
4.2 PREPARACIÓN Y TIEMPO DE SEPARACIÓN DE LAS MUESTRAS 56
4.3 SELECCIÓN DE LOS EMULSORES 57
4.4 ESTANDARIZACIÓN DEL ENSAYO PARA MODELAR EL COMPORTAMIENTO DE SEPARACIÓN DE FASES. 57
4.5 VERIFICACIÓN DE LA VALIDEZ DEL MODELO 60
4.6 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS 62
4.7 MUESTRA DE CÁLCULO 64
4.8 ELECCIÓN DE LAS DOS MUESTRAS CON MAYOR TIEMPO DE ESTABILIDAD 65
4.9 ANÁLISIS MICROBIOLÓGICO DE LAS MUESTRAS 66
4.10 ANÁLISIS ORGANOLÉPTICO DE LAS MUESTRAS 67
4.11 OBTENCIÓN DE LA VELOCIDAD DE SEDIMENTACIÓN DE LAS MUESTRAS FINALES 69
5. CONCLUSIONES 71
6. RECOMENDACIONES 74
7. BIBLIOGRAFÍA 76
ANEXOS 77

LISTA DE TABLAS

		Página
Tabla 1.	Dispersiones alimenticias difásicas	15
Tabla 2.	Efecto del tamaño de gota en el aspecto de las emulsiones	20
Tabla 3.	Escala HLB y su aplicación	33
Tabla 4.	Dispersión en el agua de diversos valores de HLB	34
Tabla 5.	Valores HLB de emulsionantes	35
Tabla 6.	Muestras de la etapa preexperimental	46
Tabla 7.	Velocidad de descremado de las muestras finales	55
Tabla 8.	Tiempo en que las muestra alcanzaron 0,5 cm de separación	58
Tabla 9.	Centrifugaciones realizadas en la estandarización	61
Tabla 10.	Datos del tiempo de estabilidad para verificar el modelo	63
Tabla 11.	Diseño experimental	64
Tabla 12.	Rango de valores de μ y pH para todas las muestras	65
Tabla 13.	Proceso de selección de los agentes emulsionantes	67
Tabla 14.	Elección de los mejores emulsionantes a temperatura ambiente	67
Tabla 15.	% Aumento en el tiempo de estabilidad	68
Tabla 16.	Análisis Microbiológico	69
Tabla 17.	Resultados del análisis sensorial.	70

Tabla 18. Velocidad de descremado de las muestras finales 72
Tabla 19. Predicción del primer día de separación para las muestras finales 72
Tabla 20. Viscosidad y pH de las muestras antes del almacenamiento 79
Tabla 21. Tiempo de centrifugación para las muestras del diseño 80
Tabla 22. Velocidad de sedimentación por gravedad de las muestras de la etapa experimental 81
Tabla 23. Predicción del primer día de separación 82

LISTA DE FIGURAS

		Página
FIGURA 1.	Sistema en estudio	42
FIGURA 2.	Algunos de los equipos utilizados en la experimentación	44
FIGURA 3.	Tanque de preparación de la piña colada	45
FIGURA 4.	Estimado de la temperatura de Ibagué	53
FIGURA 5.	Diagrama de flujo del estudio del comportamiento de separación de fases	56
FIGURA 6.	Muestras de la etapa preliminar	59
FIGURA 7.	Velocidad de sedimentación de la muestra preparada el 6 de Agosto	60
FIGURA 8.	Centrifugaciones de la estandarización	62
FIGURA 9.	Muestras almacenadas a las dos temperaturas	65
FIGURA 10.	Estabilidades comparadas	74

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

C	Altura en el tubo de centrifugación
H	Altura total de la muestra.
g	Aceleración de la gravedad.
CMC	Carboxi Metil Celulosa
d1	Densidad de la fase dispersa.
d2	Densidad de la fase continua.
R	Distancia de la muestra al centro de rotación.
O/W	Emulsión aceite en agua
W/O	Emulsión agua en aceite
E	Espesor de referencia.
°C	Grado Celsius
HLB	Método del equilibrio hidrófilo – lipófilo
μm	Micrómetro
n	Número de revoluciones por minuto.
H	Producto homogeneizado.
S	Producto sin homogeneizar.
r	Radio de la gotita .
T	Suma total de las demás propiedades que pueden afectar la viscosidad.
τ	Tensión
θ_c	Tiempo de centrifugación.
θ_E	Tiempo de sedimentación
X	Valor de HLB intermedio
ω	Velocidad angular de la centrífuga.
V	Velocidad de sedimentación por gravedad.

Vc	Velocidad de formación de nata por centrifugación.
(γ')	Velocidad de ruptura
μ	Viscosidad
η	Viscosidad de la fase continua o externa
η_D	Viscosidad de la fase dispersa o interna

INTRODUCCIÓN

La dificultad de la manipulación de alimentos surge del hecho de que son productos heterogéneos y de que sus propiedades cambian con las condiciones de elaboración y almacenamiento, por lo cual es muy difícil garantizar la seguridad y la calidad de los productos a lo largo de su vida útil.[2]

Muchas de las sustancias comestibles se hallan en estado de emulsión. Por ello, es un hecho desafortunado que no exista una sola teoría que se refiera a su formación y estabilidad. [2] Las emulsiones no siempre alcanzan el estado de equilibrio en corto período, y como consecuencia frecuentemente experimentan alteraciones con el tiempo.[4] Como mucho, los diferentes investigadores en este campo, aún en estudios teóricos, se han limitado a sistemas especializados; y lo que resulta ser verdadero para algunos productos en ciertas condiciones no es necesariamente aplicable a otros sistemas.[2] En tales circunstancias es de reconocer que las generalizaciones no son leyes rigurosas, sino que se han de considerar con relación a la clase de producto que se trate.[4]

El control de las características de las emulsiones, además de la selección de emulsores, representan un desafío para la mayoría de las industrias. Por ello la Fabrica de Licores del Tolima, reconoce lo esencial que es comprender la fisicoquímica del sistema, la adsorción de los surfactantes, el proceso de emulsificación y el papel de los aditivos, para preparar un producto de apariencia y de tiempo razonablemente estable. Por otro lado, el tamaño y homogeneidad de las partículas están entre los parámetros físicos críticos, los cuales son afectados directamente por los métodos de formulación y fabricación del producto.[5]

Este trabajo realizado como pasantía, tuvo una duración de nueve meses durante los cuales se desarrolló una labor que permitió obtener información, no sólo de los aspectos del diseño experimental y operación del sistema, sino también del factor más importante que es la estabilidad y demás datos de relevancia en la producción.

1. OBJETIVOS

4.1. OBJETIVO GENERAL

Solucionar el problema de separación de fases que se presenta en la piña colada producida por la Fábrica de Licores del Tolima.

4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analizar el efecto que tienen sobre la separación de fases:
  - La modificación de la secuencia de operaciones.
  - Variaciones en la formulación del producto.
  - Utilización de tres aditivos emulsionantes y uno conservante
- Obtener un modelo que permita predecir el tiempo de sedimentación de las diversas muestras elaboradas.
- Realizar una caracterización microbiológica a las dos mejores muestras obtenidas, luego de realizar el proceso de selección.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Los sistemas alimenticios se dividen en dos grupos principales:

- Tejidos comestibles intactos.
- Dispersiones alimenticias: Son sistemas formados por una o más fases dispersas o discontinuas en una fase continua. Se clasifican en función del tamaño o del estado físico de las partículas. Las dispersiones pueden ser coloidales las cuales contienen partículas cuyo tamaño oscila entre 1.5nm y 0.5 µm, o groseras en las que son mayores de 0.5 µm . Ambos tipos constan de dos o más fases. Los sistemas difásicos admiten 8 combinaciones distintas de fases (sólida, S; líquida, L; gaseosa, G) pero sólo cinco de ellas tienen interés en bromatología y son las siguientes:

Tabla 1 . Dispersiones alimenticias difásicas.

Fase Dispersa (A)	Fase Continua (B)	A/B	Nombre de la dispersión
Sólido (S)	Líquido (L)	S / L	Sol
Líquido (L)	Líquido (L)	L / L	Emulsión
Gas (G)	Líquido (L)	G / L	Espuma
Gas (G)	Sólido (S)	G / S	Espuma Sólida
Sólido (S)	Gas (G)	S/ G	Aerosol Sólido

Fuente: Introducción a la ciencia de los alimentos. Tomo 2. O.R, Fennema.

La estabilidad de una dispersión alimenticia depende de las características de interfase, distribución el tamaño de las partículas, viscosidad de la fase continua, relación fase-volumen y diferencia de densidad entre las fases. Cualquier modificación de esas propiedades es capaz de desestabilizar la dispersión, con lo cual las partículas dispersas se agrupan para formar

agregados y si son de naturaleza líquida pueden finalmente unirse para formar una fase secundaria. [5]

2.1 DEFINICION DE EMULSION

Cuando se dispersa un líquido inmiscible en gotitas (fase dispersa) en otro líquido inmiscible (fase continua) por agitación mecánica, se forma una emulsión. De ser sencilla como la descrita, es inestable, y si se deja en reposo un corto tiempo las gotitas dispersas ascienden y se unen para constituir una capa superficial o se depositan y reúnen en un sedimento, según sea la densidad de ambas fases. Una emulsión alimenticia es, fundamentalmente, un sistema de dos fases que consta de un líquido o un lípido plástico (aceites, grasas, ceras o aceites esenciales) y agua. La mayoría de las gotitas dispersas en las emulsiones poseen diámetros entre 0.1 nm y 10 μm. Las emulsiones de aceite en agua (O/W) contienen gotitas de lípidos dispersas en el agua y las de agua en aceite (W/O) están formadas por gotitas de agua dispersas en una fase continua oleosa. Las emulsiones alimenticias pueden poseer, además de las dos fases líquidas, partículas sólidas (por ejemplo fragmentos de proteínas coaguladas) y burbujas de gas. [5]

2.2 TECNICA DE LA EMULSIFICACIÓN

2.2.1 Formación de emulsiones

El primer proceso de la formación de una emulsión es la ruptura de la masa de líquido para producir diminutas gotitas; después es necesario que se estabilicen. El método más usual para preparar una emulsión es la dispersión mecánica de una fase líquida en otra. Si, por mezclado, se extiende una

fracción de una fase líquida en otra, se formas dos gotitas esféricas cuando la longitud de la porción extendida rebasa la de su circunferencia ($2\pi r$). El paso siguiente en la tarea de emulsionar es la transformación de gotas grandes en gotitas diminutas por rotura, mediante la hoja de una batidora o por tratamiento de la emulsión grosera con un molino u homogeneizador coloidal.

Para formar una emulsión se requiere un trabajo para crear nuevas interfases, pero obviamente se ahorra una gran cantidad de trabajo con la incorporación de un emulsionante al sistema. Además estos mejoran la formación de diminutas gotitas y disminuyen la velocidad a que dichas gotitas se funden. [5]

2.2.2 Modo de adición

La incorporación del agente emulsionante, se puede llevar a cabo por medio de cuatro técnicas:

2.2.2.1 Método agente en agua: En este método, el agente emulsionante se disuelve directamente en agua y el aceite se añade después, con considerable agitación. Este procedimiento produce directamente emulsiones O/W, si se desea una emulsión W/O se continúa la adición de aceite hasta que tiene lugar la inversión.

2.2.2.2 Método agente en aceite: el agente emulsionante se disuelve en la fase aceite. La emulsión se puede formar entonces de dos maneras:

- Al añadir directamente la mezcla al agua. En este caso, se forma espontáneamente una emulsión O/W.

- Por adición directa de agua a la mezcla. En este caso, se forma una emulsión W/O. Para producir una emulsión O/W , es necesario invertir la emulsión por la adición de agua posteriormente.

2.2.2.3 Método del jabón “naciente” : este método es adecuado para aquellas emulsiones que son estabilizadas por jabones, y se pueden usar para preparar ambos tipos. La parte del ácido graso del agente emulsionante se disuelve en el aceite y la parte alcalina en el agua. La formación del jabón (en la interfase), por encontrarse juntas las dos fases, produce emulsiones estables.

