

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

MASTER UNIVERSITARIO EN BIOTECNOLOGÍA ALIMENTARIA

**"Elaboración de bases lácteas en polvo
mediante secado por atomización para
fabricación de chocolate"**

TRABAJO FIN DE MASTER

POR

EVA GUARDIOLA RODRÍGUEZ

JULIO, 2015



Agradecimientos.

Al Doctor Francisco A. Riera, Profesor Titular del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente de la Universidad de Oviedo, y tutor del presente proyecto de investigación, por su dirección y ayuda.

A Adrián Suárez, doctorando de dicho departamento y copartícipe principal de este proyecto, por su orientación, dedicación, paciencia y comprensión.

A Rebeca, Fátima y demás compañeros de laboratorio, por haber contribuido a hacer amena la estancia en el laboratorio.

Y a David por su paciencia y apoyo técnico.

A todos ellos Gracias.

ÍNDICE

1. RESUMEN.....	1
2. ABSTRACT.....	2
3. LISTA DE FIGURAS.....	3
4. LISTA DE TABLAS	6
5. OBJETIVO.....	7
6. INTRODUCCIÓN.....	8
6.1. Proceso fabricación leche en polvo	8
6.1.1. Secado por spray	8
6.1.2. Secado “roller”.....	10
6.1.3 Ventajas e inconvenientes de los diferentes tipos de secado.....	10
6.2. Aplicaciones.....	12
6.3 Ventajas de la leche “roller” sobre la leche secada por atomización para la industria del chocolate.....	12
7. CONSIDERACIONES TEÓRICAS.....	13
7.1 Productos de la industria alimentaria en polvo.....	13
7.2 Propiedades del chocolate con leche	14
7.2.1 Porcentaje de grasa libre en leche.....	15
7.2.2. Tamaño de partícula.....	16
7.2.3. Condiciones de temperatura	17
7.2.4. Dureza.....	18
7.2.5. Estabilidad microbiológica.....	18
7.2.6. Densidad.....	18
7.2.7. Color.....	19
7.3. Reología del chocolate.....	19

7.3.1. Definición.....	19
7.3.2. Propiedades reológicas.....	19
7.3.3. Clasificación.....	20
7.3.3. I Independientes del tiempo.....	20
7.3.3. I. a. Plásticos de Bingham o plástico ideal.....	21
7.3.3. I. b Plástico real.....	22
7.3.3. I. c Pseudoplásticos.....	22
7.3.3 II Dependientes del tiempo.....	22
7.3.3. II. a. Tixotrópicos.....	22
7.3.3. II. b. Reopéticos.....	22
7.3.3.III. Viscoelásticos.....	23
7.3.4. Propiedades reológicas específicas del chocolate.....	23
7.4. Proceso de secado de la leche.....	24
7.4.1. Importancia del secado.....	24
7.4.2 Leche evaporada.....	25
7.4.2. I Evaporación.....	25
7.4.3. Homogenización.....	26
7.4.4. Secado por atomización.....	27
7.4.4. I Instalaciones básicas de secado.....	28
7.4.4. I. a Una etapa.....	29
7.4.4. I. b Dos etapas.....	29
7.4.4.I. c Tres etapas.....	31
7.4.5 Secado en rodillos o en tambor rotatorio.....	31
7.4.5. I. Equipo.....	31

7.4.5. II. Proceso.....	31
7.4.5. II. a. Alimentación por canal.....	32
7.4.5. II. b. Funcionamiento de un secador de boquilla.....	32
7.4.5. III. Características e Inconvenientes secado “roller”.....	33
7.4.6 Reconstitución del polvo.....	33
7.4.7. Aplicaciones de leche entera y desnatada en polvo.....	33
7.5. Analíticas.....	34
7.5.1. Importancia de las analíticas.....	34
7.5.2 Análisis oficiales.....	35
7.5.2. I Análisis de grasa.....	36
7.5.2.II Análisis de proteínas.....	36
7.5.2. III. Análisis lactosa.....	37
7.5.2. IV. Análisis extracto seco.....	37
7.5.2. V Análisis de acidez.....	37
7.5.2. VI Análisis de humedad.....	37
7.5.2. VII Análisis solubilidad.....	37
7.6. Molécula de lactosa.....	38
7.6.1 Estructura molecular.....	38
7.6.2. Características de la lactosa.....	39
7.6.3. Forma amorfa o cristalina de la lactosa: Importancia.....	40
7.6.4. Diagrama de estado de la lactosa.....	43
7.7. Métodos de conseguir cristalización en la lactosa.....	43
7.7.1. Parámetros influyentes en la cristalización.....	44
7.7.2. Cristalización inducida por agua (WIC).....	44

7.7.3. Secado atomización combinado con cristalización.....	46
7.7.4. Otros métodos de inducir cristalización.....	46
7.8. Técnicas determinación de cristalización de lactosa.....	46
7.8.1. XRD.....	46
7.8.2. DSC.....	47
7.8.2. I. Principio de la DSC.....	47
7.8.2. II. Etapas.....	48
7.8.3. MDSC.....	50
7.9. Grasa libre.....	51
7.9.1. Definición.....	51
7.9.2. Grasa libre: Importancia de su liberación	52
7.9.2. I. Grasa láctea anhidra.....	53
7.10. Proceso de fabricación del chocolate.....	54
7.10.1 Tostado.....	55
7.10.2 Molienda	55
7.10.3 Alcalinización.....	55
7.10.4 Mezcla	55
7.10.5 El Molino.....	56
7.10.6 Mezclado.....	56
7.10.7 Templado.....	56
7.10.8. Moldeado.....	57
7.10.9 Envasado.....	57
7.11. Otros productos donde se pueda aplicar la leche con alto contenido en grasa libre.....	57
7.11.1. caramelos Toffee.....	57

8. MATERIALES Y MÉTODOS.....	58
8.1. Producto de partida.....	58
8.2 Metodología.....	58
8.2.1 Humedad.....	58
8.2.2. Grasa libre.....	59
8.2.3. Densidad de partícula (ml).....	59
8.2.4. Densidad.....	59
8.2.5. Aire ocluido.....	60
8.2.6. Determinación del tamaño de partícula.....	60
8.2.7 Extracto seco total.....	61
8.2.8 Cristalización de la lactosa.....	61
8.3 Pruebas piloto.....	62
8.3.1. Equipo.....	62
8.3.2 Descripción del proceso.....	62
8.4. Pruebas EMPRESA.....	64
8.4.1. pH.....	64
8.4.2. Mojabilidad.....	64
8.4.3. Colorímetro.....	64
9 RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	65
9.1 Analíticas producto inicial.....	65
9.1.2 Grasa libre.....	67
9.1.3 Medida de la cristalización. Ensayos XRD.....	67
9.1.4 Diferencias en la forma y el tamaño de la partícula del producto inicial.....	68
9.2. Influencia del volumen y tiempo de extracción en leche “Roller”.....	71

9.2.1. Estudio y conclusiones.....	72
9.3 Liofilización.....	73
9.4 Pruebas de cámara de humidificación.....	74
9.4.1 Medida de la grasa libre.....	74
9.4.2. Cristalización. Pruebas XRD	77
9.5 Procesos de pre-cristalización.....	79
9.5.1 Cristalización. Pruebas XRD.....	81
9.5.2 Diferencias en la forma y el tamaño de la partícula del producto inicial.....	82
9.6. Modificación de las condiciones de secado	84
9.7 Obtención de productos en polvo mediante mezclas de nata y leche.....	88
9.7.1 Tamaño de partícula.....	92
10. CONCLUSIONES.....	94
11. ABREVIATURAS.....	95
12. BIBLIOGRAFÍA.....	98

1. RESUMEN

Para la fabricación del chocolate con leche se requiere del uso de leche en polvo como ingrediente. El chocolate no puede tener menos del 14% de leche y además necesita otros ingredientes como por ejemplo la lecitina.

Como cualquier industria, la industria del chocolate tiene por objetivo principal disminuir los costes de producción al tiempo que aumentar los beneficios.

Para la obtención de la leche en polvo, la leche líquida es sometida a secado. Los dos procesos que pueden utilizarse para este objetivo son bien el secado por “spray” o bien el secado mediante la técnica denominada “roller”. En Europa, la tecnología de secado usualmente utilizada es la técnica de la atomización. No obstante, mediante la técnica “roller” se obtiene un porcentaje de grasa libre en el polvo mucho más elevada. El objetivo del secado mediante las mencionadas técnicas, será la búsqueda de una leche con alta proporción de grasa libre. En consecuencia se consiguen reducir los costes en manteca de cacao. Al disminuir la cantidad de manteca, se disminuye la viscosidad del producto final durante el procesado del chocolate, lo que dará lugar a un ahorro energético.

En el presente trabajo se estudiaron las diferentes características y variables del procesado de secado de la leche mediante la técnica de secado por “spray” con el objeto de aumentar la liberación de grasa libre. Una de las formas de aumentar este parámetro es la cristalización de la lactosa. La variación en las condiciones de secado por atomización, puede provocar el aumento deliberado del fenómeno de cristalización en la producción de bases lácteas en polvo.

Así mismo se estudiaron las diferentes alternativas de leches, tanto entera como desnatada, así como de mezclas de leche y nata que fueron secadas bajo diferentes condiciones con objeto de estudiar la influencia del producto de partida y de las variables usadas sobre las propiedades finales deseadas.

2. ABSTRACT

For the manufacture of milk chocolate it is required the use of powder as an ingredient. The chocolate can't be less than 14% of milk and also needs other ingredients such as lecithin.

Like any industry, the chocolate industry mainly aims to reduce production costs while increasing profits.

To produce powdered milk, liquid milk is subjected to drying. The two processes which can be used for this purpose are well -drying "Spray" drying or using the technique called "roller". In Europe, the drying technology used is usually atomization technique. However, using the technique "roller" free fat percentage is obtained in much higher dust. The objective of drying by the above techniques, is finding a high proportion of milk fat free. Therefore lower costs are achieved in cocoa butter.

By decreasing the amount of shortening, the viscosity of the final product during processing of the chocolate is reduced, thus leading to energy savings.

In this paper the different characteristics and processing variables drying milk by drying technique "spray " in order to increase the release of free fatty studied

One way to increase this parameter is the crystallization of lactose. The variation in spray drying conditions can cause the deliberate increase in the phenomenon of crystallization in the production of powdered milk based.

Also the different alternatives of milk , both whole and skim , as well as mixtures of milk and cream which were dried under different conditions in order to study the influence of the starting material and the variables used on the desired end properties were studied.

3. LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Elaboración del chocolate con leche.....	14
Figura 2: Gráfica representando los diferentes tipos de fluidos No newtonianos, independientes del tiempo. [15].....	21
Figura 3: Curva de flujo de Casson.....	24
Figura 4: Homogeneizador.....	27
Figura 5: Secadero por atomización.....	28
Figura 6: Secador mediante tambores.....	32
Figura 7: Lactosa (Forma α).....	38
Figura 8: Lactosa (Forma β)	39
Figura 9: curva solubilidad lactosa pura.....	39
Figura 10: Influencia de la velocidad de enfriamiento en la Tg [33].....	41
Figura 11: Diagrama de fases. Adaptado de Goff, 1997 [34].....	43
Figura 12: Formación de un sólido amorfo o cristalino a partir de una solución. Adaptado [37].....	45
Figura 13: Representación de un calorímetro diferencial [41].....	48
Figura 14: Bucle de control de temperaturas [41].....	48
Figura 15: Curva DSC obtenida con un 100% de lactosa amorfa [42].....	49
Figura 16: Curva DSC obtenida con un 100% de α -lactosa cristalina monohidratada [42].....	49
Figura 17: Curva DSC obtenida de muestra de lactosa 80% cristalizada [42.].....	49
Figura 18: Esquema de elaboración del chocolate.....	55
Figura 19: Mezcladora-amasadora de chocolate.....	56
Figura 20: Analizador de humedad.....	58
Figura 21: Analizador tamaño de partículas: Malvern Mastersizer S Long Bench (Malvern instruments LTD (RU)).....	60

Figura 22: Equipo Anhidro Micraspray MS150-1 (Secadero piloto Spray, instalaciones de la empresa.....	63
Figura 23: Difactograma Producto inicial; LEP y LDP y “Roller”.....	68
Figura 24: LEP 26%MG “Spray” 250X.....	69
Figura 25: LEP 26% MG “Spray” . 500X.....	69
Figura 26: LEP 26% MG.2.00KX.....	69
Figura 27: Leche “Roller” comercial.250X.....	70
Figura 28: Leche “Roller” comercial. 500X.....	70
Figura 29: Leche “Roller” comercial 2.00 KX.....	70
Figura 30: Porcentaje obtenido de grasa libre en función del volumen de extracción...71	
Figura 31: Porcentaje obtenido de grasa libre en función del tiempo de extracción.....72	
Figura 32: Difracción. 35% EST.....	73
Figura 33: Difracción Rayos X. 50% EST.....	73
Figura 34: Evolución de la grasa libre en función del tiempo.....75	
Figura 35: Evolución de la grasa libre, en función del tiempo de extracción.....76	
Figura 36: comparación de los tiempos de secado.....77	
Figura 37: Difactograma pruebas 1 hora y 6 horas. 75% HR, 20°C.....78	
Figura 38: Difactograma 1 día. 75% HR, 20°C.....78	
Figura 39: Difactograma pruebas pre-cristalización. CAPSA 1 y 2.....81	
Figura 40: Difactograma LDP 1% MG.....82	
Figura 41: LDP 250X.....83	
Figura 42: LDP 500 X.....83	
Figura 43: LDP 2,0 KX.....83	
Figura 44: Porcentaje de humedad en función de la Tª de salida del secadero.....84	
Figura 45: Extracción de grasa libre en función de la temperatura y el tiempo.....85	

Figura 46: Difactograma. 60°C.....	86
Figura 47: Difactograma 63°C.....	86
Figura 48: Difactograma 66°C.....	87
Figura 49: Difactograma 70°C.....	87

4. LISTA DE TABLAS

Tabla I : Contenido de EST y agua antes y tras la evaporación de la leche.....	8
Tabla II: Ventajas e inconvenientes del secado “Spray”/”Roller”.....	11
Tabla III: Propiedades de la leche en función del secado. Liang and Hurtel [5].....	17
Tabla IV: Clasificación de fluidos no newtonianos.....	20
Tabla V: Componentes mayoritarios de la leche.....	38
Tabla VI: Solubilidad de α -lactosa y β -lactosa.....	40
Tabla VII: Utilidades principales de la DSC.....	48
Tabla VIII: Funciones principales de la MDSC.....	50
Tabla IX: Características del equipo Anhidro micraspray MS150-1.....	62
Tabla X: Referencias leche “Roller” y “Spray”.....	65
Tabla XI: Características productos de partida.....	66
Tabla XII: % Grasa libre sobre el total.....	75
Tabla XIII: Perdida de humedad tras secado en estufa a 50°C.....	76
Tabla XIV: Comparación de las muestras en los tres tipos diferentes de secado.....	77
Tabla XV: Analíticas CAPSA 1 y CAPSA 2.....	80
Tabla XVI: Pruebas de secado piloto en función de la humedad.....	84
Tabla XVII: Resultados de las mezclas de nata y leche a escala de planta piloto e industrial.....	89
Tabla XVIII: Pruebas CAPSA mezclas.....	90
Tabla XIX: Tamaño de partícula en función del tipo de secado.....	93

5. OBJETIVO

El objetivo del proyecto consiste en la producción de leche en polvo con alto contenido en grasa libre mediante la tecnología del secado por “spray”. Esta leche es altamente demandada para la fabricación posterior de chocolate con leche. Las propiedades de la base láctea así obtenida son adecuadas e interesantes para la fabricación de chocolates con leche. Con este fin se investiga el secado por atomización de la leche, tanto entera como desnatada, así como de las mezclas de leches desnatadas y nata.

Es conocido que el mayor contenido de grasa libre se obtiene mediante secado “roller”, sin embargo esta técnica presenta diversos inconvenientes, sobre todo el alto coste de inversión necesario para la compra de equipos, además de su escasa implantación en Europa.

6. INTRODUCCIÓN

6.1. Proceso fabricación leche en polvo

La leche en polvo es un producto lácteo obtenido a partir de leche natural pasteurizada, bien entera o desnatada, que se obtiene mediante la evaporación del agua que contiene la leche y el posterior secado industrial, según el código vigente español.

Según esta legislación, el mínimo contenido en materia grasa exigido para la leche entera es del 26% y el máximo de 1,5% para la desnatada, la proteína debe situarse en torno al 26% para la entera y al 35% para la desnatada. En cuanto a la lactosa, ésta debe encontrarse alrededor del 37,5% para la leche entera y del 52% en el caso de la desnatada.

La deshidratación de la leche ayuda a su preservación, ya que es microbiológicamente mucho más estable que la leche líquida. Además de ahorrar en costes de transporte, no necesita refrigeración, ya que disminuye mucho su contenido en humedad.

Existen diferentes alternativas para fabricar leche en polvo: el secado por “spray”, el secado “roller” y el secado mediante congelación o liofilización.

6.1.1. Secado por spray

El secado va precedido de la evaporación de la leche. Tras la evaporación se observa claramente una disminución del agua contenida.

Tabla I : Contenido de EST y agua antes y tras la evaporación de la leche

	Leche antes de evaporación	Leche evaporada
EST (%)	11,5-12	48-50
Contenido de agua (%)	88-88,5	50-52

Mediante el secado por spray o atomización, la desecación de la leche es prácticamente instantánea.

A continuación se describe el proceso general:

Se pulveriza la leche concentrada en forma de gotas muy pequeñas en el interior de una cámara, dentro de la cual circula una corriente de aire caliente. Esta corriente puede ir en el mismo sentido que las gotas de leche o bien a contracorriente. La corriente transfiere

el calor preciso a las gotas de la leche concentrada evaporando el agua contenida en las mismas. Las partículas desecadas van al fondo del equipo.

Existen tres tipos de atomización distintos: rotatoria o centrífuga, por boquilla a presión y por boquillas de dos fluidos.

En la atomización rotatoria, la leche concentrada se introduce por la parte central de un cilindro que gira a alta velocidad. El cilindro tiene ranuras de descarga dispuestas en sus paredes por el que expulsa la solución al secar. La alta velocidad implica una fuerza de cizalladura que provoca la consiguiente formación de gotas. Los atomizadores rotatorios pueden girar a más de 12000 rpm.

La temperatura de aire que evaporará el agua de las gotas de leche estará inicialmente en torno a 170-250°C, sin embargo cuando el agente desecador toma el agua del producto y entra en contacto con las partículas, éste se enfría a temperaturas inferiores a 100°C, evitando de este modo la desnaturalización de componentes de la leche.

El grado de atomización depende de la velocidad periférica, de la cantidad de producto y de las propiedades del líquido a secar.

En la atomización por boquilla a presión, la pulverización se produce al obligar al fluido a pasar a través de un orificio de diámetro muy pequeño. Es un método eficiente en cuanto al consumo energético, además de que provoca la reducción de la distribución del tamaño de las partículas.

La atomización por boquilla de doble fluido se consigue mediante la combinación del líquido del proceso con un segundo fluido, por lo general aire comprimido. Las presiones de trabajo son del orden de 2-3,5 bar. Éste es el método menos eficiente en cuanto a consumo de energía, si bien resulta útil para obtener partículas muy pequeñas [1][2]

En el secado por atomización en general, el polvo obtenido contiene entre un 7 a un 8% de humedad, sin embargo la humedad exigida por ley es de menos del 5%, por tanto será necesario una etapa posterior de secado para alcanzar la humedad exigida. El polvo terminará de secarse en lecho fluidizado, bien en vibrofluidizadores, o bien en lecho estático. [3]

6.1.2. Secado “roller”

Durante el proceso, la leche a secar se pasa por unos cilindros que van rotando y que mantienen su superficie a temperaturas superiores a 100°C. Esta temperatura provoca la evaporación del agua, convierten a las proteínas en insolubles y se produce una decoloración del producto. El intenso tratamiento térmico al que se ve sometida la leche aumenta las propiedades de absorción del agua, una característica interesante en el caso de utilizar la leche en la industria de alimentos preparados.

El equipo empleado dispone, además de unos rodillos rotatorios, de cuchillas giratorias que retiran los restos de leche en forma de fina capa, que queda adherida a los rodillos.

Según la forma de alimentación de la leche, la leche “roller” puede ser alimentada bien por canal o bien por rociado mediante una boquilla.

El tiempo de secado puede ser controlado variando la temperatura, y respetando ciertos límites, se pueden conseguir distintas características del polvo. Si los parámetros del proceso son correctos, al terminar el secado, la capa de leche que queda adherida a los rodillos debe estar casi seca para ser rascada por las cuchillas, y ser sometida a un tratamiento similar que el secado de alimentación por canal.[1]

6.1.3. Ventajas e inconvenientes de los diferentes tipos de secado

Las ventajas e inconvenientes del secado por atomización o “roller” se resumen en la siguiente tabla.

Tabla II : Ventajas e inconvenientes del secado “Spray”/”Roller”

	Ventajas	Inconvenientes
Secado por Atomización	Alto rendimiento, debido a la alta velocidad del proceso.	Se obtienen bajas densidades del polvo.
	La evaporación del agua contenida, refrigera la partícula permitiendo usar varias temperaturas de aire de secado sin afectar las cualidades del producto	A veces no puede alcanzarse la densidad de polvo adecuada sin un tratamiento de molienda posterior
	El proceso puede ser continuo y es constantemente controlado	En general, los secadores son relativamente poco flexibles
	Homogeneidad de producción	Alta inversión inicial
	Fácil automatización	Aumento de costes por recolección de productos
	Puede trabajarse en continuo las 24 horas del día.	Mayor higroscopicidad (puede entrañar dificultad de uso)
	Se eliminan muchas operaciones intermedias, como las de filtración, precipitación, cristalización y clasificación del tamaño de las partículas.	—
El tamaño de la partícula se puede variar, modificando las condiciones de operación	—	
“Roller”	Los productos cuentan con buena porosidad y por tanto con buena rehidratación, debido a la evaporación por ebullición.	Mayor tiempo de secado
	Pueden secar alimentos muy viscosos	Granulometría menos homogénea y partículas más gruesas
	Alta eficiencia energética.	
	Secadoras limpias e higiénicas.	
	Fáciles de operar y mantener	
	Son flexibles y muy adecuadas para la producción múltiple pero pequeñas.	

6.2. Aplicaciones

La leche en polvo, tanto entera como desnatada, es utilizada en una amplia gama de productos que incluyen productos de panadería, confitería y sopas. También tiene uso en postres lácteos, preparados para lactantes o reconstitución casera, yogures recombinados, helados y otros productos fermentados. Además puede añadirse leche en polvo a la leche fresca en los quesos con el objeto de aumentar el rendimiento del queso.

Aprovechando su estabilidad microbiológica, se usa en campos de refugiados o lugares donde no sea posible la obtención de leche líquida. Otra de sus aplicaciones es el uso hospitalario.

También tiene aplicaciones en la industria de la alimentación animal para la fabricación de leches destinadas a animales lactantes, siendo común para los terneros. También es utilizada para la fabricación de piensos. [1]

6.3 Ventajas de la leche “roller” sobre la leche secada por atomización para la industria del chocolate

En general para la fabricación de chocolate se prefiere la leche “roller” por su mayor contenido en grasa libre, que además durante la fabricación permitirá utilizar una menor proporción de manteca de cacao, ahorrando de ese modo en costes de ingredientes.

La leche “roller”, debido a su mayor temperatura de operación corre el riesgo de sufrir reacciones de Mayllard o “quemarse”. Esto, no obstante, es deseable para algunos productores.

7. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

7.1 Productos en polvo en la industria alimentaria

La industria alimentaria fabrica productos en polvo, principalmente por cuestiones económicas. Para la fabricación de dichos productos, es necesario el secado de los mismos. El secado es una técnica de conservación de alimentos, y por tanto disminuye la inversión necesaria en procesos de refrigeración y en el uso de conservantes. De este modo, los conservantes no se utilizarán o al menos no de un modo abusivo. También se produce una disminución de los costes de transporte dado que se disminuye el volumen y su manejo es más fácil.

El tiempo de secado se define como el tiempo que tarda un alimento en secar en superficie. Aunque un producto sea secado, este producto va a seguir teniendo una determinada cantidad de humedad. Ésta humedad se denomina “humedad ligada al alimento”, es imposible de eliminar y no es aprovechable por los microorganismos para sus funciones vitales.

Se entiende por tiempo de secado decreciente, el tiempo que tarda un alimento en ser secado hasta su punto geométrico central. Para el secado de productos, existen fundamentalmente tres técnicas diferentes:

El primero sería el secado por exposición al aire caliente, en segundo lugar el calor es transferido desde un medio externo para el caso de productos sólidos, y en último lugar existen secadores basados en energías dieléctricas, radiantes o de microondas.

Dentro de industria alimentaria se pueden obtener varios tipos de alimentos mediante éstas técnicas, entre ellos lácteos, ovoproductos, verduras, frutas, pescado y prácticamente cualquier producto. [4]

7.2 Propiedades del chocolate con leche

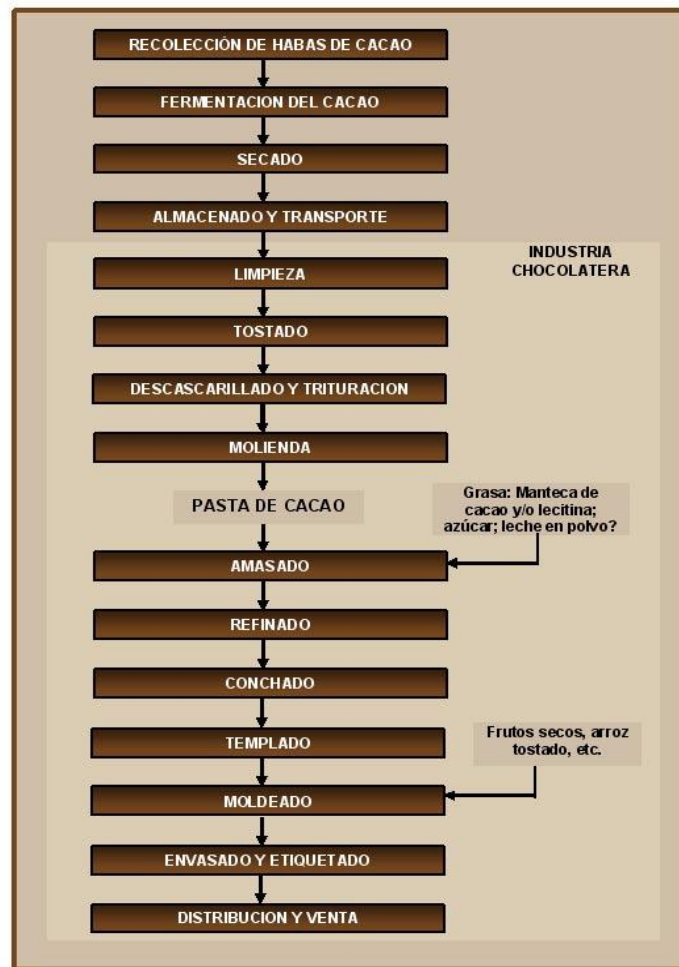


Figura 1: Elaboración del chocolate con leche

En la actualidad las propiedades funcionales de la leche en polvo secada por atomización tienen un importante impacto en las propiedades de flujo del chocolate, en su sabor y costes de producción. En lo referente a la producción, transporte y almacenamiento de leche en polvo se prefiere el secado por pulverización sobre el secado mediante rodillos. Sin embargo, existen ciertos problemas dentro del atomizador, que pueden ser perjudiciales para su uso en la fabricación de chocolate con leche. De entre las propiedades que influyen, que se describirán en este mismo apartado, las más importantes son el nivel de grasa libre, contenido de lecitina y el tamaño y distribución de partícula. El nivel de grasa libre en la leche tiene una importante influencia en la cristalización adecuada de la manteca de cacao en el chocolate, además también tiene influencia en las propiedades reológicas del chocolate. [5]

A continuación se procede a describir los factores más importantes de la leche en polvo, que influyen en la fabricación de chocolate con leche.

7.2.1 Porcentaje de grasa libre en leche

La cantidad de grasa presente en la leche varía principalmente en función de la alimentación de los animales, aunque existen también otros factores.

Aunque suele achacarse a la alimentación y a la dieta el que exista mayor porcentaje de grasa en los animales, al parecer también existe una influencia genética. Estudios realizados por *Cerbulis & Farrell, 1985* [6] y *Lin et al, 1986* [7] indican que no existen correlaciones significativas entre las variantes genéticas de la β -lg y el contenido en grasa de la leche, no obstante otros estudios realizados por *Aleandri et al., 1989, 1990* [8] *Kristiansen & Bech, 1990* [9] y *Bovenhius, 1992* [10] tienden a mostrar lo contrario. En la mayoría de los casos, es el genotipo β -lg B, ya sea como homocigoto o en su forma heterocigota (β -lg AB) el que se relaciona con un porcentaje más alto de grasa en leche.

Con respecto a la α 1-Cn, *Aguilar and Ziegler, 1993* [13] muestran que los valores más altos de contenido en grasa están asociados a la variante α 1-Cn BC. *Bovenhius, 1991* [10]. Afirma lo mismo respecto a la variante B de la β -Cn

El contenido en grasa de la leche iría en el siguiente orden decreciente, según los fenotipos de β -Cn encontrados [11].

El porcentaje de grasa libre variará tras el secado de la leche, lo cual modificará el porcentaje de grasa libre disponible. El secado se verá afectado por una serie de factores, principalmente por las condiciones de operación y la cristalización de la lactosa.

En las condiciones de secado influyen parámetros como la temperatura, presión de la bomba, alimentación, presencia de vapor, temperatura del aire de entrada y de salida, tamaño inicial de partícula, velocidad de atomización y composición.

Durante el secado por spray, la lactosa en estado amorfo forma una matriz en la que se incluyen proteínas, glóbulos de grasa y vacuolas. Por medio de micrografías realizadas en leche desnatada, se muestran las micelas de caseína, las vacuolas y los glóbulos de grasa como entidades dispersas en la matriz de lactosa amorfa.

Las partículas de leche en polvo con un 0% de lactosa tienen una matriz más porosa, con abolladuras, arrugas y grandes vacuolas. La densidad de las partículas en este caso, tanto verdadera como aparente, será pequeña y el contenido de grasa será bajo. [11]

En el caso de que las partículas tengan un porcentaje elevado de lactosa, con una matriz menos porosa, las partículas serán más lisas, de forma más esférica y con una mayor densidad de volumen. Esta forma de partículas supone una mayor disponibilidad de grasa libre. [5] [12] [13]

7.2.2. Tamaño de partícula

El tamaño de partícula afecta significativamente a la viscosidad del chocolate. Esto puede confirmarse mediante examen de micro estructuras cristalinas en el chocolate fundido, mediante el que se observa una variación en la distribución del tamaño de partícula.

La forma de secar el producto influye durante la etapa de refinado en la fabricación del chocolate. El tamaño de partícula va a ser diferente si la leche usada para la fabricación del chocolate ha sido secada mediante “spray” o mediante “roller”.

Las modificaciones y la distribución del tamaño de partícula en suspensión en el chocolate influyen en el comportamiento de flujo durante la fabricación industrial

El tamaño de las partículas más pequeñas conduce en general a un chocolate suave. No obstante si el tamaño de partícula se reduce demasiado, por debajo de 1 a 2 μ de diámetro, pueden conducir a una sensación de untuosidad o pegajosidad en el chocolate final. Además, un refinamiento demasiado lento puede conducir a un aumento de los costes así como dar lugar a un indeseable atributo sensorial.

Los diferentes aspectos físicos de la leche en polvo pueden dar lugar a diferencias en la fragmentación durante el refinado. Un producto en polvo con un volumen de vacuola mayor puede romperse en trozos más pequeños que en el caso de una partícula de consistencia más sólida.

La leche en polvo representa sólo una pequeña parte de la fase dispersa junto con la sacarosa y el cacao en polvo en la fabricación del chocolate. Una diferencia que se puede apreciar, entre diferentes chocolates es el tamaño relativamente grande de las partículas más grandes al secar la leche entera mediante “roller”. [5]

Tabla III: Propiedades de la leche en función del secado. Liang and Hurtel [5]

Propiedades	Leche desnatada secada por spray	Leche entera secada por spray	Leche “roller”	Leche desnatada secada en lecho fluidizado
% grasa en leche en polvo	1.0 ± 0.1	28.8 ± 0.4	29.4 ± 0.4	26.8 ± 0.2
% grasa en chocolate	4,02	4,49	4,59	4,18
%grasa libre en leche	0.0 ± 0.1	1.6 ± 0.1	24.9 ± 0.2	20.4 ± 0.2
% grasa libre en el chocolate con leche	3,90	0,25	3,88	3,18
Total de grasa en chocolate	34,30	34,80	34,80	34,40
Densidad aparente (g/cm ³)	1.25 ± 0.03	1.13 ± 0.05	1.16 ± 0.03	1.12 ± 0.04
Densidad verdadera	1.36 ± 0.01	1.24 ± 0.01	1.24 ± 0.01	1.26 ± 0.00
Volumen de vacuola UNIDADES	6,69	8,31	6,54	10,56
Distribución partículas en polvo				
Tamaño	24,00	48,20	104,80	55,80
Desviación estándar	20,40	38,90	121,60	62,90
Coefficiente de variación	84,90	88,60	116,10	112,80
% lactosa cristalizada	0,00	2,30	0,50	2,50

En la anterior tabla, se aprecian las diferencias en cuanto a las propiedades más importantes del chocolate y la leche en los diferentes tipos de secado. El tamaño de partícula es significativamente mayor en el secado “roller”, ello es debido al tipo de secado. [5]

Los valores para la leche “roller” y la desnatada secada en lecho fluidizado, son mucho mayores en general.