2.2.2.4 Método de adición alternada: en este método, el agua y el aceite se añaden alternativamente, en pequeñas proporciones al agente emulsionante. Este método es particularmente apropiado para la preparación de emulsiones de alimentos; por ejemplo mayonesa y otras emulsiones que contienen aceites vegetales. [2]

2.3 PROPIEDADES FISICAS DE LAS EMULSIONES

Las consideraciones prácticas de organización y extensión exigen tratados separados de las propiedades físicas de la estabilidad de las emulsiones. En realidad sin embargo no se pueden considerar de forma aislada. Las emulsiones son esencialmente sistemas heterogéneos inestables: en parte son dispersiones, en parte coloides. Las propiedades de una emulsión frecuentemente dependen en gran parte de su composición y de su modo de preparación. Estas propiedades físicas son también las verdaderas consideraciones que rigen la estabilidad del sistema. [2]

2.3.1 Tamaño de la partícula y distribución del tamaño

La distribución, según el tamaño de las gotitas de la mayoría de las emulsiones alimenticias es gaussiana. El intervalo de tamaño de las partículas depende del tipo y de la concentración del emulsionante, del tratamiento mecánico como la molturación y homogeneización coloidales, y del tiempo de almacenamiento. Muy pocas de las gotitas de una emulsión tienen un tamaño inferior a 0,25µm de diámetro y las mayores de unos 50µm. [5]

El hecho de que se cite una oscilación de tamaño de partícula implica que aún en una emulsión sencilla los diámetros de las gotas pueden estar lejos de ser uniformes. La distribución de tamaño con un máximo de gotas de pequeño diámetro, y con este máximo definido muy agudamente, en apariencia representa una situación de estabilidad máxima, siendo iguales el resto de las cosas. Por esta razón, los cambios en la curva de distribución de tamaño de gotas con el tiempo, que conduce a una distribución más difusa y con el máximo para diámetros mayores, son una medida de la inestabilidad de la emulsión. [2]

Se puede determinar la distribución del tamaño midiendo los diámetros de 500 a 2000 gotitas con el microscopio. Otros métodos utilizados incluyen la dispersión de luz, la sedimentación por centrifugación, la flotación en un gradiente de densidades o el paso de las gotitas a través de orificios de tamaño conocido (por ejemplo, el contador Coulter). [5]

2.3.2 Propiedades ópticas

La opacidad de una emulsión viene determinada por la distribución de las

partículas según el tamaño y la diferencia entre los índices de refracción de ambas fases. [5]

Normalmente las emulsiones son opacas, líquidos coloreados de color crema. Sin embargo, las emulsiones en las que el tamaño de partícula es bastante pequeño pueden se transparentes. Esta transparencia puede, por consiguiente, resultar en emulsiones que tienen fases dispersas y continuas de los mismos índices de refracción. Si los dos líquidos tienen los mismos índices, pero diferente poder óptico de dispersión, entonces no resultará una emulsión transparente, sino más bien una muy coloreada ("cromática"). Esto es realmente un caso especial llamado efecto Christiansen. [2]

En la siguiente tabla, se muestra el efecto del tamaño de la gotita sobre el aspecto de la emulsión:

Tabla 2 . Efecto del tamaño de gota en el aspecto de las emulsiones

Tamaño de la partícula	Aspecto
Macroglóbulos	Pueden diferenciarse dos fases
Mayores de 1μm	Emulsión blanca lechosa
De 1 μm a 0.1μm	Emulsión azul blanquecina
De 0.1 μm a 0.05 μm	Gris semitransparente
De 0.05 μm o menores	Transparente

Fuente: Introducción a la ciencia de los alimentos. Tomo 2. O.R, Fennema.

2.3.3 Reología

La resistencia a la fluencia de emulsiones es probablemente una de las más importantes propiedades, tanto desde el punto de vista práctico como teórico.

La consecución de la viscosidad conveniente, al mismo tiempo que se mantiene la estabilidad y otras propiedades deseables, puede ser un problema de no pequeña magnitud. [2]

Las emulsiones muy diluidas presentan flujo newtoniano con una relación lineal entre la tensión (τ) y la velocidad de ruptura (γ'). En emulsiones más concentradas, las gotitas interaccionan entre sí para formar agregados y, entonces, estos sistemas muestran comportamiento no newtoniano. Es posible que estas emulsiones aparenten seudoplasticidad o plasticidad no Bingham. Actúan muchos factores sobre el comportamiento reológico de las emulsiones alimenticias, incluidos los siguientes: [5]

- Viscosidad de la fase externa: Virtualmente todos los estudios teóricos o empíricos de la viscosidad de la emulsión, consideran que es de suma importancia al definir la viscosidad de la emulsión final, la viscosidad de la fase continua o externa η. La mayor parte de las ecuaciones indican una proporcionalidad directa entre la viscosidad de la emulsión y la de la fase externa, de la forma:

  $$\eta_D = \eta * T \quad [1]$$

  donde T representa la suma total de las demás propiedades que pueden afectar la viscosidad.[2] En muchas emulsiones alimenticias, se adicionan gomas a la fase continua para elevar la estabilidad así como incrementar la viscosidad. [5]

- Viscosidad de la fase dispersa o interna, η_D : Esta sólo es significativa cuando se comporta como un líquido. Puesto que las gotitas de la emulsión suelen comportarse como esferas rígidas, su efecto sobre la viscosidad es habitualmente de poca importancia. [5]

- Concentración de la fase interna: La viscosidad de aparente de una emulsión, es por lo general, semejante a la de la fase continua, si esta constituye la fracción principal de la emulsión. Sin embargo, cuando la fase dispersa se incrementa a mayor volumen que el de la continua, aumenta la viscosidad aparente de la emulsión. En otras palabras cuando crece el número de gotitas y ocupan mayor volumen total, se acrecienta el contacto entre ellas y se produce un aumento en la viscosidad. Unicamente el 74% del volumen total de la emulsión puede estar ocupado por la fase dispersa, cuando las gotitas son esféricas, de tamaño uniforme y no las ha deformado la presión. Si la fase interna supera este porcentaje, las gotitas están deformadas y la emulsión posee alto grado de plasticidad. [5]

- Película interfacial y agentes emulsionantes: Cuando se adiciona un emulsionante a una de las fases del sistema, se forma alrededor de cada gotita, mientras se emulsiona, una película en la interfase sólida de moléculas de emulsionante orientadas. La naturaleza química y la concentración del emulsionante poseen decisiva influencia sobre la viscosidad aparente de la emulsión. Por lo general una viscosidad elevada es el resultado de una concentración relativamente alta del agente, y este efecto es atribuible al incremento en la adsorción de algunos tipos de moléculas (proteínas), y a la retención de fase continua en las micelas formadas por el exceso de moléculas de emulsionante.[5] Teniendo en cuenta que la viscosidad de la emulsión es función del tipo y concentración del agente empleado, es también función del pH. Esto se deriva del hecho que el emulsionante puede ser eficaz sólo sobre un valor relativamente pequeño de concentración de hidrógeno. Esto es particularmente cierto en el caso de agentes catiónicos y aniónicos, y puede ser cierto para no iónicos, tipo éster en condiciones fuertemente alcalinas. [2]

- Efecto electroviscoso: puede que las gotitas de una emulsión tengan doble capa de cargas en sus interfases. Estas cargas suelen aumentar por ionización, adsorción o contacto por fricción y son capaces de ejercer importante influencia sobre la viscosidad. Cuando se rompe una emulsión, se deforma la simetría de la doble capa eléctrica alrededor de cada gota y se modifica la interacción entre los iones de la misma. Esto conduce a pérdida de energía e incremento de la viscosidad. [5]

2.4 ESTABILIDAD

Se ha dicho bien que una emulsión es estable sólo cuando está rota. Termodinámicamente hablando, esto es bastante correcto, pero desde el punto de vista del usuario de emulsiones, esto es poco agradable. [2]

Es posible que se produzcan cambios físicos en las gotitas dispersas durante el almacenamiento de las emulsiones alimenticias, con la posterior disminución de su calidad. Los cambios de estabilidad pueden desarrollarse a través de los procesos de descremado, floculación y coalescencia.

La floculación es la aglomeración de gotitas para formar grumos indefinidos e irregulares, ya que al producirse aquella aumenta el tamaño de la gotita. Por lo general, las gotitas reunidas pueden redispersarse por mezcla o agitación hasta disminuir las fuerzas (de Van der Waals) entre las gotitas responsables de este fenómeno.

La coalescencia, unión irreversible de diminutas gotitas para dar otras mayores, ocurre después de la floculación si se ha roto la película de interfase estabilizadora de agente emulsionante. Es un proceso termodinámicamente

espontáneo y conduce finalmente a la separación de las dos fases en dos capas distintas. La velocidad de coalescencia viene determinada por la distorsión que puede suceder durante la agitación o congelación de la emulsión y por la resistencia a la ruptura de la capa de interfase de emulsionante. [5]

Las emulsiones pueden presentar inestabilidad de tres formas: por formación de nata, por inversión y por rotura (desemulsificación). Cada uno de estos procesos representa una situación algo diferente. En casos específicos , sin embargo, pueden estar relacionadas; por ejemplo, la formación de nata puede preceder a la rotura completa de la emulsión, o la formación de nata puede estar acompañada por la inversión. Sin embargo, los mecanismos son suficientemente diferentes para estudiar por separado estas tres formas de inestabilidad de la emulsión. [2]

2.4.1 Formación de nata

Lo que ocurre en este caso y ciertamente en todos los casos, no es tanto rotura de la emulsión, sino separación de dos emulsiones, una de las cuales es mas rica en fase dispersa; la otra mas pobre que la emulsión original. La emulsión más concentrada es la “nata”. La situación mas corriente tiene lugar cuando, como en el caso de la leche, la crema sube a la superficie. Sin embargo es enteramente posible que la fase mas rica se vaya al fondo, este fenómeno se llama formación de nata hacia abajo.

Se podría señalar sin embargo , que mientras la formación de nata no puede ser deseable en muchos casos, no representa de ningún modo una rotura de la emulsión. Por otro lado, puesto que este fenómeno es favorecido por los tamaños grandes de las gotitas, puede ser esto manifestación de un proceso que puede llevar eventualmente a la desemulsificación.

2.4.1.1 SEDIMENTACION: En muchos sistemas, la formación de crema, puede tener lugar en cierta extensión. Sin embargo, ciertos ajustes en la técnica de fabricación o formulación pueden reducir la velocidad de formación a un punto donde puede llegar a tener un efecto despreciable. Esto se pude entender al considerar el fenómeno de sedimentación.

Según Stokes la velocidad de sedimentación de una partícula esférica en un líquido viscoso esta dada por:

$$V = \frac{2 * r^2 * g * (d1 - d2)}{9 * \eta} \qquad [2]$$

donde :

r: Radio de la gotita .

g: Aceleración de la gravedad.

d1: Densidad de la fase dispersa.

d2: Densidad de la fase continua.

η: Viscosidad de la fase continua.

Evidentemente el signo de *V* y de aquí la dirección en la que se moverá la partícula, dependerá del valor relativo de las densidades. [2]

2.4.2 Inversión

Este otro tipo, se refiere a la inestabilidad con respecto a que la emulsión puede cambiar de repente de O/W a W/O y viceversa. Este fenómeno está relacionado con la viscosidad de la emulsión y también es función de la

temperatura, aunque los datos sobre este aspecto son escasos, se encontró que la temperatura a la que tiene lugar la inversión es sensible a la concentración de emulsionante.

Una de las dificultad más importantes de este fenómeno radica en el problema puramente conceptual de imaginar un mecanismo físico por medio del cual se lleve a cabo el fenómeno real. Aparentemente, el proceso lleva consigo la formación de gotitas filamentosas formando una especie de red en la fase dispersa, las cuales llegan a romper la fase continua en filamentos similares. El paso inicial es revertido, excepto que en ese momento los filamentos de la que era al principio la fase continua forman la fase dispersa. [2]

2.4.3 Desemulsificación

Este fenómeno es el ejemplo más importante y más completo de la estabilidad de la emulsión, la desemulsificación completa o rotura de la emulsión. El proceso de coagulación de la fase dispersa tiene lugar en un proceso de dos etapas: En la primera , es decir, la floculación, las gotitas de la fase dispersa forma agregados en los que las gotas no han perdido por completo su identidad (tal agregación es con frecuencia un proceso reversible). En la segunda etapa, llamada coalescencia, cada agregado se combina para forma una gota simple. Esto es un proceso irreversible que conlleva a una disminución en el número de gotitas de aceite y finalmente a la desemulsificación completa. [5]

2.5 AGENTES EMULSIONANTES

Es factible favorecer la estabilidad de una emulsión añadiendo un emulsionante a una de las fases antes de la formación de una emulsión. Por emulsionante se

entiende un agente tensoactivo que disminuye la tensión de la interfase y forma una barrera física alrededor de cada gotita, con lo que impide su coalescencia.[2]

Algunas de las propiedades que se desea tengan estos agentes son:

- Capacidad para disminuir la tensión de interfase por debajo de 10 dinas /cm (preferiblemente 5 dinas/cm).
- Capacidad de ser rápidamente absorbidos en la interfase.
- Poseer el adecuado equilibrio de grupos hidrófilos e hidrófobos para que sea posible estabilizar el tipo de emulsión deseado.
- Capacidad para conceder gran potencial electrocinético a las gotitas dispersas.
- Ser eficaces a bajas concentraciones.
- Resistencia a los cambios químicos.
- Ausencia de color, olor y toxicidad.
- Bajo precio. [5]

2.5.1 CLASIFICACIÓN DE LOS AGENTES EMULSIONANTES

Los agentes estabilizadores para emulsiones se clasifican en, primero, emulsionantes orientados hacia la interfase aceite-agua; segundo, partículas finamente divididas adsorbidas en la interfase, y tercero materiales que se encuentran en la naturaleza los cuales aumentan la viscosidad de la fase continua. Si se utilizan mezclas de esos tres tipos se consigue el máximo de emulsión. [5]

2.5.1.1 Emulsionantes alimentarios

Son agentes tensoactivos que constan de mitades hidrófilas e hidrófobas. Estos compuestos se clasifican en iónicos (catiónicos, aniónicos y anfóteros) y no iónicos. El principal inconveniente de los emulsionantes iónicos en las emulsiones alimenticias es que pueden reaccionar con varios iones (iones hidrógeno, inorgánicos di y trivalentes o iones emulsionantes de carga opuesta) para formar complejos que tengan reducido poder emulsionante y menor solubilidad en ambas fases líquidas. Por el contrario , los no iónicos son habitualmente solubles en una de las fase y no reaccionan con los iones antes mencionados. Debido a eso los emulsionantes no iónicos son utilizados más ampliamente en la industria de los alimentos. [5]

Los emulsionantes alimentarios proceden de materiales biológicos o se sintetizan a partir de ácidos grasos purificados, triglicéridos y compuestos hidrófilos.[5] Como se ve en la clasificación anterior, un gran número de compuestos puede estar comprendido bajo este título. Realmente, sólo un número limitado del total de los agentes posibles encuentra empleo como agente emulsionante. Esto surge de consideraciones de costo, utilidad y eficacia. En otras palabra, no es agente emulsionante satisfactorio todo compuesto tensoactivo, a pesar del hecho de que puede ser eficaz al reducir la tensión interfacial. A continuación se presenta una variedad de materiales de este tipo:

A. Aniónicos: Llamados también “detergentes sintéticos”, ciertamente, todos ellos son insensibles al calcio solamente en el sentido de que no precipitan sales insolubles de calcio y magnesio en agua dura. Por lo tanto, en casos donde el agua dura es o puede llegar a ser una parte de la emulsión, es

necesario un cuidado especial al seleccionar el agente emulsionante.[2] Entre ellos se encuentran:

- Sales de ácidos grasos: Estos compuestos no se adicionan usualmente como emulsionantes alimentarios, pero se pueden encontrar trazas en algunos ingredientes de una emulsión alimenticia.[5]También son conocidos como jabones y entre ellos se encuentran el ácido oleico, los oleatos de sodio y potasio y el ácido esteárico entre otros.
- Aceites sulfatados: Se obtienen generalmente al tratar aceite de ricino con ácido sulfúrico (que reacciona principalmente con el grupo hidróxilo libre del residuo del ácido ricinoleico en el triglicérido) y subsiguiente neutralización de la sal de sodio.
- Alcoholes sulfatados: Se producen por reducción de los correspondientes ácidos grasos derivados de grasas naturales, por ejemplo aceite de coco o semilla de palma. Entre ellos se encuentra la sal de sodio del sulfato de alcohol de laurilo.
- Sulfonatos alcanos.
- Esteres del ácido fosfórico.

B. Catiónicos: Estos agentes tensoactivos se caracterizan por el hecho de que el grupo hidrofóbico se encuentra en el catión. Presentan una insensibilidad relativa a la dureza y efectividad a pH bajo. Principalmente estos compuestos son los siguientes:

- Sales de amina y compuestos de amonio cuaternario: Ciertamente, las aminas primarias, secundarias y terciarias son, en general, demasiado insolubles para ser empleadas. Sin embargo, en sistemas con pH más bajo de 7, encuentran aplicación en forma de acetato. Las sales de amonio

cuaternario son apreciablemente solubles en soluciones ácidas o básicas. Se preparan por adición de haluros o sulfatos de alquilo a aminas terciarias.

C. No iónicos: Es el grupo más extenso y de crecimiento más rápido de los agentes emulsionantes. Por su condición, son independientes de la dureza del agua y del pH. Estos compuestos se clasifican mejor en términos del enlace entre el grupo hidrofóbico y el otro solubilizante (hidrofílico) de la siguiente manera:

- Enlace éter: Los miembros más resaltantes de esta clase son los formados por la reacción de un compuesto hidrofóbico que contiene hidróxilo (por ejemplo un alcohol o un fenol) con óxido de etileno, o en menor extensión óxido de propileno. Esta reacción es una especie de polimerización. Los grupos de etileno, por ejemplo, se pueden añadir en una cantidad deseada. Claramente el número de grupos de óxido de etileno añadidos, por cada grupo hidrofóbico dado, afecta l solubilidad y propiedades superficiales del agente resultante.

- Enlace éster: Lo ésteres formados por reacción de ácidos grasos con alcoholes polihídricos son un grupo interesante de emulsionantes, en los que por depender además de la naturaleza del alcohol empleado, pueden ser, según los casos, hidrofóbicos o hidrofílicos, y por tanto adecuados como emulsionante W/O ó O/W, respectivamente. Entre ellos se encuentran el monostearato de glicerilo, monoésteres del etilenglicol y el propipilenglicol, los cuales se emplean extensamente.

D. Enlace amida: Estas amidas que se derivan de las alquilol aminas, por ejemplo dietanolamina, son posibles variaciones en las porciones

hidrofóbicas e hidrofílicas de compuestos de este tipo, por lo que se pueden obtener una extensa variedad de propiedades. [2]

2.5.1.2 Sólidos finamente divididos.

Se ha encontrado que un gran número de sólidos que no suelen mostrar actividad superficial, pueden actuar como estabilizantes efectivos de la emulsión, en una variedad de aplicaciones. Las partículas de hidróxido de magnesio, aluminio y calcio, al igual que la tierra de diatomeas, silicatos, proteínas coaguladas y fragmentos de células vegetales se adsorben en la interfase óleo-acuosa y su misión es evitar la coalescencia.

2.5.1.3 Materiales que se encuentran en la naturaleza.

Los compuestos de este tipo obtenidos casi sin modificación de las fuentes naturales, representan un tipo algo diferente de agente. Muchos de ellos son relativamente ineficaces por sí mismos, pero son de gran valor en unión con otros emulsionantes. Con mucha frecuencia tienen el efecto deseable de aumentar materialmente la viscosidad de la formación de cremas. Sin embargo, frecuentemente tienen las desventajas de ser bastante caros, sujetos a hidrólisis y sensibles a variaciones de pH. Entre los principales están:

- Fosfolípidos y esteroles: Se encuentran como componentes de segundo grado de muchas grasas y aceites. [2]. Los fosfolípidos se adicionan a las emulsiones en forma de lecitina de soja cruda o yema de huevo. La lecitina de soja contiene aproximadamente, cantidades iguales de fosfatidilcolina, fosfatidiletanolamina y fosfolípidos del inositol. Estos fosfolípidos son liposolubles pero es posible dispersarlos en agua. La lecitina comercial se

fracciona en tipos solubles e insolubles en alcohol, para proporcionar agentes ricos en determinados fosfolípidos. [5]

- Gomas solubles en agua: Existe un número de estas gomas de origen vegetal, las cuales son hidrocoloides que hacen de estabilizadores en las emulsiones O/W por aumento de la viscosidad de la fase continua acuosa (emulsionantes auxiliares) y a veces por formar películas interfase firmes, alrededor de las gotita oleosas (emulsionantes primarios). Las gomas utilizadas en las emulsiones alimenticias son polisacáridos altamente hidrófilos con propiedades aniónicas o no iónicas. Las gomas aniónicas comprenden pectinas, alginatos, xantano, tragacanto, agar, carragaen y arábiga. Son gomas no iónicas la de guara, algarrobo, hidroxipropilcelulosa y metilcelulosa.

  La estabilidad de las gomas en las emulsiones depende del pH, la presencia de electrólitos y la temperatura. Algunas gomas aniónicas interreaccionan con las proteínas para formar complejos insolubles, que ayudan a estabilizar la emulsión.

- Alginatos: Son derivados de las algas. Se emplean en forma de sales de sodio, potasio y amonio, y más recientemente ésteres propilenglicol del ácido algínico. [2]

2.6 EL METODO DEL EQUILIBRIO HIDRÓFILO-LIPÓFILO

Dado que se dispone de numerosos emulsionantes alimenticios, se impone el estudio sistemático de los mismos para elegir los apropiados y asegurarse de que se formará rápida y económicamente el tipo de emulsión deseado. Para ello se utilizará el método del equilibrio hidrófilo – lipófilo (HLB) que es la relación de porcentajes en peso, de grupos hidrófilos e hidrófobos de una molécula de emulsionante. Los emulsionantes con valores de HLB inferiores a 9 son lipófilos; aquellos cuyo índice está entre 11 y 20 son hidrófilos y los de HLB entre 8 y 11 son intermedios. [5]. En este método se asigna un número HLB a cada agente tensoactivo y se relaciona mediante una escala según su aplicaciones adecuadas de la siguiente forma:

Tabla 3. Escala HLB y su aplicación.

Oscilación	Aplicación
3-6	Emulsionante W/O
7-9	Agente de mojado
8-18	Emulsionante O/W
13-15	Detergente
15-18	Solubilizante

Fuente: Emulsiones, Teoría y práctica. Paul Becher

Como puede observarse, sólo aquellos productos con HLB que oscilan entre 3 y 6 son adecuados para emulsiones W/O, mientras que sólo aquellos con números entre 8 y 18 facilitarán las emulsiones O/W. Los agentes con números HLB de diferentes escalas, aunque poseen propiedades tensoactivas, no se pueden emplear como agente emulsionantes. [2]

La solubilidad de un emulsionante está relacionada con su valor de HLB. La dispersión de un emulsionante en agua aumenta cuando se incrementa este valor, como se muestra a continuación: [5]

Tabla 4. Dispersión en el agua de diversos valores HLB

Dispersión	Intervalo HLB
No hay dispersión	**1-4**
Poca dispersión	**3-6**
Dispersión lechosa por agitación	**6-8**
Dispersión lechosa estable	**8-10**
Dispersión de translúcida a clara	**10-12**
Solución clara	**+13**

Fuente: Introducción a la ciencia de los alimentos. Tomo 2. O.R, Fennema.

Para conseguir una emulsión estable se precisa, por lo general, una mezcla de dos o mas emulsionantes (combinaciones de compuestos lipófilos e hidrófilos). Cuando estos se mezclan (A y B) para conseguir un valor de HLB intermedio de X, el porcentaje necesario para cada compuesto se calcula de la siguiente manera:

$$\%A = \frac{100(X - HLB_B)}{HLB_A - HLB_B} \qquad [3]$$

$$\%B = 100 - \%A \qquad [4]$$

A determinado valor de HLB, la estabilidad de la emulsión puede ser variable en función de los emulsionantes utilizados. Cada par de emulsionantes es capaz de originar distintos grados de estabilidad. Así, pues, se ha de evaluar

una serie de emulsiones, preparadas a partir de varias mezclas de emulsionantes con idénticos valores de HLB, para determinar el par más aconsejable.

Los valores del HLB ya han sido determinados para la gran mayoría de los emulsionantes usados en la industria. [5]. A continuación se enuncian los valores para los más comúnmente utilizados:

Tabla 5. Valores HLB de emulsionantes

Emulsionante	Valor HLB
Oleato de potasio	**20.0**
Oleato de sodio	**18.0**
Monoleato de polioxietilén sorbitán	**15.0**
Monoestearato de polioxietilén sorbitán	**14.9**
Lecitina (fracción soluble en alcohol)	**14.0**
Goma de acacia	**11.9**
Goma de tragacanto	**11.9**
Metilcelulosa	**10.5**
Triestearato de polioxietilén sorbitán	**10.5**
Gelatina	**9.8**
Monoestearato de sorbitán	**4.7**
Mono y diglicéridos (Aprox. del 61-69% del total son mono)	**3.5**
Monoestearato de glicerina	**3.4**
Monoestearato de propilenglicol	**3.4**
Mono y diglicéridos (Aprox. del 48-52% del total son mono)	**2.8**
Acido oleíco	**1.0**

Fuente: Introducción a la ciencia de los alimentos. Tomo 2. O.R, Fennema.

2.7 OBTENCIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LA EMULSIÓN.

En la valoración de emulsiones y de los materiales que se emplean para preparar emulsiones hay un número de medidas normalizadas que son de gran utilidad. A continuación se enunciarán las de mayor importancia para cada propiedad:

2.7.1 Medida de la tensión superficial

Se han catalogado los diferentes métodos para medir la tensión superficial e interfacial con respecto a su exactitud y con respecto a su facilidad de aplicación a líquidos puros o soluciones. La clasificación es como sigue:

2.7.1.1 Líquidos simples:

a. Elevación capilar.
b. Peso de la gota.
c. Método del anillo.
d. Presión de la burbuja.
e. Gota suspendida.

2.7.1.2 Soluciones.

a. Peso de la gota.
b. Método del anillo.
c. Burbuja o gota sesil.