Puede observarse que el porcentaje de grasa libre en leche es mayor, tanto para la leche “roller” como para la leche desnatada secada en lecho fluidizado, con valores significativamente mayores que en el caso de la leche spray, lo que indica las mejores condiciones que se tienen en el secado “roller” para la liberación de grasa libre.

El porcentaje de grasa libre en la leche desnatada en polvo secada por spray posee valores mucho mayores que en las otras tres técnicas, dónde el porcentaje varía entre aproximadamente un 26% y un 29%

7.2.3. Condiciones de temperatura de fabricación de chocolate

Las temperaturas influyen en la fabricación de chocolate con leche. Los niveles más altos de grasa en la leche para una formulación de chocolate requieren temperaturas más bajas, de este modo se produce la cristalización adecuada del cacao, la grasa de la leche de cacao inhibe la

cristalización de manteca. Así se requieren temperaturas más bajas en la primera etapa para promover la nucleación deseada de la manteca de cacao . [5]

El atemperamiento del chocolate es llevado a cabo de forma continua, con tiempo controlado. El chocolate se enfría y se forman los cristales, tanto estables como inestables. Con el objeto de mantener sólo los cristales β deseables, el chocolate es calentado a 31°-32°C. Se requieren temperaturas menores para atemperar el chocolate con leche que para el chocolate negro, debido a que la grasa de la leche inhibe la formación de los núcleos de los cristales. Al final del proceso, el chocolate atemperado necesita ser enfriado a aproximadamente 13-15°C bajo unas determinadas condiciones que promuevan el crecimiento de cristales estables. Es recomendable una velocidad moderada del aire dentro del túnel de enfriamiento: la temperatura debe ir incrementándose en este trayecto progresivamente hasta alcanzar un valor similar a la temperatura ambiente a la salida.

7.2.4. Dureza

Existen numerosos factores que influyen en la dureza, por ejemplo naturaleza de las partículas en suspensión y de la grasa.

Los chocolates con leche tienden a ser más suaves que los chocolates oscuros principalmente por la grasa de la leche y la manteca de cacao. [5]

7.2.5. Estabilidad microbiológica

La adición de grasa a la leche para la fabricación de chocolate retarda el desarrollo de microorganismos durante el almacenamiento.

Se cree que la grasa de la leche inhibe la transformación polimórfica de la manteca de cacao a un estado más estable, aunque no se conocen los mecanismos de formación exactamente. [5]

7.2.6. Densidad

Este parámetro está inversamente relacionado con la cantidad de grasa, sólidos no grasos y contenido en agua de la leche. La grasa contenida en la leche hace disminuir el valor de densidad, por tanto, la leche desnatada es más densa que la leche entera. Los valores de la densidad de la leche desnatada se elevan por encima de 1,038 g/ml, en tanto que se considera que la leche de vaca tiene una densidad media de 1,032 g/ml a 18°C.

Además, la densidad varía en función de la temperatura, por lo que el aguado de la leche hace disminuir la densidad de esta. [14]

7.2.7. Color

Por lo general, en el secado de la leche en polvo llevado a cabo por atomización no se producen cambios sustanciales en el color.

El vapor sobrecalentado no muestra efectos significativos en el color para temperaturas de 180-190°C durante 8-18 minutos. No obstante, si se aumenta el tiempo de exposición y la temperatura se producen cambios en el color del producto. [5]

7.3. Reología del chocolate

7.3.1. Definición

La reología es una ciencia que forma parte de la física y que estudia la relación entre el esfuerzo cortante y la deformación de los materiales capaces de fluir. Forma parte de la mecánica de medios continuos, y su principal función es el diseño de ecuaciones constitutivas para modelar el comportamiento de los materiales respecto de su flujo.

7.3.2 Propiedades reológicas.

Las principales propiedades reológicas del chocolate son la viscosidad aparente (relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de corte), coeficientes de esfuerzos normales, viscosidad compleja, módulo de almacenamiento y módulo de pérdidas (comportamiento viscoelástico lineal)

Para el cálculo del valor de rendimiento como ocurre en cualquier otro producto, se cuantifican los parámetros del límite elástico y límite aparente (plástico) de la viscosidad. El límite de elasticidad es la tensión máxima que un material elasto-plástico puede soportar sin sufrir deformaciones.

La determinación de las propiedades reológicas en la fabricación de chocolate es importante para obtener productos de alta calidad, con una textura definida.

Dentro de la clasificación de los materiales, el chocolate fundido es un fluido no newtoniano. Se define a un fluido no Newtoniano como aquel que no sigue la Ley de Newton, su viscosidad depende además de su composición, de la presión y temperatura

del esfuerzo cortante al que es sometido el fluido, y/o ha sido sometido en el pasado. [15]
[16]

7.3.3. Clasificación

Dentro de los fluidos no newtonianos, se clasifican en función del tiempo:

Tabla IV: Clasificación de fluidos no newtonianos

Fluidos no newtonianos	
Independientes del tiempo	Dependientes del tiempo
Plásticos de Bingham	Tixotrópicos
Plástico real	Reopéticos
Pseudoplásticos	
Dilatantes	

7.3.3. I Independientes del tiempo

Son aquellos cuya viscosidad no varía en función del tiempo de aplicación del esfuerzo cortante, las tensiones tangenciales dependen únicamente de la velocidad de deformación.

Vienen regidos, en general, por la siguiente ecuación. (Ecuación 1)

$$\tau = \tau = f(\dot{\gamma})$$

Dónde se representa la tensión tangencial (o esfuerzo cortante), en función de la velocidad de deformación.

En este tipo de fluidos, la viscosidad varía según el tiempo en que se aplica el esfuerzo.

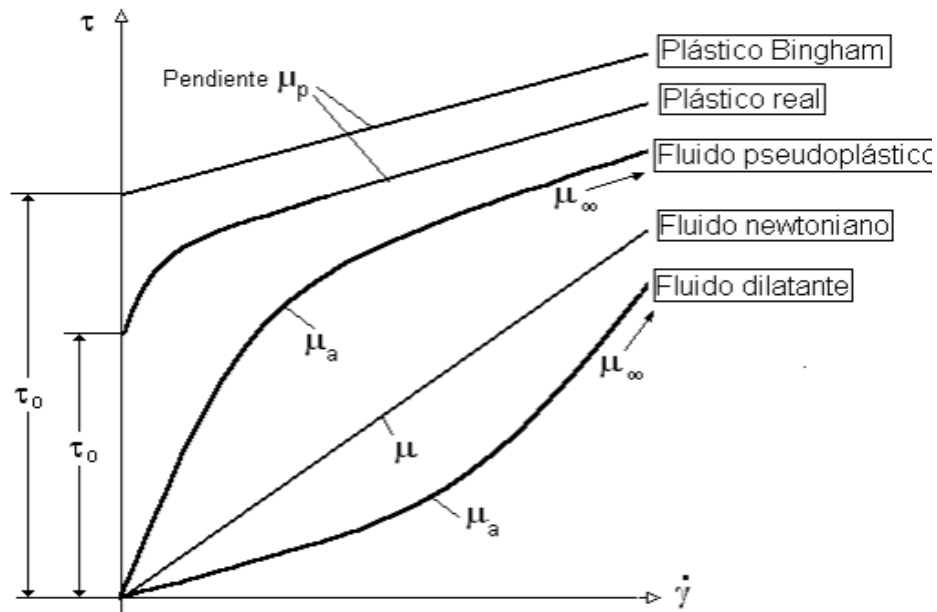


Figura 2: Gráfica representando los diferentes tipos de fluidos No newtonianos, independientes del tiempo. [15]

7.3.3. I. a. Plásticos de Bingham o plástico ideal

Este tipo de fluidos plásticos necesitan un esfuerzo cortante mínimo (o umbral) para fluir. A partir de ahí se comportan como fluidos newtonianos, pseudoplásticos o dilatantes.

La relación que siguen los plásticos de Bingham es (Ecuación 2)

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \frac{\partial u}{\partial y}$$

Dónde: τ : Esfuerzo cortante, τ_0 : Esfuerzo cortante inicial, μ_p : Viscosidad aparente.

7.3.3. I. b Plástico real

Son sustancias que no fluyen hasta la tensión de fluencia inicial (τ_0) y luego presentan una zona de viscosidad variable que disminuye con el incremento de la velocidad de deformación hasta alcanzar un valor asintótico constante.

7.3.3. I. c Pseudoplásticos y Dilatantes

La viscosidad disminuye al aumentar el esfuerzo cortante. Los fluidos Pseudoplásticos no necesitan un esfuerzo cortante inicial antes de empezar a deformarse. Existen varios modelos matemáticos que describen este tipo de comportamiento.

La relación más simple que describe el comportamiento de los fluidos pseudoplásticos es la denominada ley de la Potencia o de Ostwald que puede escribirse como (Ecuación 3)

$$\tau = K\gamma^n \text{ siendo } n < 1 \text{ donde:}$$

dónde: K es el índice de consistencia (o viscosidad aparente a 1 s^{-1}) y n el índice de fluidez.

Sí $n = 1$ el fluido es newtoniano. Sí $n < 1$ es pseudoplástico. Sí $n > 1$ es dilatante.

7.3.3 II Dependientes del tiempo

Se definen como aquellos en que el tiempo influye en su capacidad de deformación. Su ecuación general se describe a continuación (Ecuación 4)

$$\tau = f(\gamma, t)$$

dónde: τ : Esfuerzo cortante, γ : Velocidad de deformación y t : Tiempo

7.3.3. II. a. Tixotrópicos

La viscosidad disminuye al aplicar una fuerza, influyendo además el retraso ocasionado para adaptarse al cambio. La viscosidad disminuye en función del tiempo que ha sido aplicado el esfuerzo cortante. Estos fluidos sólo pueden recuperar el estado inicial tras un tiempo de reposo una vez que ha sido aplicado el esfuerzo cortante,

La viscosidad aumenta según ha pasado más tiempo el fluido sometido a un mismo esfuerzo cortante. Acto seguido la viscosidad aumenta al cesar la fuerza debido a la reconstrucción de sus estructuras.

El modelo de variación de viscosidad con el tiempo, se describe con la siguiente ecuación: (Ecuación 5)

$$\mu_0 = f(\tau, \gamma)$$

dónde: μ_0 : Viscosidad inicial, τ : esfuerzo cortante, γ : velocidad de deformación.

7.3.3. II. b. Reopéticos

La viscosidad aumenta con el tiempo, y con la velocidad de deformación aplicada.

Cuanto más tiempo se encuentra el fluido bajo la influencia de esfuerzos cortantes, mayor es su viscosidad

7.3.3 .III. Viscoelásticos

Se caracterizan por presentar tanto propiedades elásticas como viscosas. Esto puede deberse a la existencia de moléculas en el líquido muy largas y flexibles, y también a la presencia de partículas líquidas o sólidos dispersos.