2.7.2 Medida de la viscosidad

La viscosidad de una emulsión es con frecuencia un factor importante en la

determinación de su estabilidad. En una u otra forma, la mayor parte de los métodos que se presentarán a continuación, se usan para hacer medidas industriales, y la mayor parte de ellos se aplican para medidas que se refieren a emulsiones. La elección del método particular dependerá de la conveniencia y naturaleza del sistema particular que ha de ser examinado, y ellos son:

- Flujo a través de un tubo capilar u orificio.
- Métodos rotacionales.
- a) Bolas que caen, aguja que cae, etc.
  b) Burbuja ascendente.

2.7.3 Determinación del tipo de emulsión.

En muchas investigaciones, la determinación del tipo de emulsión que se produce puede ser importante. Desgraciadamente, una determinación inequívoca puede no ser siempre posible, y puede necesitarse un razonamiento deductivo basado en los datos obtenidos por diferentes métodos.[2]

2.7.3.1 Método de la conductividad: Cuando se introducen 2 electrodos en una emulsión, la corriente eléctrica pasa fácilmente a través de una tipo O/W, pero difícilmente por una W/O (excepto en las emulsiones en que el volumen rebasa el 60%). Se detecta el flujo de corriente en el sistema mediante un amperímetro o con una lámpara.

2.7.3.2 Método del colorante: Se basa en la capacidad de disolución del colorante en la fase continua. Se mezcla una pequeña cantidad del colorante en polvo (soluble en agua o aceite) con la emulsión y se examina el sistema

emulsión – colorante con un microscopio para comprobar la disolución del colorante. Si este es hidrosoluble, las emulsiones O/W se colorean uniformemente. Por el contrario si permanece en forma de partículas pequeñas no disueltas en la fase continua la emulsión es de tipo W/O.[5]

2.7.3.3 Método de dilución de fase: La dilución de una emulsión con agua o aceite sirve para determinar el tipo de emulsión. Si se mezcla una gota de agua con algunas gotas de emulsión, no se modifican los caracteres iniciales de la emulsión es del tipo O/W. El agua no es miscible con la fase continua en una emulsión W/O.

2.7.3.4 Método de la fluorescencia: Dado que los aceites presentan fluorescencia con luz ultravioleta, aparece un campo uniformemente fluorescente en las emulsiones W/O. En cambio en la O/W el campo no es uniforme. [5]

2.7.3.5 Mojado del papel de filtro: este método se aplica a las emulsiones de aceites pesados y agua, y depende de sus respectivas capacidades de mojar el papel de filtro. Una gota de emulsión se coloca sobre el papel, si el líquido se extiende rápidamente, dejando una pequeña gota en el centro, la emulsión es O/W. Si no tiene lugar el extendido, la emulsión es W/O. [2]

2.7.4 Determinación de la distribución del tamaño de gota.

En estudios de emulsiones el cambio en la distribución del tamaño de partícula con el tiempo es frecuentemente un dato importante. Hay en general 4 métodos distintos por los que esta información se puede obtener, los cuales son:

- Medida microscópica : realizada con un microscopio con micrómetro o con un microscopio electrónico.
- Métodos de sedimentación.
- Métodos de dispersión y transmisión de la luz.
- Métodos de recuento. [2]

2.7.5 Determinación de la estabilidad de la emulsión

La estabilidad de una emulsión puede ser establecida por varios métodos:

2.7.5.1 Determinación del grado de separación: se puede realizar de las siguientes formas:

- Por medio de la distribución del tamaño de partícula, pues se considera como una medida válida de esta propiedad.
- También se logra por medio de una técnica de hidrómetro que mide el cambio de densidad a medida que tiene lugar la separación.
- Por métodos turbidimétricos o nefelométricos.

2.7.5.2 Puesto que esta propiedad es en gran parte función de las propiedades eléctricas de la interfase, las medidas eléctricas son de gran importancia, entre ellas se encuentran:

- Determinación del potencial zeta por medio del límite móvil.
- Medida de microelectroforesis, que se refieren a medir la velocidad de migración de las gotitas de la emulsión, pues en el campo eléctrico, las partículas coloidales se dirigen hacia los electrodos.
- Por electroósmosis.

- Por electrodiálisis.

2.7.5.3 También se usan las pruebas de envejecimiento acelerado, como las siguientes:

- Almacenamiento a temperaturas elevadas, durante períodos de tiempo.
- Almacenamiento a temperaturas más bajas de las normales.
- Induciendo la velocidad de sedimentación por centrifugación: Esta prueba se realiza por medio de separadores centrífugos que trabajan a altas velocidades. No obstante se aplica la ley de Stokes Ec.[2] en la que se sustituye la aceleración de la gravedad por un término que depende de la forma y velocidad de la centrífuga, esto es:

$$V_C = \frac{2 * \omega^2 * R * r^2 * (d1 - d2)}{9 * \eta} \quad [5]$$

donde:

Vc: velocidad de formación de nata por centrifugación.
ω: Velocidad angular de la centrífuga.
R: Distancia de la muestra al centro de rotación.
r: Radio de la gotita .
g: Aceleración de la gravedad.
d1: Densidad de la fase dispersa.
d2: Densidad de la fase continua.
η: Viscosidad de la fase continua.

El valor de ω^2R es el factor que aumenta de manera obvia a muchas veces el efecto de la gravedad (ciertamente a muchos miles de veces), lo cual

acelera el proceso de separación de fases de la emulsión; si se supone que el efecto es directamente proporcional a la fuerza gravitacional, se puede predecir el comportamiento.[2]

Esto se logra relacionando las dos ecuaciones de la siguiente forma :

$$\frac{V}{V_C} = \frac{\dfrac{2g * r^2 * (d1 - d2)}{9\eta}}{\dfrac{2\omega * R * r^2 * (d1 - d2)}{9\eta}} \quad [6]$$

donde:

V: velocidad de sedimentación por gravedad.
Vc: velocidad de formación de nata por centrifugación.

Simplificando se obtiene que:

$$V = V_C * \frac{g}{\omega^2 * R} \quad [7]$$

donde g, ω y R son valores conocidos. Pues se sabe que:

$$\omega = \frac{\pi * n}{30} \quad [8]$$

donde:
n: Número de revoluciones por minuto. [7]

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 MATERIALES

Figura 1. Sistema en estudio

3.1.1 Materiales de proceso

- Leche entera en polvo Colanta, adicionada con vitaminas A y D. Análisis aproximado de:
  Calorías x 1 Kg: 480.
  Proteína % m/m: mínimo 26
  Grasa % m/m: mínimo 26
  Lactosa % m/m: 37
  Ceniza % m/m: máximo 6
  Humedad % m/m: máximo 4.5
  Acidez como ácido láctico % m/m: 1 a 1.3

- Agua ozonizada: concentración de O_3 de 0.4 ppm (mínimo).
- Azúcar blanca refinada Incauca.
- Esencias artificiales:
  Piña soluble. Referencia 80338 A. Lucta Grancolombiana S.A
  Coco soluble. Referencia 80325 A. Lucta Grancolombiana S.A
- Espesante: Carboximetil Celulosa. Referencia KN25. Química Amtex.
- Alcohol puro o extraneutro con 96°GL, el cual cumple con la NTC 620.

3.1.2 Materiales de ensayo

- Colorante hidrosoluble tartracina. Colony. Color Index 19.140. Amarillo No.5.
- Lecitina. Colony. Ref L 32.
- Goma Tragacanto. Referencia HS 23. Química Amtex.
- Monoestearato de glicerina. Referencia FS 56. Química Amtex.

3.1.3 Equipos

- Microscopio óptico Nikon. Model CS.
- Agitador mecánico Janke & Kunkel. Kika Werk IRW 20.
- Agitador magnético Janke & Kunkel. Ika COMBIMAG RCO.
- Centrífuga MLW T51.
- Botellas 400ml .
- Nevera comercial ICASA Deville Modelo ATE 120.
- Viscosímetro UK Ltda. Patente No. 2058341.
- Accumet pHmeter 910. Fisher Scientific.
- Triple beam balance Chaus y Balanza Fisher Model XA-200.
- Homogeneizador Gaulin. Serial 016507962. 5 Hp. Capacidad 200 gal/h.
- Napco Model 9000-D Autoclave.

- Ozonizador Ozon-o-Line E.X.
- Instrumentos de laboratorio: Pipetas, tubos de ensayo, tubos para centrífuga y beakers de diversas capacidades.

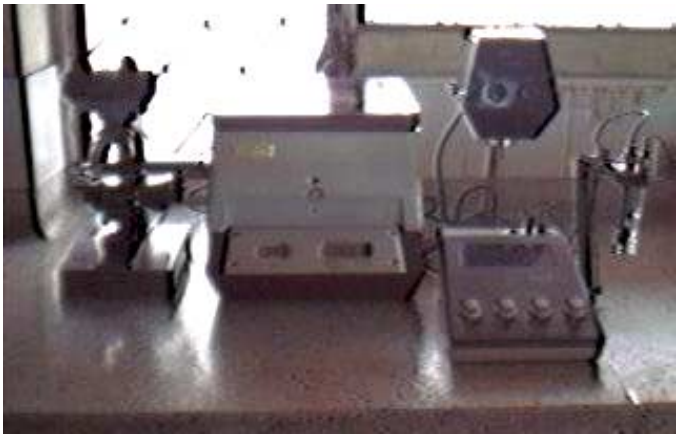


Figura 2. Algunos de los equipos utilizados en la experimentación.

Figura 3. Tanque de preparación de la piña colada.

3.2 MÉTODOS

ETAPA PREEXPERIMENTAL

3.2.1 Identificación del tipo de emulsión: Se llevó a cabo por medio del método del colorante, utilizando para este propósito la tartracina.

3.2.2 Elaboración de muestras : Se efectuaron una serie de ensayos con y sin emulsionantes, los cuales fueron almacenados a temperatura ambiente y de refrigeración. La forma en que se realizaron fue la siguiente:

Tabla 6. Muestras de la etapa preexperimental.

FECHA	ADITIVO
6 Agosto/2002	Sin aditivo
12 Agosto/2002	Acido benzoíco
15 Agosto/2002	Pectina rápida (alto metoxilo)
23 Agosto/2002	Pectina lenta (bajo metoxilo)
26 Agosto/2002	Lecitina
27 Agosto/2002	Goma Tragacanto
3 Septiembre/2002	Monoestearato de glicerina
4 Septiembre/2002	Cambios en el procedimiento
19 Septiembre/2002	Acido oleíco

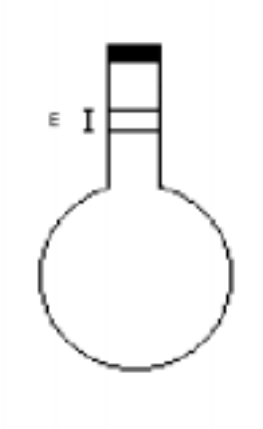
3.2.3 Selección de los emulsores.

Debido a que a estas muestras se les llevó a cabo un seguimiento del crecimiento de la altura de la fase superior, se eligieron los agentes con los que se obtuvo menor separación de fases, durante los 3 meses en que se monitorearon diariamente. La Fábrica de Licores del Tolima según este criterio, autorizó el uso de dos emulsionantes hidrófilos que son la lecitina y la goma tragacanto y uno lipófilo que es el monoestearato de glicerina, para con ellos aplicar el método HLB y definir las proporciones a las cuales se realizaron las pruebas.

3.2.4 Estandarización de un ensayo para modelar la separación de fases del producto durante el almacenamiento.

Tomando en cuenta que la Fábrica de Licores del Tolima, no cuenta con los instrumentos necesarios para la realización de pruebas muy elaboradas, se propuso una metodología para predecir la velocidad de separación de fases del producto, por medio de un "envejecimiento" acelerado de la emulsión, inducido por el proceso de centrifugación, así:

Se eligió la muestra de piña colada preparada de forma tradicional, que almacenada a temperatura ambiente o de refrigeración, presentó menor velocidad de sedimentación durante el tiempo que se tuvieron en seguimiento. A esta se le estableció un espesor de referencia de la fase superior de 0.5 cm; cuando la muestra alcanzó ese grado de separación se registró el tiempo de almacenamiento, el cual se definió como el primer día de separación, y con la información experimental del tiempo en ese punto y la altura total, se pudo obtener la velocidad de sedimentación por gravedad así:



$$V = \frac{E}{\theta_E} \quad [9]$$

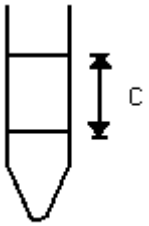
donde :

V: velocidad de sedimentación por gravedad. (cm/día)

E: espesor de referencia = 0.5 cm

θ_E: tiempo de sedimentación . (días)

Por otro lado, se sometió a centrifugación esta misma muestra, y se tomaron datos experimentales de la altura de la fase menos densa .vs. tiempo de centrifugación, hasta hallar una relación entre ellas, que dió como resultado, un valor de la velocidad de descremado por centrifugación que cumplía con la igualdad de la ecuación [10], así:



$$V_c = \frac{C}{\theta_c} \quad [10]$$

donde :

C: altura en el tubo de centrifugación (cm).

$\theta_{C:}$ tiempo de centrifugación (min).

$$V = V_C * \frac{g}{\omega^2 * R} \quad [7]$$

reemplazando:

$$V = \frac{C}{\theta_c} * \frac{g}{\omega^2 * R} \quad [11]$$

El valor de (g/ω^2R) siempre será una constante para efectuar los cálculos, pues los tres son valores fijos conocidos, ya que ω se calcula de la ecuación [8]. Con este procedimiento se obtuvo la altura C, que sirvió para modelar la separación de fases de las muestras del diseño experimental.

3.2.5 Verificación de la validez del modelo

Se efectuó centrifugando las 17 muestras de la Tabla 6 (9 muestras, 2 temperaturas, excepto la utilizada para modelar la separación), hasta encontrar el tiempo exacto que se tomaban hasta alcanzar el espesor de referencia C. Después se comparó el valor de la velocidad de sedimentación por gravedad obtenido por la ecuación [11], con el valor real al cual alcanzaron el primer día de separación, es decir, 0.5 cm , debido a que este era conocido por el monitoreo diario que se llevó del crecimiento de la altura de la fase superior de estas pruebas. El análisis de la desviación estos datos, entregó una noción de

la precisión de la estandarización y de su eficacia en el momento de predecir *V.*

ETAPA EXPERIMENTAL

3.2.6 Preparación de las muestras

Todas las muestras se elaboraron con un volumen de 2 litros, que fueron distribuidos en botellas de 400 ml y que se prepararon de la siguiente forma: Dos formulaciones básicas fueron sometidas a dos procedimientos distintos; a todas las combinaciones se les aplicó un tiempo de homogeneización de 1 hora para cada paso de mezclado y se les realizaron adiciones de los emulsionantes en diversas proporciones determinadas por el método HLB. Las condiciones fueron:

- Formulación 1: Es la que contiene las cantidades y materias primas con que siempre se ha producido la piña colada, descrita en los materiales de proceso, adicionándole únicamente ácido benzoíco.

- Formulación 2: En esta, se disminuyó la cantidad de espesante adicionada en un 20% y se agregó ácido benzoíco .

- Procedimiento 1: Es el que tradicionalmente se lleva a cabo, sólo que en la adición del emulsionante, se usó el método del agente en agua referenciado en el ítem 2.2.2.1. Se efectúa como sigue:

1. Al agua se le adicionan el azúcar y el espesante.
2. Por otro lado se mezclan el alcohol con las esencias.
3. Seguidamente se adiciona la leche a la mezcla del paso 1.

4. Por último se incorpora el alcohol

- Procedimiento 2: En este caso el agente se agregó según el método de la adición alternada, explicado en el numeral 2.2.2.4. Se distribuyó la cantidad de agua total a adicionar entre las diversas materias primas y se mezclaron los sistemas independientes en el mismo orden que se enuncian, de la siguiente forma:

1. Agua + espesante + azúcar + conservante**.**
2. Agua + leche en polvo**.**
3. Por otro lado se homogeneizaron el alcohol junto con las esencias, para finalmente incorporarse a lo anterior.

La proporción en que se adicionaron a cada ensayo fue especificada por el método del equilibrio hidrófilo-lipófilo (descrito en el numeral 2.6) teniendo en cuenta que cada combinación de emulsionantes, se utilizó con idénticos valores de HLB, con el fin de evaluar el efecto en la emulsión, para así compararlos y determinar el par más aconsejable. El diseño experimental se puede observar en la Tabla 11, y en él, las variables y los factores de diseño están distribuidos así:

- Emulsionantes: 4 niveles.
- Formulación: 2 niveles.
- Procedimiento: 2 niveles.
- Temperatura: 2 niveles.
- La variable dependiente es el tiempo de sedimentación.

Con esta información se obtuvo un diseño factorial de la siguiente forma:

$$2^3 * 4 = 32$$

Por otro lado, se tomaron los datos iniciales de pH y viscosidad (cp) para todas las muestras preparadas, para tenerlos como referencia de la variación de estas características de una prueba a otra. Finalmente se almacenaron todas las pruebas a dos temperaturas diferentes:

- En la nevera a temperatura de 8 ± 1 °C.
- A temperatura ambiente de Ibagué 24 ± 1 °C. Un estimado de la oscilación de la temperatura durante el año, se muestra a continuación:

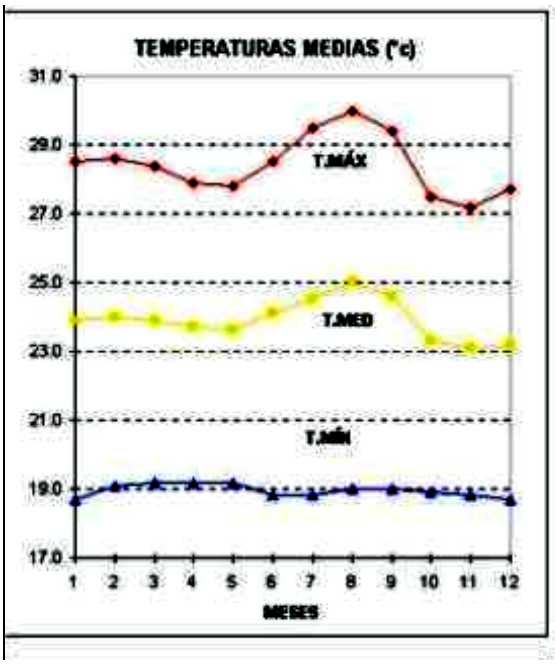


Figura 4. Estimado de la temperatura de Ibagué.[8]

3.2.7 Cálculos para la elección de las dos muestras con mayor tiempo de estabilidad.

Después de obtener las muestras, se les sometió a la prueba de "envejecimiento" acelerado, centrifugando hasta que se encontró el tiempo preciso en el cual lograron llegar al espesor estándar, para después por medio de la ecuación [11], calcular las velocidades de sedimentación por gravedad de cada una de las muestras.

Después de haber obtenido *V*, se pudo predecir el tiempo en que se alcanza el primer día de separación, es decir la altura de fase superior de 0.5 cm, ya que se tiene la relación de cómo se comporta la sedimentación con respecto al tiempo.

Al comparar ya sean los datos de velocidad o los de predicción del primer día de separación, se pueden elegir las dos muestras que presenten mayores tiempos de estabilidad, es decir, menores velocidades de sedimentación.

3.2.8 Tratamiento de las dos muestras seleccionadas

Se prepararon 75 litros de cada formulación (debido a que éste era el volumen mínimo con el cual operaba el homogeneizador) , para someterlas a los siguientes procedimientos:

- Se usaron las botellas lavadas como se hace normalmente y por otro lado se utilizaron botellas esterilizadas en la autoclave, para aumentar las condiciones de asepsia y se observó la influencia de este proceso de envasado en la conservación del producto.

- Debido a que en la Fábrica de licores del Tolima, no se contaba con los elementos necesarios para efectuar un proceso que permitiera lograr una mayor uniformidad en las emulsiones, se realizó una solicitud a la empresa Productos Lácteos del Tolima, en la cual se nos autorizó para utilizar el homogeneizador industrial en las dos muestras, para después analizar el impacto de este proceso en el comportamiento de la emulsión.

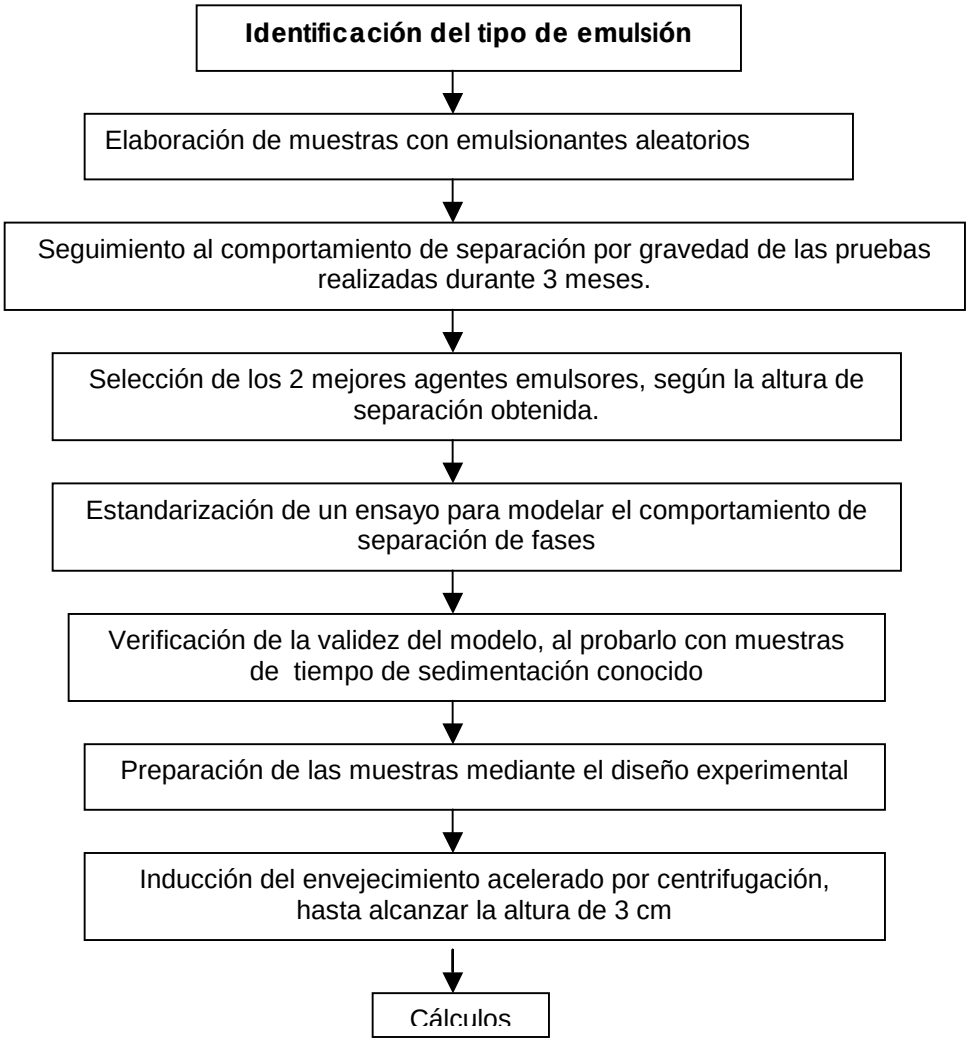
Estos dos ensayos fueron sometidos a una evaluación microbiológica, realizada en el Laboratorio de Bromatologìa del Hospital Federico Lleras, y a un panel de catación compuesto de 10 personas, con el propósito de observar si se modificaron estos aspectos de la piña colada, después de ser sometida a las variaciones antes mencionadas.

Por último, se centrifugaron nuevamente y se obtuvieron las velocidades de descremado de las muestras, para luego compararlas y decidir cual era la más estable, con lo cual se consiguió el principal objetivo, el cual fue retardar la separación de fases de la emulsión el máximo tiempo posible.