Presentan un comportamiento viscoso, newtoniano o no, a la vez que un comportamiento elástico que siguen la ley de Hooke.

Son formados por la suma de un componente elástico y un componente viscoso. El componente elástico absorbe la energía aplicada transformándola durante la deformación en energía potencial, de forma que cuando esta cesa, la deformación vuelve a su estado inicial, y el componente viscoso, absorbe la energía aplicada transformándola en calor. [15] [16]. La velocidad de deformación se expresa (Ecuación 6)

$$\gamma = \frac{\tau}{\mu_0} + \frac{\tau}{\lambda}$$

Dónde: γ : Velocidad de deformación, τ : esfuerzo cortante, λ : Tiempo de relajación

7.3.4. Propiedades reológicas específicas del chocolate Desde 1983 la Asociación Internacional de confitería ha aceptado que las mediciones reológicas de chocolate fundido pueden ser tomadas usando un viscosímetro rotacional con cilindros concéntricos, y el cálculo de los parámetros puede realizarse utilizando la ecuación de Casson. El modelo de Casson es el más conocido y utilizado para describir comportamientos de flujo no newtonianos. (Ecuación 7)

$$\sigma^{0,5} = (\sigma_0)^{0,5} + K1(\gamma)^{0,5}$$

dónde: σ : Umbral de fluencia, K : índice de consistencia y γ : Velocidad de deformación

El modelo fue desarrollado para suspensiones viscosas de partículas cilíndricas. La importancia del análisis reológico del chocolate viene dada por la capacidad de proporcionar información acerca de las etapas de fabricación del chocolate.

La medición de la curva de flujo que es la fuerza requerida para hacer fluir el chocolate en función de un rango de velocidades de cizallamiento, brinda información relevante a la hora de distinguir entre varios tipos de formulación para la fabricación del chocolate sobre cuál sería el más adecuado para el moldeado o para el recubrimiento.

El umbral de fluencia de Casson y la viscosidad plástica de Casson son dos parámetros que se obtienen de la curva de flujo. El umbral de fluencia es la fuerza requerida para que el chocolate empiece a fluir y la viscosidad plástica es la fuerza requerida para mantener un flujo constante en el chocolate.

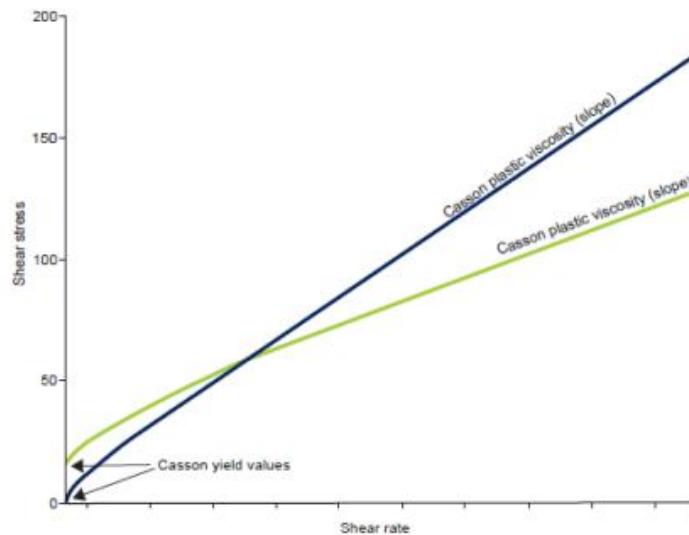


Figura 3: Curva de flujo de Casson. [17]

7.4. Proceso de secado de la leche

7.4.1. Importancia del secado.

El secado de la leche consiste en la eliminación del agua. El contenido en agua de la leche en polvo, oscila entre un 2,8 y un 8%, proporciones muy bajas que van a evitar el desarrollo de microorganismos, es por ello un método de conservación para alargar la vida útil del producto.

Existen dos métodos de secado, el secado en torres de atomización y el secado mediante “roller”, también denominado en tambor rotatorio. Para cada tipo de leche las industrias escogen el tratamiento más adecuado a las características buscadas.

En cuanto a su interés comercial, la leche desnatada en polvo tiene un periodo de conservación de tres años y para obtenerla suele recurrirse al secado por atomización puesto que tiene un tratamiento térmico más suave que el secado “roller”. En este tipo de leche se busca una alta solubilidad y valor nutritivo.

Dentro de las propiedades a considerar del producto seco, están: Densidad aparente, tamaño, forma y distribución de las partículas, contenido de humedad, propiedades

organolépticas como sabor, aroma y color. Estas propiedades dependen de a las condiciones del producto antes del secado.

En el secado de la leche se distinguen distintas etapas.

Antes del secado como tal será preciso evaporar la leche y homogenizarla

7.4.2 Leche evaporada

La Leche Evaporada se realiza en evaporadores.

Para reducir las alteraciones que origina el calentamiento, la ebullición se lleva a cabo a temperaturas de entre 40 y 70°C a presión reducida, con la finalidad de que no se lleve a cabo la reacción de Mayllard. Ésta origina oscurecimiento y disminución del valor biológico de las proteínas, que es muy común y se produce por acción del calor. En estas condiciones, la temperatura de ebullición del producto está determinada por la presión (siempre vacío) y, en menor grado, por la concentración de la leche (aumento en el punto de ebullición). La temperatura de la leche durante la ebullición es un parámetro controlado por la presión.

La evaporación de la leche permite que se realice la concentración acelerada con muy poco cambio de sus características organolépticas, llegando al 48-50% de sólidos totales. Una vez evaporada la leche será secada mediante “roller” o por spray [18].

7.4.2. I Evaporación

Los equipos utilizados para esta etapa son evaporadores. Para el precalentamiento de la leche se pueden utilizar calentadores de placas o bien de tubos rectos o en espiral. Antes del proceso de la evaporación en sí tiene lugar la pasteurización de la leche, que obedece a criterios únicamente bacteriológicos.

La evaporación se utiliza como tratamiento previo al secado de la leche. En la industria láctea consiste en la ebullición y eliminación del agua de la solución. Para conseguirlo se debe aplicar calor. Sin embargo, ese calor puede provocar daños en el producto ya que es muy sensible al mismo y su calidad se ve afectada. Para solucionar este efecto negativo del calor, la evaporación se realiza a vacío a temperaturas que pueden ser tan bajas como de 40°C. Además, el vacío produce que la temperatura a la cual el agua entra en ebullición disminuya, de este modo se consigue un ahorro en costes de energía.

Los evaporadores suelen estar diseñados para trabajar en continuo, se caracterizan por trabajar en multietapa y con presión reducida.

La principal ventaja del trabajo en multietapa es que genera un ahorro de energía considerable al aprovecharse el vapor en los diferentes tubos o placas del sistema.

La evaporación produce una serie de ventajas: primeramente un aumento del tamaño de las partículas de polvo, además de provocar un alto contenido en aire y una alta capacidad de humectación. Todo esto conlleva una vida comercial más larga y un mayor interés económico con una mayor calidad de la leche en polvo.[18]

7.4.3. Homogenización

En la homogenización se fuerza al concentrado de leche a pasar a través de orificios con diámetros muy pequeños, para que así y mediante el roce y la alta presión producida a altas velocidades, se produzca la división de los glóbulos grasos en glóbulos más pequeños.

Los homogeneizadores pueden funcionar en etapa simple (un solo dispositivo de homogeneización) o en doble etapa (dos dispositivos conectados en serie). La homogeneización simple se prefiere para productos con bajo contenido graso y que requieran una elevada viscosidad, en cambio los homogeneizadores en doble etapa se prefieren para productos con alto contenido graso, alto contenido de materia seca y donde se desee una viscosidad relativamente baja.

El producto entra al bloque de bombeo y es presurizado por medio del pistón de la bomba. La presión obtenida viene dada por la contrapresión que depende de la distancia entre el émbolo y el asiento en el dispositivo de homogeneización.

La bomba de alta presión accionada por medio de un motor eléctrico de gran potencia, aumenta la presión de la leche desde 3 bar a la entrada hasta aproximadamente 100-250 bar dependiendo del tipo de producto. La presión de homogeneización se mantiene constante de forma automática. La presión de aceite sobre el pistón hidráulico y la presión de homogeneización sobre el émbolo están en equilibrio. El homogeneizador está equipado tanto para una como para dos etapas con un tanque de aceite común. No obstante en la homogeneización por doble etapa, se dispone de dos sistemas de lubricación, cada uno con su propia bomba.

En el proceso de doble etapa la homogeneización como tal tiene lugar durante la primera etapa. La segunda etapa cumple otras funciones, entre ellas conseguir una contrapresión constante y controlada para la primera etapa, obteniéndose de este modo mejores condiciones de homogeneización. Otra función de esta segunda etapa sería romper los grumos formados tras la homogeneización.

La presión se lee por medio de un manómetro cuyos valores suelen situarse entre los 50 y los 300 kg/cm²

La homogeneización consigue diversos efectos, entre ellos las características del producto se vuelven más uniformes. Se pueden citar tanto ventajas como inconvenientes.

Entre las ventajas destacan la destrucción parcial de las micelas de caseína. Los trozos resultantes se adhieren a la superficie de los glóbulos grasos, estabilizándose la emulsión y retardando la decantación y coalescencia. También mejora la consistencia de la leche, aumenta su blancura, mejora la solubilidad del producto y reduce la probabilidad de enranciamiento de la grasa debido a procesos oxidativos. Además, también se considera que mejora la digestibilidad de las proteínas.

Aunque también produce una serie de inconvenientes entre los que se mencionan el hecho de que la leche homogeneizada no puede ser desnatada eficientemente, se produce un aumento de la sensibilidad a la luz que puede derivar en un sabor metálico del producto y baja estabilidad térmica.[19]



Figura 4: Homogeneizador

7.4.4. Secado por atomización

La leche entera en polvo secada por atomización se produce a partir de leche normalizada. Se trataría de leche que se ha ajustado a un contenido de grasa específico,

sin alterar ningún otro componente y que no necesita ser homogeneizada, puesto que es continuamente agitada.

El proceso de secado como tal se lleva cabo en una cámara de secado. Existen diferentes tipos de cámaras de secado:

Cámara de secado cónica: dispone de un equipo independiente donde se lleva a cabo la operación de secado final. Análisis

Cámara de secado compacta: son de terminación plana con un piso de chapa perforada (branquiada) en el cuál se deposita el polvo. Con una corriente de aire caliente inyectado con un sentido de giro otorgado por el diseño de las perforaciones, se seca y se extrae de la cámara hacia la etapa siguiente. [1]

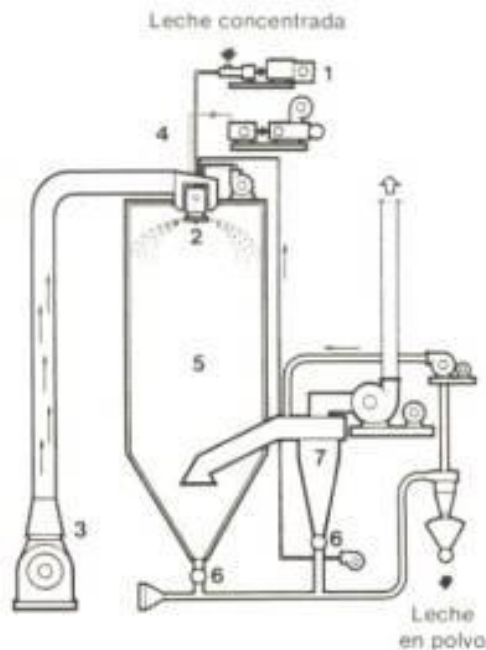


Figura 5: Secadero por atomización

(1).Bomba de alta presión (2).Atomizador (3).Suministro de aire caliente (4). Cámara de mezcla (8). Cámara de secado (6). Descarga del producto (8). Ciclón.

7.4.4. I Instalaciones básicas de secado

El secado por atomización puede llevarse a cabo en una, dos o tres etapas.

En la efectividad del secado por atomización influye el tamaño y la separación de las partículas de las gotas de leche: cuanto más finamente dispersas estén las gotas de leche, mayor es su área específica y más efectivo será el secado.

Es muy importante tener en cuenta el tamaño de la partícula y las propiedades que se le van a exigir al producto en seco para el diseño del equipo de atomización. [1]

7.4.4. I. a Una etapa

Consta solo del atomizador más el sistema de transporte neumático.

La leche previamente tratada y contenida en un tanque, pasa a la cámara de secado mediante transporte mediado por una bomba de alta presión y entra al atomizador.

El sistema además consta de un ventilador que se hace pasar por un calentador de aire y evapora la leche que entra en la cámara de secado hasta la eliminación de la humedad. El aire se encuentra a temperaturas entre 180-280°C. A estas temperaturas la evaporación del agua se produce de forma instantánea.

Toda la eliminación de humedad se produce en la cámara de secado del atomizador hasta alcanzar la proporción deseada en el producto.

En contacto con la cámara de secado se encuentra el ciclón principal, éste separa el aire del contenido en polvo y el polvo se enfría, posteriormente pasa por un ciclón separador y es transportado a la tolva de envasado. El aire caliente utilizado se extrae de la planta por medio de ventiladores de aire y filtros. [1]

7.4.4. I. b Dos etapas

Sigue el mismo modelo que la instalación anteriormente descrita, con la salvedad de que el sistema de transporte neumático es reemplazado por un sistema de transporte en lecho fluidizado explicado posteriormente.

El secado por atomización combina el atomizador con una segunda etapa de secado, que es el lecho fluidizado. La eliminación de las últimas trazas de humedad es siempre un tema complicado de resolver. Una opción para solventar el problema sería aumentar la temperatura, no obstante podría resultar contraproducente al tener un efecto negativo sobre la calidad final del producto.

Por esto se incorpora una segunda etapa en el proceso. Mediante el secado en dos etapas se obtiene un polvo de mayor calidad y una mejora económica del proceso.

Aunque los procesos de secado en una etapa y en dos etapas son similares, existen algunas diferencias: las partículas de polvo en dos etapas son más gruesas debido a la formación de aglomerados y las partículas iniciales son mayores. [1]

Lecho fluidizado

Después del secado en el atomizador, la humedad será aproximadamente de 6-8%. Se requiere disminuirla hasta el 3% establecido por la legislación. Para ello puede recurrirse a unos equipos denominados vibrofluidizadores.

Los vibrofluidizadores son equipos utilizados para el enfriamiento del polvo una vez obtenido del secadero.

El lecho fluidizado puede ser construido como un lecho de flujo puntual (“plug-flow”) (vibro-fluidizador) o como un lecho estático de retomezclado (“back-mix”)

En el vibro-fluidizador todo el lecho vibra para evitar que las placas perforadas vibren con su propia frecuencia, por lo que es necesario un soporte.

En el secador se reduce la temperatura de salida en unos 10-15°C consiguiendo un secado más suave, sin embargo esto produce que la partícula a la salida tenga una mayor humedad y menor temperatura. La reducción en la temperatura de salida implica una mayor diferencia de temperaturas entre la entrada y la salida, aumentando el rendimiento de la cámara de secado.

Cuando el polvo llega a la base de la cámara con una humedad mayor y una temperatura menor de la usual, el polvo deberá caer directamente a la sección de secado de vibrofluidizador. Un retraso en este paso supone la adhesión de las partículas entre sí, con la consiguiente formación de grumos, difíciles de eliminar. Unos de los problemas del lecho fluidizado en dos etapas, es que el contenido de humedad del polvo de salida sea demasiado elevado, con el consiguiente detrimento de calidad del producto.

Después de pasar por el vibrofluidizador, el polvo es tamizado y envasado.

El uso de los vibrofluidizadores conlleva varias ventajas:

Transporte sin golpes que provoquen daños al producto, enfriamiento controlado del polvo y estabilidad durante el almacenaje.

En el vibrofluidizador tiene lugar la instantización del polvo, importante para obtener el tamaño de partícula deseado a cada producto, lo que mejora la solubilidad del producto [1] [20].

El lecho fluidizado estático (SFB) (“Back-Mix”) es una alternativa a los vibrofluidizadores. Mediante la incorporación de un lecho fluidizado estático integrado en la parte cónica de la cámara de secado se han obtenido muy buenos resultados en el producto final. [20]

7.4.4. I. c Tres etapas

El secado en tres etapas implica el traslado de secado a la base de la cámara del atomizador. El secado final y el enfriamiento se realizan en una tercera etapa localizada fuera de la cámara de secado. Existen fundamentalmente dos tipos de instalaciones de secado en tres etapas: Atomizadores con lecho fluidizado integrado y atomizadores con cinta integrada. [1]

7.4.5 Secado en rodillos o en tambor rotatorio

Todo el proceso de secado se realiza en una sola etapa.

7.4.5. I. Equipo

El equipo consiste en unos secadores de tambor calentados mediante vapor que poseen una eficiencia térmica muy elevada en la eliminación del contenido de agua. Los tambores de secado están fabricados en hierro que suele ser cromado o recubierto de cromo o níquel. Además posee un bastidor principal fabricado habitualmente en hierro fundido o en acero carbonizado y unas cuchillas ajustables con accionamiento neumático estándar.

7.4.5. II. Proceso

La leche pasa a través de rodillos rotatorios que son calentados en superficie mediante vapor. Este vapor provoca que el contenido de agua de la leche se separe mediante un flujo de aire, quedando una fina capa de leche solidificada. Esta capa es rascada de forma continua mediante las cuchillas.

Según el modo de alimentar la leche a los rodillos se distinguen dos tipos de secadores: Alimentación por canal y alimentación por boquilla.

7.4.5. II. a. Alimentación por canal

La leche previamente tratada entra al canal formado por los rodillos de hierro fundido. Estos rodillos son calentados mediante vapor, lo que produce la evaporación del agua y el secado de la leche. Pegada a la superficie del rodillo queda una fina capa de leche seca que es rascada mediante las cuchillas.

La leche una vez deshidratada cae a un transporte de tornillo donde se muele. De ahí pasa a un molino donde las partículas se reducen a polvo al mismo tiempo que se tamiza.



Figura 6: Secador mediante tambores

7.4.5. II. b. Funcionamiento de un secador de boquilla

Las boquillas colocadas encima de los tambores rocían la leche formando una delgada capa sobre las superficies calientes de los rodillos. Mediante este método se utiliza casi el 90% del área de transferencia térmica, lo que contrasta con el secado “roller” de alimentación con canal donde la superficie empleada es menor del 88 %.

El tiempo de secado puede controlarse ajustando la temperatura y la velocidad de los rodillos.

Si los parámetros utilizados son los correctos, la capa de leche debe estar seca cuando se rasquen los rodillos y el producto se somete el mismo tratamiento que en el caso de haber sido secada mediante alimentación con canal. [1]

7.4.5. III. Características e inconvenientes del secado “Roller”

El secado mediante rodillos presenta un problema. Debido al intenso tratamiento térmico de este tipo de secado, se produce una disminución de la solubilidad de las proteínas y una decoloración del producto. Esto sería del todo indeseable para una leche como la desnatada, pero presenta ciertas ventajas en la leche usada en la industria chocolatera. [1]

7.4.6 Reconstitución del polvo

El polvo para poder ser bien reconstituido debe tener las siguientes características:

Mojabilidad: Capacidad de absorber agua en superficie.

Sumergencia: Capacidad de sumergirse después de haber sido mojado.

Dispersabilidad: Capacidad de distribuir el agua homogéneamente.

Solubilidad: Característica derivada de las tres anteriores.

La humectabilidad y dispersabilidad son de interés clave para facilitar la reconstitución del polvo.

Los factores que más aumentan las propiedades de humectabilidad y dispersabilidad son; la hidrofilia, el área de superficie específica, el tamaño de partícula relativamente grande y los ángulos de contacto entre partículas y agua pequeños.

La principal propiedad que disminuye esos dos factores deseables es una alta cobertura de grasa, creada especialmente por secado convencional por atomización. Además, se cree que la presencia de azúcares y grasas en la superficie de las partículas genera rigidez y reduce la fluidez. [21][22]

7.4.7. Aplicaciones de leche entera y desnatada en polvo

La leche en polvo ayuda al desarrollo de una gran variedad de productos lácteos, proporcionando sabor y funcionalidad en productos como el queso, el helado, el yogur y la leche recombinaada.

Más de un tercio de la leche en polvo producida en el mundo se utiliza para el uso de productos lácteos recombinaados. Los productos de leche recombinaada se definen como productos de leche que se obtienen al combinar grasa de leche y sólidos de leche no grasa, con o sin agua. La recombinaación se usa en países con un suministro de leche insuficiente para su población, o en los que el suministro de leche es estacional y necesita suplementarse. La capacidad de refrigeración en algunos países, no está siempre

disponible, productos que no requieren refrigeración como leche evaporada re combinada y leche condensada re combinada son muy atractivos.

La leche en polvo es una gran fuente de valor nutricional que proporciona proteínas de buena calidad con aminoácidos fácilmente digeribles, además tiene un alto contenido en calcio y vitaminas solubles, de modo que puede utilizarse para fortificar productos lácteos.

La leche en polvo mejora el sabor de los productos lácteos, puesto que las proteínas lácteas son muy insípidas y no proporcionan grandes sabores. La mayor parte del sabor se debe a la grasa de la leche

La leche en polvo también es un elemento común en los suministros de ayuda alimentaria de la ONU, refugios atómicos, almacenes, y donde la leche fresca no es una opción viable. Es ampliamente utilizado en muchos países en desarrollo debido a la reducción del transporte y del almacenamiento. También se utilizan como alimentos para excursionistas, que requieran alimentos no perecederos.

Además, la leche desnatada y secada tanto por spray como por el método “roller” puede destinarse a piensos, siendo previamente desnaturalizada para evitar fraudes. Se le añade sobre un 18% de materias de origen animal y/o vegetal como pescado, colza, alfalfa o almidón. También fabricación de leches para animales lactantes. [23]

7.5. Analíticas

7.5.1. Importancia de las analíticas

A los productos deben realizárseles una serie de analíticas obligatoriamente que se detallarán en este apartado.

Los principales motivos por los que deben de realizare análisis en los alimentos es para asegurar que sean aptos para el consumo, así como asegurar la calidad que se espera de ellos, es decir, que su composición y características son la preestablecidas para ese producto en concreto.

El análisis de alimentos comprende tres grandes aspectos: el análisis de composición y valor nutritivo, el análisis de impurezas y la detección de fraudes.