Tabla 7. Velocidad de descremado de las muestras finales

MUESTRA	BOT. LAVADAS		BOT. ESTERILIZADAS	
	HOMOGEN.	SIN HOMO.	HOMOGEN.	SIN HOMO.
1				
2				

La descripción de la metodología utilizada para el estudio del producto se muestra a continuación:


Identificación del tipo de emulsión
Elaboración de muestras con emulsionantes aleatorios
Seguimiento al comportamiento de separación por gravedad de las pruebas realizadas durante 3 meses.
Selección de los 2 mejores agentes emulsores, según la altura de separación obtenida.
Estandarización de un ensayo para modelar el comportamiento de separación de fases
Verificación de la validez del modelo, al probarlo con muestras de tiempo de sedimentación conocido
Preparación de las muestras mediante el diseño experimental
Inducción del envejecimiento acelerado por centrifugación, hasta alcanzar la altura de 3 cm
Cálculos

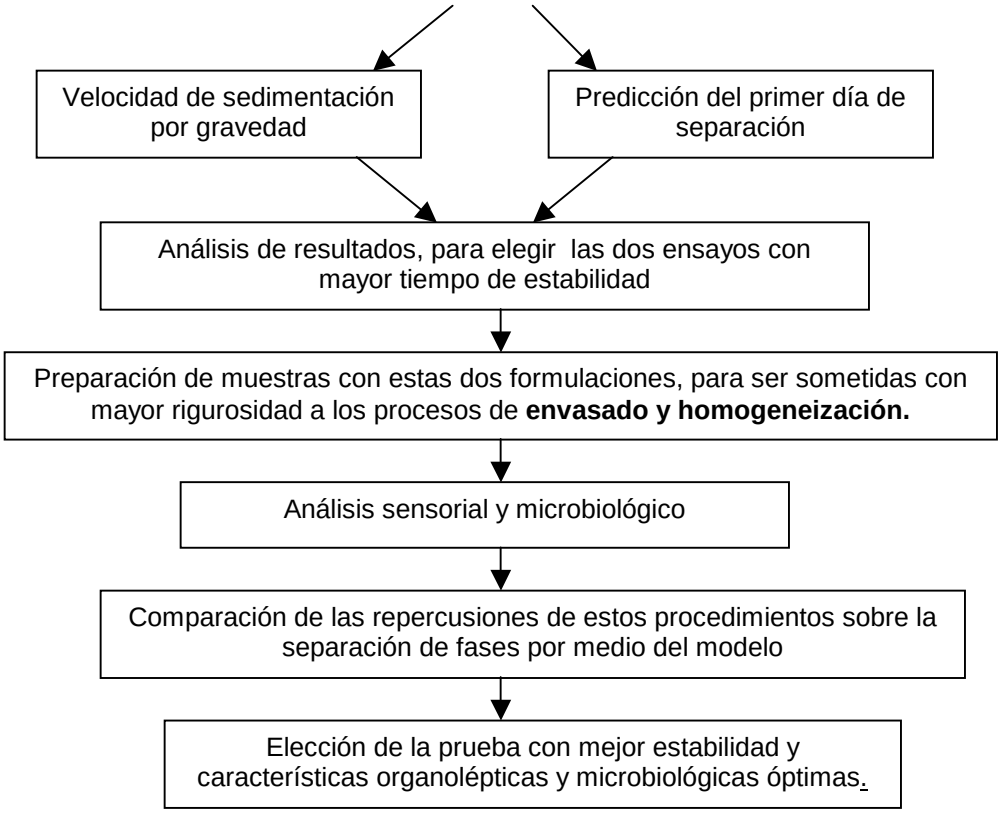


Figura 5. Diagrama de flujo del estudio del comportamiento de separación de fases.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

ETAPA PREEXPERIMENTAL

4.1 Identificación del tipo de emulsión: La caracterización de la emulsión mostró que era O/W.

4.2 Preparación y tiempo de separación de las muestras

Tabla 8. Tiempo en que las muestras alcanzaron 0.5 cm de separación

ADITIVO	TEMP. ALMAC.	t. SEPARACIÓN (días)
Sin aditivo	Ambiente	43
	Refrigeración	61
Acido benzoíco	Ambiente	42
	Refrigeración	60
Pectina rápida	Ambiente	51
	Refrigeración	63
Pectina lenta	Ambiente	55
	Refrigeración	63
Lecitina	Ambiente	62
	Refrigeración	73
Goma Tragacanto	Ambiente	58
	Refrigeración	69
Monoestearato de glicerina	Ambiente	52
	Refrigeración	61
Acido oleíco	Ambiente	44
	Refrigeración	59
Cambios en el procedimiento	Ambiente	38
	Refrigeración	49

Figura 6. Muestras de la etapa preliminar.

4.3 Selección de los emulsores

Analizando los tiempos de sedimentación de los ensayos preliminares mostrados en la Tabla 8, se eligieron las muestras preparadas con los dos mejores agentes hidrofílicos, es decir, la lecitina y el tragacanto, y con el mejor lipófilo que fue el monoestearato de glicerina.

4.4 Estandarización del ensayo para modelar el comportamiento de separación de fases.

Este procedimiento se realizó con el ensayo preparado el 6 de agosto y que fue almacenado a temperatura de refrigeración, pues presentó menor velocidad de sedimentación entre las dos muestras de formulación tradicional. Durante el almacenamiento de este ensayo, se observó el siguiente comportamiento de separación:

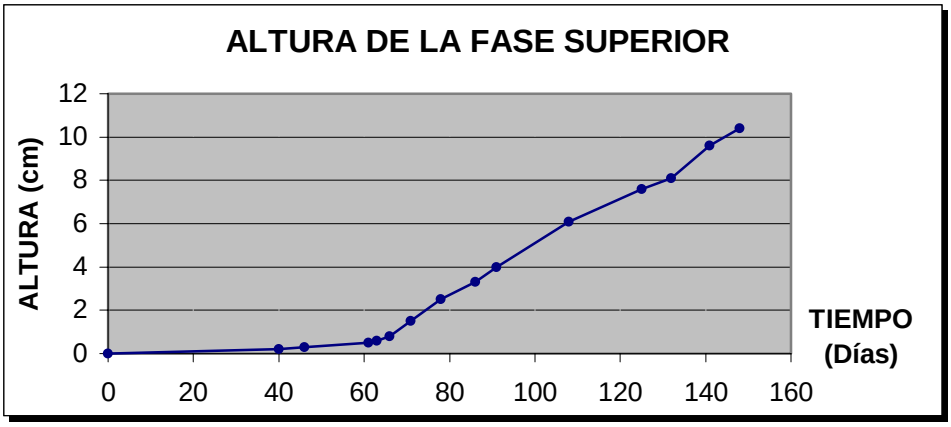


FIGURA 7. Velocidad de sedimentación de la muestra preparada el 6 de Agosto.

La velocidad de separación de fases del producto, en la cual alcanzó 0.5 cm, fue:

$$V = \frac{0.5\text{cm}}{61\text{días}} = 9.48 * 10^{-8}\ \text{cm}/\text{s}$$

Con este valor, se sometió esta misma prueba a centrifugación para encontrar un V_c que cumpliera con la ecuación [10],

$$V = Vc * \frac{900 * 9.81}{\pi^2 * 5300^2 * 0.235}$$

donde:

Número de revoluciones por minuto = 5300 rpm

Distancia de la muestra al centro de rotación = 0.235 m

Aceleración de la gravedad = 9.81 m/s

Reemplazando y simplificando se tiene:

$$9.48 * 10^{-8}\ cm/s = V_c * \frac{900 * 9.81}{\pi^2 * 5300^2 * 0.235}$$

$$V_c = \frac{C}{\theta_C} = \frac{9.48 * 10^{-8}\ cm/s}{1.355 * 10^{-4}} = 6.996 * 10^{-4}\ cm/s$$

Conociendo el valor al que se debía llegar, se efectuaron las centrifugaciones las veces necesarias, hasta encontrar la altura y el tiempo que cumplieron con la igualdad , en el siguiente orden:

Tabla 9. Centrifugaciones realizadas en la estandarización

C (cm)	θ_C (min)	θ_C (s)	V_{CE} (cm/s)
1.0	30	1800	$5.555*10^{-4}$
2.3	60	3600	$6.388*10^{-4}$
3.9	90	5400	$7.222*10^{-4}$
2.5	65	3900	$6.410*10^{-4}$
2.9	70	4200	$6.904*10^{-4}$
3.1	75	4500	$7.111*10^{-4}$
3.4	80	4800	$7.083*10^{-4}$
2.9	71	4260	$6.808*10^{-4}$
3.0	72	4320	$6.944**10^{-4}$
3.0	73	4380	$6.849*10^{-4}$
3.1	74	4440	$6.982*10^{-4}$

Como se observa, el valor más aproximado al teórico es el de 3 cm en 72 min, ya que cumple la relación, pues $6.944*10^{-4}$ cm/s ≈ $6.996*10^{-4}$ cm/s. Por lo tanto

3 cm es el altura que se utilizó para modelar la separación de fases de las muestras. Al graficar los datos se obtiene:

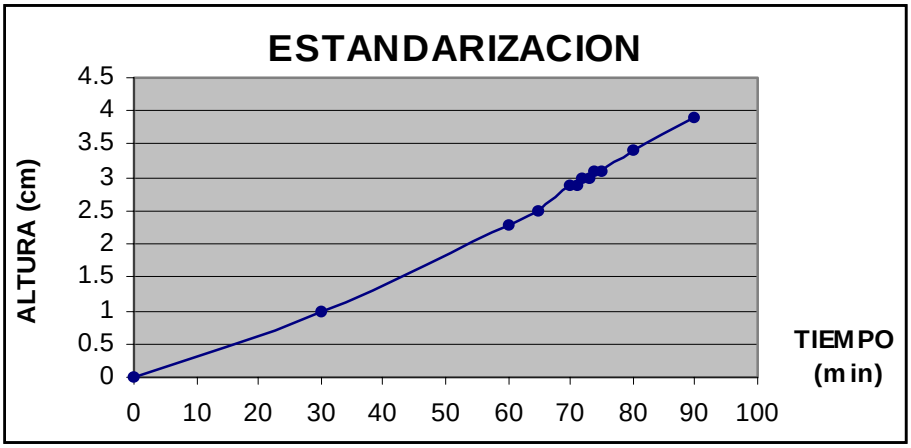


FIGURA 8. Centrifugaciones de la estandarización

4.5 Verificación de la validez del modelo

Utilizando las muestras almacenadas reportadas en la Tabla 8 (17 en total, pues se usó una para la estandarización), se procedió a verificar la validez del modelo, sometiéndolas a centrifugación hasta alcanzar los 3 cm de separación y corroborando la concordancia del modelo entre los tiempos de sedimentación reales y los de centrifugación respectivamente.

Se ilustrará el procedimiento para obtener el tiempo en que se alcanza el primer día de separación (0.5 cm), para la muestra sin aditivos. Los demás cálculos se realizaron de igual forma y se encuentran consignados en la Tabla 10 :

$$V_c = \frac{3\ \text{cm}}{54\ \text{min}} = 5.555 * 10^{-2}\ \text{cm}/\text{min}$$

$$V = \frac{E}{\theta_E} = Vc * \frac{900 * 9.81}{\pi^2 * 5300^2 * 0.235} = 5.555 * 10^{-2} * 1.355 * 10^{-4} = 7.527 * 10^{-6}\ cm/min$$

despejando θ_E:

$$\theta_E = \frac{E}{V} = \frac{0.5\ cm}{7.527 * 10^{-6}\ cm/min} = 66427.528\ min = 46.13\ días$$

TABLA 10. Datos obtenidos con la estandarización para las muestras

ADITIVO	T. Alm.	t. Real (días)	θ_C (min)	t. mod (días)	% Error
Sin aditivo	Amb.	43	54	46.13	7.28
Acido benzoíco	Amb.	42	51	43.56	3.71
	Refrig.	60	66	56.38	6.03
Pectina rápida	Amb.	51	62	52.96	3.84
	Refrig.	63	77	65.77	4.40
Pectina lenta	Amb.	55	75	64.06	16.47
	Refrig.	63	76	64.92	3.05
Lecitina	Amb.	62	78	66.62	7.94
	Refrig.	73	82	70.04	4.06
Goma Tragacanto	Amb.	58	74	63.21	8.98
	Refrig.	69	82	70.04	1.51
Monoestearato de glicerina	Amb.	52	65	55.52	6.77
	Refrig.	61	77	65.77	7.82
Acido oleíco	Amb.	44	48	41.00	6.82
	Refrig.	59	72	61.50	4.24
Cambios en el procedimiento	Amb.	38	50	42.71	12.39
	Refrig.	49	62	52.96	8.08

En el análisis de los porcentajes de error se tomaron en cuenta los datos de los emulsionantes a utilizar, es decir la lecitina, el tragacanto y el monoestearato. Al promediar se obtuvo que $\overline{X}$ = 6.18%, y la desviación estándar fue S = 2.83%. Según la Fábrica de Licores del Tolima, el tiempo usual de rotación en el mercado de la piña colada "La Sombrerera" es de alrededor 3 meses; Sin embargo, se han registrado devoluciones de producto, que pueden comenzar a presentarse en un período desde un mes y medio en adelante. Por otro lado, teniendo en cuenta la desviación, la empresa consideró que el error en la predicción no era muy significativo, pues estimó que el ajuste de los datos era bastante bueno, por lo que aprobó el modelo.

4.6 Preparación de las muestras.

Utilizando el método del equilibrio hidrófilo-lipófilo se seleccionaron los valores de HLB de los sistemas emulsionantes utilizados para preparar el conjunto de muestras y hacerles seguimiento. Estos valores oscilaron en un HLB entre 8 y 12. La empresa Fábrica de Licores del Tolima consideró que esta información es de carácter confidencial; por esta razón no se declaran en este documento. El diseño mediante el que se elaboraron las pruebas fue el siguiente:

Tabla 11. Diseño experimental

ADITIVOS	PROCEDIMIENTO 1				PROCEDIMIENTO 2			
	FORM 1		FORM 2		FORM 1		FORM 2	
	T1	T2	T1	T2	T1	T2	T1	T2
LEC(%) + MONOES(%)	P.1	P.1	P.1	P.1	P.1	P.1	P.1	P.1
LEC(%) + MONOES(%)	P.2	P.2	P.2	P.2	P.2	P.2	P.2	P.2
G.TR(%)+ MONOES(%)	P.1	P.1	P.1	P.1	P.1	P.1	P.1	P.1
G.TR(%)+ MONOES(%)	P.2	P.2	P.2	P.2	P.2	P.2	P.2	P.2

En este caso P es la proporción en la que se agregaron los emulsionantes a las muestras.

A todas las ensayos realizados, se les registró el valor de pH y viscosidad antes del almacenamiento. En general, los valores fluctuaron de la siguiente forma:

Tabla 12. Rango de valores de μ y pH para todas las muestras

MEDIDA	pH	Viscosidad (cp)
RANGO	6.35 - 6.84	700 - 1500

Los datos para cada una de las pruebas se encuentran consignados en la Tabla 20 en el Anexo A. El almacenamiento de la muestras se realizó así:

FIGURA 9. Muestras almacenadas a las 2 temperaturas.

4.7 Muestra de cálculo

Para todas las pruebas realizadas, se efectuó el mismo procedimiento para obtener los valores que permitieron elegir la muestra con mayor estabilidad. A continuación se ilustra un ejemplo de cómo se obtuvieron los datos:

A la prueba realizada el 24 de enero de 2003, con las condiciones siguientes: procedimiento 1, formulación 1 y temperatura 1, en la proporción 1 de lecitina más monoestearato de glicerina, se le registró un tiempo de centrifugación de 92 minutos (ver Tabla 21), con el cual se predijo el primer día de separación así:

$$V_c = \frac{3\ \text{cm}}{92\ \text{min}} = 3.261 * 10^{-2}\ \text{cm}/\text{min}$$

$$V = Vc * \frac{900 * 9.81}{\pi^2 * 5300^2 * 0.235} = 3.261 * 10^{-2} * 1.355 * 10^{-4} = 4.418 * 10^{-6}\ \text{cm}/\text{min}$$

conociendo este dato, el cual se supone debe ser aproximadamente la velocidad real de sedimentación (ver Tabla 22), entonces se predijo directamente el primer día de separación, despejando el tiempo real de la ecuación [8]:

$$\theta_E = \frac{E}{V} = \frac{0.5\ \text{cm}}{4.418 * 10^{-6}\ \text{cm}/\text{min}} = 113173.382\ \text{min} = 78.59\ \text{días}$$

De esta manera se realizaron las predicciones de θ_E (ver Tabla 23), para las muestras restantes. Todos los resultados de este ítem se encuentran consignados en el Anexo A.

4.8 Elección de las dos muestras con mayor tiempo de estabilidad.

Según los resultados obtenidos en los que se pronostica el primer día de separación (Tabla 23), para las muestras del diseño experimental por el modelo estandarizado, se encuentra que las pruebas con mayor estabilidad presentan las siguientes características:

Tabla 13. Proceso de selección de los agentes emulsionantes

EMULSIONANTES	θ_E (días)	PROP.	FORM.	PROC.	TEMP.
LEC(%)+MONOES(%)	128.12	2	1	1	2
LEC(%)+MONOES(%)	145.22	2	1	2	2

Al observar las tablas de resultados, es bastante evidente que la temperatura es un factor decisivo en la estabilidad de la emulsión, pues la refrigeración es un proceso que claramente retarda el proceso de separación de fases, sin embargo, debido a que durante el tiempo de rotación del producto, el almacenamiento no se lleva a bajas temperaturas, estas muestras serán tenidas en cuenta en las recomendaciones, pero no serán las elegidas para continuar con los procesos de transformación y mejoramiento de la calidad, porque no presentan las condiciones a las cuales se comercializa.

Por ello se elegirán las combinaciones que tengan menor velocidad de separación de fase a temperatura ambiente, las cuales son:

Tabla 14. Elección de los mejores emulsionantes a temperatura ambiente

EMULSIONANTES	θ_E (días)	PROP.	FORM.	PROC.	TEMP.
LEC(%)+MONOES(%)	123.88	2	1	2	1
G.TR(%)+MONOES(%)	111.04	1	1	2	1

Se observa que para ambas pruebas, el procedimiento 2 y la formulación 1 son factores que coinciden, sin embargo, el valor HLB 1 es mas conveniente en la mezcla de tragacanto con el monostearato, mientras para la mezcla lecitina y monoestearato resultó más eficaz el valor HLB 2. El tiempo de estabilidad de las dos muestras mejoró con respecto al tiempo normal de sedimentación en el orden siguiente:

Tabla 15. Aumento en el tiempo de estabilidad

Tipo de muestra	Normal promedio	%Lec + %Mon	%G.tr+ %Mon
θ sedimentación	60	123.88	111.04
% incremento	-	106.45	85.09

Posteriormente, estas pruebas se sometieron a diversos procedimientos, los cuales están referenciados en la Tabla 7.

4.9 Análisis microbiológico de las muestras seleccionadas.

Los requisitos generales y específicos de los licores, se encuentran detallados en el Decreto 3192 de1983 y sus modificaciones parciales que son los decretos 761 de 1993, 2311 de 1996 y 365 de1994. Las especificaciones para la piña colada están consignadas en el Artículo 16, el cual se presenta en el Anexo B.

El estudio bacteriológico de las pruebas fue efectuado en el Laboratorio de Bromatología del Hospital Federico Lleras de Ibagué el 31 de Marzo de 2003, para todos los procedimientos posteriores, la muestra 1 corresponde a la combinación de lecitina y monoestearato, y la 2 a la de la goma tragacanto con el mismo. Esta prueba arrojó los siguientes resultados:

Tabla 16. Análisis Microbiológico

ENVASADO	Botellas lavadas		Botellas esterilizadas	
MUESTRA	**1**	**2**	**1**	**2**
Fecha Preparación	25 Marzo	27 Febrero	5 Marzo	28 Febrero
u.f.c Microorg. Mesófilos/ml	56	1470	70	58
u.f.c Coliformes / ml	<10	<10	<10	<10
u.f.c Estafilococo Coagulasa positiva/ml	<100	<100	<100	<100
u.f.c Mohos y Levaduras/ ml	<10	<10	<10	<10
Salmonella s.p./25 ml	Negativo	Negativo	Negativo	Negativo

Se nota que las pruebas envasadas en las botellas sometidas a la esterilización, presentan menor cantidad de microorganismos mesófilos que la piña colada almacenada en las botellas que fueron únicamente lavadas.

4.10 Análisis organoléptico de las muestras.

El instrumento sensorial mediante el cual se llevó a cabo la evaluación del producto para las dos formulaciones se encuentra en el Anexo C.

El panel de catación fue realizado el 11 de Abril, y en él participaron 10 personas que emitieron su concepto de los productos de la Tabla 14, calificándolos de la siguiente forma, según la Tabla 17:

Tabla 17. Resultados del análisis sensorial.

FACTOR DE CALIDAD	AUS. DE DEFECT.				COLOR				AROMA Y SABOR				CONSIST.				TOTAL			
MUESTRA	1		2		1		2		1		2		1		2		1		2	
EVALUADOR	**H**	**S**	**H**	**S**	**H**	**S**	**H**	**S**	**H**	**S**	**H**	**S**	**H**	**S**	**H**	**S**	**H**	**S**	**H**	**S**
1	3	4	4	3	4	4	4	4	8	7	7	8	4	4	3	3	19	19	18	18
2	4	3	3	3	4	4	4	4	8	6	7	7	4	4	4	3	20	17	18	17
3	4	4	3	3	4	3	4	4	6	7	8	6	4	4	4	3	18	18	19	16
4	4	3	4	3	4	4	4	4	8	7	8	6	4	3	4	4	20	17	20	17
5	4	3	4	3	4	4	3	4	7	7	8	7	4	4	4	3	19	15	19	17
6	4	3	4	3	4	4	4	4	8	7	6	7	4	3	4	4	20	17	18	18
7	4	4	3	3	4	4	4	4	7	6	6	7	4	3	3	4	19	17	16	18
8	4	3	3	3	4	4	4	4	8	7	8	8	4	4	4	4	20	18	19	19
9	4	4	3	3	4	4	4	4	8	7	8	6	3	4	4	3	19	19	19	16
10	3	3	3	3	4	4	4	4	7	7	8	6	4	3	4	3	18	17	19	16
TOTAL																	19.2	17.4	18.5	17.2

Donde:

H: producto homogeneizado.

S: producto sin homogeneizar.

Según la Fábrica de licores del Tolima, la calidad del producto se clasifica así:

18-20 Óptima

17-18 Muy Buena

16-17 Buena

14-16 Regular

< 14 Mala

Con los datos obtenidos y según la escala, se nota que la aceptabilidad de todos los ensayos está en un rango bastante alto de acuerdo a los estándares de la empresa.

Entre las observaciones generales realizadas, se encontró que las personas opinaron que el producto elaborado con la combinación de tragacanto y monoestearato presentaba algunos sólidos insolubles de tamaño muy pequeño, lo cual podría ser debido a la calidad de los emulsionantes utilizados. Por otro lado, la piña colada a veces puede presentar partículas negras que tal vez provengan de las materias primas con las que se elabora, entre las cuales pueden estar el azúcar o el CMC. Todos estos defectos se eliminaron con la homogeneización, pues como es evidente en los resultados, las muestras sometidas a esta práctica tuvieron mayor aceptabilidad entre los evaluadores.

Con los datos obtenidos en el panel de catación, resulta obvio que la mejor muestra es la de lecitina con monoestearato homogeneizada, pero se elegirá para el perfeccionamiento del producto, la que no fue sometida al paso por el homogeneizador, pues éste procedimiento no está implementado en la empresa.

4.11 Obtención de la velocidad de sedimentación de las muestras finales.

Con el mismo procedimiento del numeral 3.6, se efectuó el análisis de los ensayos finales, el cual arrojó la siguiente información:

Tabla 18. elocidad de descremado de las muestras finales 10^6 (cm/s)

MUESTRA	BOT. LAVADAS		BOT. ESTERILIZADAS	
	HOMOGEN.	SIN HOMO.	HOMOGEN.	SIN HOMO.
1	1.937	2.883	1.883	2.783
2	2.169	3.067	2.020	2.976

Tabla 19. Predicción del primer día de separación (días)

MUESTRA	BOT. LAVADAS		BOT. ESTERILIZADAS	
	HOMOGEN.	SIN HOMO.	HOMOGEN.	SIN HOMO.
1	179.25	120.43	184.33	124.76
2	160.12	113.22	171.87	116.66

En estos datos se puede observar claramente que la muestra que presenta mayor tiempo de estabilidad es la número 1, que es la combinación de lecitina con monoestearato, con las características de la Tabla 14. Esta muestra fue sometida a los procedimientos de transformación y mejoramiento de las condiciones de elaboración, homogeneización y asepsia, y en todos estos aspectos, probó ser la mejor, por lo cual sería la más recomendable en el momento de implementar una optimización en la obtención del producto al contemplar la viabilidad de suministrarlo continuamente. Puesto que el objetivo era aumentar la vida útil con las condiciones que se utilizan en la empresa, el ensayo sin homogeneizar y con botellas lavadas, será el que se utilice para continuar produciendo la piña colada en la Fábrica de Licores del Tolima.

5. CONCLUSIONES.

- Se demostró la eficacia del uso de emulsionantes en el producto, pues el tiempo en que se presentaba la separación de fases, se retardó en una proporción considerable con cualquiera de las dos combinaciones de emulsionantes, lo cual le permite a la empresa analizar la posibilidad de suministrar la piña colada de manera continua en el mercado.

- La estabilidad del producto con respecto a la temperatura, es de gran importancia, puesto que al momento de comercializarlo, debe estar almacenado durante diferentes períodos de tiempo, por lo que puede estar expuesto a temperaturas relativamente altas o bajas que contribuyan al proceso de descremado. Según el estudio aquí realizado, la temperatura de refrigeración es la más conveniente para el proceso de conservación del producto.

- El modelo de predicción de la separación, arrojó un valor bajo de desviación que la empresa consideró de poca relevancia, por lo que fue aprobado y utilizado satisfactoriamente en las muestras.

- El método de la adición alternada del agente emulsionante, mostró ser de mayor efectividad para las dos combinaciones de estabilizadores. Por otro lado, se notó que el método del agente en agua, dió como resultado dispersiones mucho más groseras en comparación, ya que al observarse aparentemente presentaban una gama amplia de tamaños de partícula, el cual es un factor que generalmente contribuye a la inestabilidad de las emulsiones.

- La combinación de lecitina con el monoestearato fue el mejor emulsionante para proveer estabilidad, pues en general dio menores velocidades de sedimentación para cada uno de los factores probados en este estudio.