En los dos primeros casos, se pueden realizar dos tipos de análisis:

_Análisis inmediato: Se realiza una evaluación de los componentes globales de los alimentos.

_Análisis último: Se evalúan los componentes concretos y se determinan las impurezas que se puedan detectar.

En cuanto a los fraudes, se definen como una acción que implica un engaño al consumidor. Uno de los tipos fraude más frecuente es la adulteración, que consiste en añadir o eliminar alguna sustancia en el alimento con el fin de variar su composición, peso o volumen; o bien corregir u ocultar algún defecto que lo haga de menor calidad.

Por otro lado, los alimentos pueden alterarse, por ejemplo, al ser sometidos a un tratamiento térmico excesivo, de diferentes formas. Un alimento está alterado cuando por causas no provocadas presenta características que mermen o anulen su valor nutritivo. No obstante, el alimento puede seguir siendo inocuo para las personas. Los alimentos asimismo pueden estar contaminados por presencia de gérmenes patógenos, en ese caso, se considera que el alimento está contaminado.

7.5.2 Análisis oficiales

Para la determinación de los análisis existen una serie de métodos oficiales. Estos métodos se refieren a las tomas de pruebas de leche parcialmente deshidratadas y en polvo. Puesto que el objeto de este trabajo se refiere únicamente a la leche en polvo, será el producto en que se centrará este apartado.

El objetivo de estas analíticas será tener una muestra representativa de carácter oficial del producto a partir de una muestra homogeneizada para comprobar sus características físico-químicas.

En la leche en polvo, cuando las partidas a analizar tengan un peso superior a 100 toneladas se deberán de fraccionar en tantas partidas de 100 toneladas como sea necesario, tanto para la leche entera desnatada cómo parcialmente desnatada, así como la leche en polvo con alto contenido en grasa.

Como en cualquier otra analítica podemos tomar muestras globales, muestra reducida y muestra final. Una muestra global es el conjunto constituido por las dos muestras elementales efectuadas en la misma partida homogenizadas o no. Una muestra reducida es una parte representativa de la muestra global obtenida por reducción de ésta, en tanto

que la muestra final es parte de la muestra reducida o de la global, siempre previamente homogenizada. [24]. A continuación se describirán las principales analíticas realizadas a la leche en polvo.

7.5.2. I Análisis de grasa

Una de las variables que se deben analizar en la leche sería la grasa tanto para la leche natural como certificada higienizada y esterilizada.

Las analíticas se aplican a leches enteras o parcialmente desnatadas.

Se entiende por contenido de materia grasa de las leches el porcentaje en masa de las sustancias determinadas por el procedimiento de la Federación Internacional de Lechería

El contenido de materia grasa se determinará por gravimetría, es decir, por extracción de la materia grasa de una extracción de una solución alcohólica-amoniaca del tipo de leche que se trate. El producto extractor será éter etílico y éter de petróleo. La evaporación de los disolventes y el pesado del residuo se realizan según el principio del método de “rose Gotlieb”.

Otro método para medir el contenido en grasa de leche natural es el método de Gerber, que se trata de un método alternativo. [24]

7.5.2. II Análisis de proteínas

Se entiende por cantidad de proteínas de la leche al contenido en nitrógeno expresado en porcentaje en peso y multiplicado por el factor de conversión que se determinará por un método que viene descrito en la norma de la Federación Internacional de Lechería. Este método se aplica a leche malteada, naturales, certificados, higienizadas, esterilizada y reconstituidas.

Para determinar las proteínas se utiliza el método Jkeldahl. El método consiste en que una determinada cantidad de leche se trata con ácido sulfúrico en presencia de óxido de mercurio II que actúa como catalizado, con objeto de transformar el nitrógeno de los compuestos orgánicos en nitrógeno amoniaca. El amoníaco se libera por adición de hidróxido sódico, se destila y se recoge a una solución de ácido bórico. A continuación se valora el amoníaco [24]

7.5.2. III. Análisis lactosa

La determinación del contenido de lactosa y de lactosa total en leche en polvo se lleva a cabo por el método polarimétrico. La proporción de lactosa total se determina sobre la base de dos lecturas polarimétricas. La primera lectura se debe realizar a baja temperatura, para impedir la mutarrotación. La segunda lectura se debe realizar después de que se ha alcanzado el equilibrio. Además, es posible calcular otros valores como el porcentaje de lactosa total (como lactosa anhidra) % TL y el porcentaje de lactosa amorfa, % AL [25]

7.5.2. IV. Análisis extracto seco

El extracto seco se define como el residuo expresado en porcentaje en peso después de efectuar la desecación de la leche. El extracto seco se determina de forma diferente según sea para leche natural, certificada, higienizada y esterilizada. En estos supuestos una cantidad de leche se deseca a temperatura constante hasta peso constante. [24]

7.5.2. V Análisis de acidez

Se entiende por acidez el contenido en ácidos expresado en gramos de ácido láctico por cien mililitros de leche, en un determinado volumen de leche. La acidez se valora en solución de NaOH, empleando una solución alcohólica de fenolftaleína (FT), luego se expresa el resultado en peso de ácido láctico mediante la adecuada transformación [24]

7.5.2. VI Análisis de humedad

Se entiende por humedad en la leche en polvo al contenido en agua libre, es decir la pérdida de peso expresado en porcentaje en peso

.El agua contenida en la leche en polvo se elimina por calentamiento de la leche de la muestra obtenida en una estufa de desecación ($T^a 102 \pm 2^{\circ}\text{C}$) hasta peso constante. [24]

7.5.2. VII Análisis solubilidad

Otro parámetro medible es el índice de solubilidad en leche en polvo, por índice de solubilidad se entiende a la cantidad de sedimentos de un volumen determinado para leche en polvo desnatada [24]

Otra serie de analíticas que pueden realizarse a la leche serían el análisis de caseína, de cenizas, sacarosa, calcio o fósforo, gérmenes totales por contagio directo, bacterias

viables totales, coliformes, impurezas, nitrógeno. No han sido aquí descritas por centrarse únicamente en aquellas que afectan directamente a la leche en polvo.

7.6. Molécula de lactosa

La lactosa es el principal azúcar de la leche y es aproximadamente 0,3 veces más dulce que la sacarosa. La molécula de lactosa es un disacárido formado por dos azúcares simples, la glucosa y la galactosa, unidas por un enlace O-glucosídico.

Los principales componentes de la leche, entre los que se encuentra la lactosa pueden observarse en la siguiente tabla

Tabla V: Componentes mayoritarios de la leche

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA LECHE		
COMPONENTE	PORCENTAJE (%)	CONSTITUYENTE
Grasa	3,46	Glicéridos (mayoritariamente triglicéridos, y monoglicéridos)
Fosfolípidos	0,04	Lecitina, cefalina, esfingomielina
Proteínas	3,8	caseínas (2,83%), Prot. del suero (0,6%), sustancias nitrogenadas no proteicas (0,18%)
Lactosa	4,8	Disacárido de galactosa + glucosa
Sales minerales	0,8	Na, K, Mg, Ca,P, Fe, Mn, Cu y Co
Total extracto seco	12,8	

7.6.1 Estructura molecular

La lactosa puede adoptar dos formas isoméricas, la α -lactosa y la β -lactosa. Estas dos formas se encuentran en un equilibrio reversible conocido como mutarrotación. La interrelación de formas depende de la temperatura.

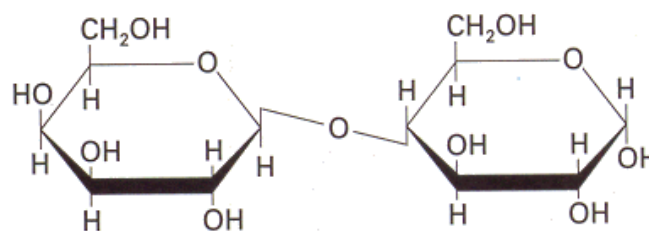


Figura 7: Lactosa (Forma α)

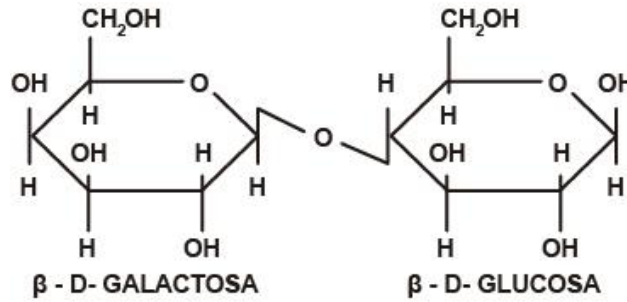


Figura 8: Lactosa (Forma β)

La α - lactosa monohidratada es la forma más común en que podemos encontrar la lactosa. Esta forma isomérica de la lactosa posee capacidad higroscópica, es decir, absorbe humedad del medio. La lactosa puede encontrarse tanto en forma amorfa como cristalina. La forma cristalina es más deseable puesto que ayuda a la liberación de la grasa de la leche que está atrapada en la matriz de lactosa amorfa.

7.6.2. Características de la lactosa

Las características fisicoquímicas, de cristalización y comportamiento relativos a la deshidratación de la α - lactosa monohidratada han sido profundamente estudiadas. La solubilidad de la lactosa es una de sus características más importantes. La curva de solubilidad de la lactosa se observa en la figura siguiente.

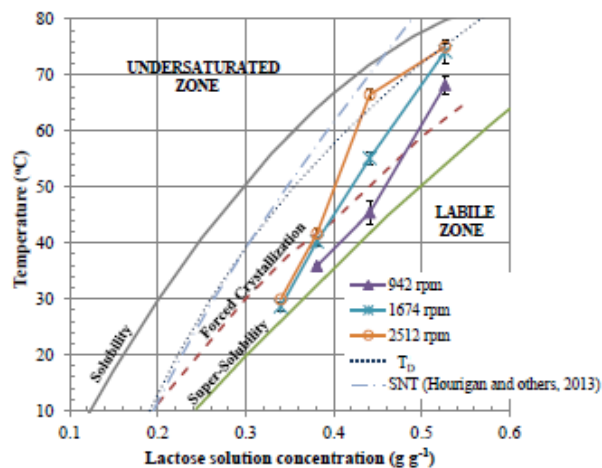


Figura 9: curva solubilidad lactosa pura

La lactosa en su forma α es menos soluble que en la forma β para una determinada temperatura, por lo que la forma α alcanza el punto de sobresaturación antes que la forma β formando cristales de α -lactosa. [26]

Tabla VI: Solubilidad de α -lactosa y β -lactosa

Tª °C	Solubilidad en % (expresado como anhídrido)			Solubilidad en 100 ml de agua (expresado como anhídrido)		
	Lactosa total	α	β	Lactosa total	α	β
30	5,62	2,06	3,56	5,96	2,18	3,77
20	6,95	2,56	4,39	7,47	2,76	4,71
10	8,6	3,2	5,4	9,41	3,51	5,9
0	10,6	4	6,6	11,9	4,49	7,41
10	13,1	5	8,1	15,1	5,76	9,34
20	16,1	6,2	9,9	19,2	7,4	11,8
25	17,8	6,9	10,9	21,7	8,4	13,3
30						15,1
40	24,6	9,7	14,9	32,6	12,8	19,8
50	30,4	12,1	18,3	43,7	17,4	26,3
60	37	14,9	22,1	58,7	23,7	65
70	43,9	17,9	26	78,2	31,9	46,3
80	51	21	30	104,1	42,8	61,3
90	59	24,6	34,4	143,9	60	83,9
100	61,2	26,3	34,9	157,7	67,7	90

[26]

7.6.3. Forma amorfa o cristalina de la lactosa: Importancia

El hecho de que la lactosa se encuentre o no en estado cristalino influye de forma importante en su comportamiento.