- El aumento del tiempo de vida de anaquel, respecto a los valores del tiempo de separación normal (Tabla 8),se puede representar de la siguiente forma para las dos muestras elegidas (Tabla 14):

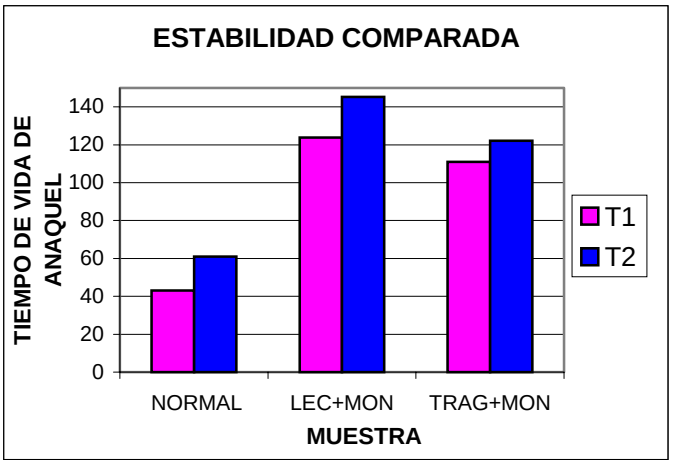


Figura 10. Estabilidad comparada

En la gráfica se observa que el incremento para la combinación de lecitina con monoestearato es de alrededor de 80 días, mientras que en la mezcla del tragacanto con el monoestearato es del orden de 68 días, por lo que se hace evidente que los cambios realizados a todo el proceso de obtención de la piña colada, fueron beneficiosos para retardar la separación de fases

- La agitación utilizada en la Fábrica de Licores del Tolima no brinda la eficacia necesaria para lograr una emulsión realmente homogénea. Al someter a las muestras al proceso de pasar por un orificio pequeño a alta

presión en el homogeneizador, se observa que en la predicción del tiempo de sedimentación del producto, este es un factor de bastante trascendencia en la separación, pues la producción de emulsiones por técnicas ordinarias, dan como resultado gotitas de la fase dispersa que tienen una distribución de diámetros, lo cual no es conveniente, pues lo ideal es conseguir una gama por lo menos estrecha de tamaño de gota.

- La homogeneización brinda aún menor velocidad de separación mejorando la vida útil del producto en 119 días, lo cual sería el ideal para aumentar la rotación del producto.

- La viscosidad de las muestras osciló, como era de esperarse según la cantidad y el tipo de emulsionante adicionado. Las dos pruebas finales presentaron una viscosidad relativamente mayor con respecto al producto preparado regularmente.

- El pH de las muestras, no mostró ningún tipo de patrón de comportamiento característico con respecto a los cambios realizados.

- El modelo de separación de fases, es una herramienta útil, que la empresa puede continuar utilizando para optimizar el proceso entero de obtención de la piña colada, hasta llegar a un punto mayor que el que se logró en esta investigación.

- La centrifugación probó ser un método eficaz par lograr una sedimentación acelerada de la emulsión y una manera acertada para predecir la separación de fases.

6. RECOMENDACIONES

- Debido a que la estabilidad de la emulsión es variable en función de los emulsionantes utilizados, pues a determinado valor de HLB, cada par de agentes pueden originar distinto grado de equilibrio, se sugiere evaluar otras series de emulsiones preparadas a partir de otras clases u otras concentraciones de emulsionantes a los usados en este trabajo. Entre ellos se aconseja la yema de huevo que contiene: lecitina la cual es su mayor componente tensoactivo, y es un buen agente O/W y el colesterol que por el contrario contribuye a la formación de emulsiones W/O, por lo que podría ser una opción viable para realizar una experimentación.

- Sería conveniente implementar un sistema de filtración para eliminar cualquier tipo de impureza o sólido que pueda afectar las características sensoriales del producto.

- Es necesario mejorar las condiciones de asepsia del producto, pues debido a que es un alimento y a que la ley lo exige, los envases deben ser lo más higiénicos posibles, por lo cual se recomienda establecer el proceso de esterilización de las botellas en las que se almacenará la piña colada.

- El homogeneizador sería una adquisición de doble utilidad para el proceso, pues además del beneficio obvio en cuanto a la separación y textura del producto, viene provisto de un filtro que eliminaría una de las variables a mejorar en la elaboración.

- La dureza del agua es un factor a analizar cuando se seleccionan emulsionantes, pues en algunos casos en los que el agua no ha sido

suavizada, como la que se utiliza en la Fábrica de Licores del Tolima para la elaboración de la piña colada, algunos de estos agentes pueden formar precipitados y también pueden cambiar su aplicabilidad a la emulsión.

- Podría probarse realizar ensayos con otra diversidad de materias primas, como podría ser utilizar leche con menos contenido de grasa, o agua hervida entre otras.

- Debido al efecto de la temperatura, sería viable indicar en la etiqueta que el producto debe ser almacenado a temperatura de refrigeración para lograr una mayor preservación del producto durante el almacenamiento.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. http://www.uvg.edu.gt/~instinv/CECTA.htm
2. Becher, Paul.;1972. EMULSIONES, teoría y práctica
3. http://www.csi.es/asociaciones/api/libro/alimentos.htm
4. http://www.amazon.com/exec/obidos/redrect-home/ vecomscientifics.htm
5. O.R, Fennema. 1985. Introducción a la ciencia de los alimentos. Tomo 2.
6. http://www.redquimica.pquim.UNAM.mx/portal/seinet.htm
7. F.A Henglein; Compendio de tecnología química. 5ª edición.
8. http: //www cibertol.com/ubicación.shtml

ANEXO 1. TABLAS DE RESULTADOS

Tabla 20. VISCOSIDAD Y PH DE LAS MUESTRAS ANTES DEL ALMACENAMIENTO

PROCEDIMIENTO	1				2			
FORMULACIÓN	1		2		1		2	
VISCOSIDAD (cp) ó pH	μ	PH	μ	pH	μ	pH	μ	pH
PORCENTAJE 1 (LEC+MONOEST)	900	6.78	700	6.52	1000	6.66	850	6.72
PORCENTAJE 2 (LEC+MONOEST)	1200	6.56	800	6.54	1100	6.84	900	6.38
PORCENTAJE 1 (TRAG+ MONOE)	1000	6.79	800	6.62	1500	6.68	600	6.35
PORCENTAJE 2 (TRAG+ MONOE)	1400	6.49	1100	6.76	1200	6.80	800	6.60

Tabla 21. TIEMPO DE CENTRIFUGACIÓN (min)

PROCEDIMIENTO	1								2							
FORMULACIÓN	1				2				1				2			
TEMPERATURA	1		2		1		2		1		2		1		2	
MUESTRA O RÉPLICA	M	R	M	R	M	R	M	R	M	R	M	R	M	R	M	R
PORCENTAJE 1 (LEC+MONOEST)	92	90	115	117	85	84	100	100	103	105	123	123	98	99	118	120
PORCENTAJE 2 (LEC+MONOEST)	128	127	150	148	120	117	138	140	145	144	168	170	125	125	147	151
PORCENTAJE 1 (TRAG+ MONOE)	116	115	135	136	119	122	142	139	129	130	143	141	124	126	142	140
PORCENTAJE 2 (TRAG+ MONOE)	86	86	108	107	80	82	98	96	90	91	105	107	91	88	110	109

Tabla 22. VELOCIDAD DE SEDIMENTACIÓN POR GRAVEDAD * 10^6 (cm/min)

PROCEDIMIENTO	1								2							
FORMULACIÓN	1				2				1				2			
TEMPERATURA	1		2		1		2		1		2		1		2	
MUESTRA O RÉPLICA	M	R	M	R	M	R	M	R	M	R	M	R	M	R	M	R
PORCENTAJE 1 (LEC+MONOEST)	4.418	4.517	3.535	3.474	4.782	4.839	4.065	4.065	3.947	3.871	3.348	3.348	4.148	4.106	3.445	3.388
PORCENTAJE 2 (LEC+MONOEST)	3.176	3.201	2.710	2.747	3.388	3.474	2.946	2.904	2.803	2.823	2.420	2.391	3.252	3.252	2.765	2.692
PORCENTAJE 1 (TRAG+MONOE)	3.504	3.534	3.011	2.989	3.416	3.332	2.863	2.924	3.151	3.127	2.842	2.883	3.278	3.226	2.863	2.904
PORCENTAJE 2 (TRAG+ MONOE)	4.727	4.727	3.764	3.799	5.081	4.957	4.147	4.234	4.517	4.467	3.871	3.799	4.467	4.619	3.695	3.729

Tabla 23. PREDICCION DEL PRIMER DIA DE SEPARACION (Días)

PROCEDIMIENTO	1								2							
FORMULACIÓN	1				2				1				2			
TEMPERATURA	1		2		1		2		1		2		1		2	
MUESTRA O RÉPLICA	M	R	M	R	M	R	M	R	M	R	M	R	M	R	M	R
PORCENTAJE 1 (LEC+MONOEST)	78.59	76.87	98.22	99.95	72.61	71.75	85.42	85.42	87.97	89.70	103.71	103.71	83.71	84.56	100.79	102.49
PORCENTAJE 2 (LEC+MONOEST)	109.33	108.47	128.13	126.40	102.49	99.95	117.86	119.57	123.88	123.00	143.48	145.22	106.77	106.77	125.58	128.98
PORCENTAJE 1 (TRAG+ MONOE)	99.09	98.25	115.32	116.17	101.65	104.21	121.28	118.75	110.19	111.04	122.18	120.43	105.93	107.63	121.28	119.57
PORCENTAJE 2 (TRAG+ MONOE)	73.46	73.46	92.24	91.40	68.33	70.05	83.73	82.01	76.87	77.73	89.70	91.40	77.73	75.17	93.97	93.11

ANEXO 2
DECRETO 3192

Parágrafo 1. Para el caso de aperitivos no vínicos, como la piña colada y los productos similares adicionados con leche, se aplican los requisitos microbiológicos exigidos para el sabajón.

ARTICULO 16. Requisitos específicos del sabajón. Además de cumplir con los establecido en el decreto 365 de 1994 y en el artículo 10 del presente reglamento estará sujeto al los requisitos fisicoquímicos y microbiológicos establecidos en las siguientes tablas.

TABLA. Requisitos fisicoquímicos del Sabajón.

REQUISITOS	LIMITES	
	Mínimo	**Máximo**
Metanol, expresado en mg/dm^3 de alcohol anhidro		1000
Extracto seco, expresado en g/dm^3	240	
Cenizas expresado en g/dm^3	4.5	
Azúcares totales en g/dm^3	150	
Contenido de proteína expresado en g/dm^3	17.5	
Contenido de huevo expresado en g/dm^3	25	
Cobre expresado como Cu en mg/L		1
Hierro expresado como Fe en mg/L		8
Formol	Negativo	
Fosfatasa alcalina	Negativo	
Lecitina	Positivo	
Colesterol	Positivo	

MICROORGANISMO	LÍMITE
Recuento total de Microorganismos aeróbios Mesófilos, expresados en U.F.C/ml. máximo	1000
Recuento de Mohos y Levaduras, expresados en U.F.C/ml. máximo	10
Recuento de Staphylococcus Aureus Coagulasa positiva expresados en U.F.C/ml. máximo	100
NMP de coliformes/ml	<3
NMP de Coliformes fecales/ml	<3
Detección de Salmonella /25 g	Ausente

ANEXO 3

FABRICA DE LICORES DEL TOLIMA

ANALISIS SENSORIAL

CONTROL DE CALIDAD

CUESTIONARIO PARA EVALUAR LICORES

NOMBRE: _____ FECHA:_____

INSTRUCCIONES: Para cada una de las muestras suministradas coloque en las casillas de la derecha, el puntaje de cada uno de los factores de calidad. Se califica con el puntaje máximo el licor óptimo.

FACTOR DE CALIDAD	**Puntaje Máximo**	**MUESTRA**	
		1	**2**
Ausencia de defectos	4		
Color	4		
Aroma y sabor	8		
Consistencia	4		
Total	20		

OBSERVACIONES: _____

_____

_____

NOTA: Enjuáguese la boca con agua y coma un pedazo de pan antes de probar cada muestra a analizar.

PUNTAJE DE LOS FACTORES DE CALIDAD DEL LICOR

Ausencia de defectos:

4 Sin partículas objecionales, escasos sólidos insolubles.

3 Con manchas o partículas que No afectan la apariencia, ni la palatabilidad del licor y algo de sólidos insolubles.

0-2 Contiene sólidos insolubles finamente divididos, partículas negras (más de un 30%).

Color

4 Uniforme, característico del licor.

3 Ligeramente amarillento, como si se hubiese utilizado materia prima de mala calidad.

0-2 No característico de un licor de este tipo.

Sabor y Aroma

8 Característico, de buen balance dulce, alcohol muy agradable al paladar.

6 Ligeramente dulce o ligeramente insípido.

0-4 Deja sabor amargo al final, muy ardiente (demasiado alcohol). Sabores no característicos como a aditivos o a metálico.

Consistencia

4 Homogéneo, ligera tendencia a separarse.

3 Muy clara o muy espesa.

0-2 Muestra coagulación, separación del líquido o sedimento.