En general la lactosa de la leche en polvo en estado amorfo es estable a temperaturas por debajo de su temperatura de transición vítrea. Por encima de la temperatura de transición se cristaliza en forma de hidrato de lactosa

En lo referido al su estado amorfo, se produce a menudo un aumento del apelmazamiento de los polvos lácteos debido al agua contenida en la lactosa, además, se observa un aumento importante de la viscosidad. El apelmazamiento de los polvos lácteos es a menudo relacionado con la plastificación debido al agua de la lactosa amorfa, además se observa un aumento importante de la viscosidad.

La pegajosidad y el apelmazamiento también pueden estar relacionados con la higroscopicidad de azúcares no cristalinos.

Para reducir los problemas derivados de la pegajosidad y el apelmazamiento se utilizan equipos especialmente diseñados y se utilizan aditivos.

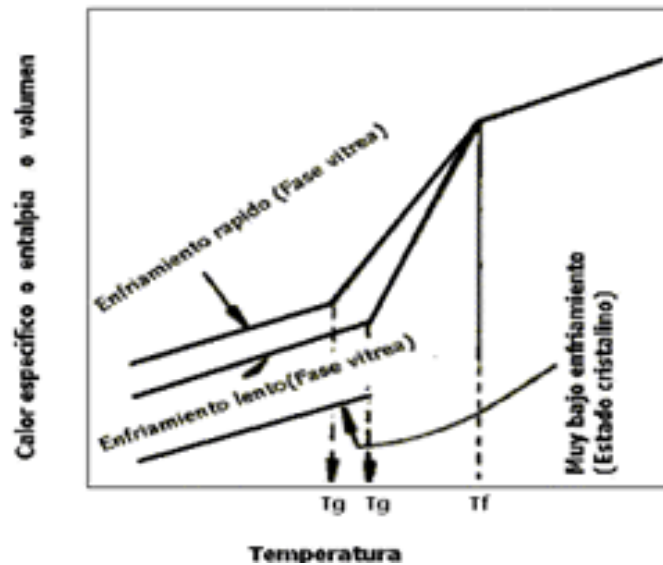


Figura 10: Influencia de la velocidad de enfriamiento en la Tg [33]

El punto pegajoso (que describe la adhesión de las partículas y la temperatura de pegajosidad del estado amorfo de los alimentos sólidos) sigue una curva de viscosidad para una diferencia de temperatura constante de la Tg [27] [28]. La medición del punto pegajoso por el método de *Lazar et al.* [29] puede ser considerado como un método que localiza el punto de transición vítrea de los sólidos alimenticios [30]

Respecto a su estado cristalino, en la industria alimentaria, la cristalización puede servir para la recuperación de productos cristalinos como la glucosa, la lactosa, el ácido cítrico o la sal. Otra función de la cristalización es la eliminación de ciertos componentes indeseables para modificar ciertos productos alimenticios y que fueron usados con el fin de obtener una estructura deseable del alimento. En los alimentos en ocasiones (no siendo el caso que nos ocupa) la cristalización también puede ser indeseable y por tanto debe ser evitada.

Los tipos de cristales que se forman de lactosa dependen de la composición del material, del tipo y tiempo de secado, de la temperatura, del tiempo de almacenamiento y de la humedad relativa durante el secado. La temperatura tiene un efecto lineal y significativo sobre la cristalización de lactosa. La adición de alcohol en solución de lactosa puede disminuir la solubilidad de la misma.

Habitualmente, la lactosa se encuentra en su forma amorfa y el estado de transición de la forma amorfa a la cristalina de la lactosa se conoce como transición vítrea. La temperatura de transición vítrea (Tg) se define como una temperatura de referencia, donde desde el punto de vista de la movilidad molecular se espera que el alimento sea estable. Se entiende

que es un punto intermedio de temperatura entre el estado fundido y el estado rígido del material. La diferencia entre la temperatura de almacenaje (T) y la T_g es asumida para controlar la velocidad de cambios físicos, químicos y biológicos [31] [32]

La temperatura de transición vítrea para la determinación de cristalización de la lactosa depende del contenido de humedad y puede representarse por la ecuación de Gordón y Taylor de 1982. (Ecuación 8)

$$T_{g \text{ mezcla}} = \frac{w_1 T_{g1} + Kw_2 T_{g2}}{w_1 + Kw_2}$$

dónde: T_{g mezcla} es la T_g observada para una mezcla binaria, w₁ y w₂ son fracciones de concentración de los componentes puros. T_{g1} y T_{g2} son T_g de los componentes puros y k es una constante

En general, esta ecuación se emplea para calcular la T_g resultante de mezclas de polímeros con diluyentes

Otra forma de determinar la cristalización de la lactosa es mediante la ecuación de WLF (William-Lander Ferry) (Ecuación 9)

$$\log_{10} at(T) = \log \frac{t}{\zeta} = \frac{-C_1 (T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}$$

dónde: at(T) es el factor de corrimiento, t es el tiempo real de observación., ζ es el tiempo reducido, T es la temperatura, T₀ es la temperatura de referencia, C₁ C₂ y son constantes del material

Esta ecuación explica la relación entre la transición vítrea de la lactosa y la cristalización de la misma y sugiere que el grado de la fase sólida de cristalización depende de la diferencia entre la temperatura de cristalización y la temperatura de transición del material, en su estado amorfo.

La ecuación de WLF está basada en la suposición de que por encima de la temperatura de transición vítrea, la fracción de volumen libre aumenta linealmente con respecto a la temperatura. El modelo también asume que a medida que aumenta el volumen libre del material su viscosidad disminuye.

Los autores *Champion, Le Meste, & Simatos, 2000* [32] sugieren que a medida que la viscosidad disminuye rápidamente por encima de la transición vítrea, los sólidos

amorfos podrían someterse a numerosas transformaciones estructurales dependientes del tiempo. La viscosidad en superficie influye en las propiedades de flujo, viscosidad y aglutinación de partículas de polvo amorfo [31]

7.6.4. Diagrama de estado de la lactosa

Se trata de la representación entre diferentes estados de la lactosa en función de unas variables escogidas para facilitar el estudio del diagrama. Las temperaturas del diagrama van desde la temperatura por encima de la cual un material está en fase líquida hasta la temperatura ambiente. En esta última generalmente los materiales están en estado sólido. Describe la dependencia de la temperatura en la transición vítrea de los materiales. Este diagrama se puede utilizar para la caracterización de las propiedades y estado físico de alimentos lácteos deshidratados y congelados.

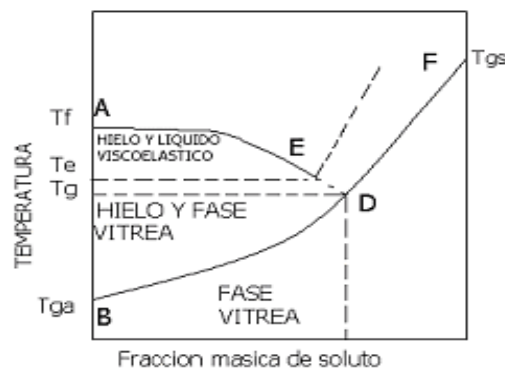


Figura 11: Diagrama de fases. Adaptado de Goff, 1997 [34]

7.7. Métodos para conseguir la cristalización de la lactosa

Se sabe que existen diversos métodos para facilitar la cristalización de la lactosa de la leche. Los métodos principales serán la cristalización inducida por agua (WIC) y la combinación de secado por atomización con cristalización inducida. Alguno de los cambios que pueden favorecer la cristalización son : una reducción del tamaño de las partículas y una ampliación de la distribución de tamaño de las mismas. Todas estas propiedades pueden mejorar la funcionalidad de la leche en polvo para la posterior fabricación de chocolate. [14]

Jianxin Chena,b*, Jinjin Wangb, Ruijuan Lib, Aidang Lua, Yinhui Li [35] realizaron una serie de estudios con el objeto de estudiar las diferentes formas de cristalización de la lactosa y las formas geométricas que puede adoptar la lactosa cristalizada se generaron formas anhidras de lactosa. Como ya se ha mencionado, la lactosa puede encontrarse tanto

en forma α como β . Las formas anhidras de la α -lactosa pueden producirse bien a presión atmosférica o bien en vacío bajo diferentes temperaturas. La forma β de la lactosa anhidra puede prepararse por la adición de alcoholes como son el metanol, el etanol y el n-butanol. Las formas de lactosa anhidra obtenidas mediante los diferentes alcoholes se caracterizaron el estudio mediante SEM, su estructura fue identificada mediante XRD. Los cristales obtenidos se caracterizaron por DSC y TGA para evaluar la temperatura de inicio de la deshidratación y la pérdida de peso.

Según el experimento se encontraron diversas formas para las formas cristalinas típicas de la lactosa tales como hachas de guerra, placas en forma de diamante y pirámides. [35]

7.7.1. Parámetros influyentes en la cristalización

Se han realizado estudios por los cuales se ha demostrado que el proceso de cristalización puede ser controlado mediante el ajuste de las condiciones de operación durante el secado por pulverización. Entre los parámetros que afectan al proceso de cristalización de la lactosa influyen la temperatura y el contenido de humedad en la estructura molecular [36] En lo referente a la temperatura, se ha demostrado que una variación de esta en el aire de entrada en un rango que oscila entre 134 y 210°C durante el secado por atomización, incrementa la cristalización de la lactosa en un 20%.

7.7.2. Cristalización inducida por agua (WIC)

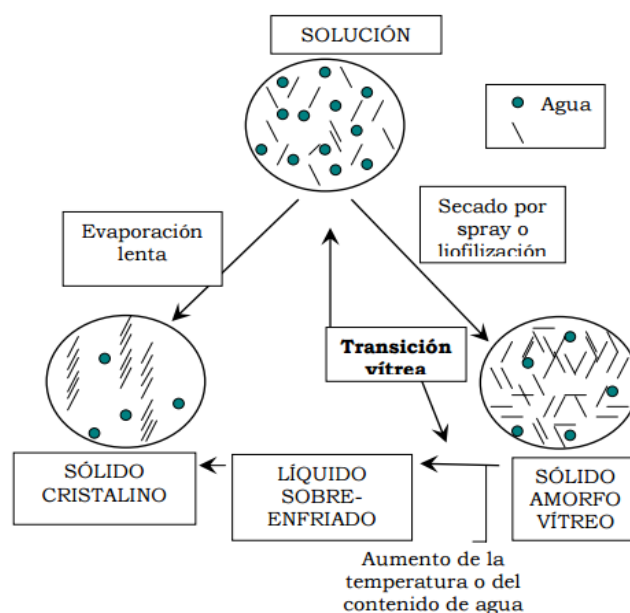


Figura 12: Formación de un sólido amorfo o cristalino a partir de una solución. Adaptado de Rahman [37]

Una de las formas de inducir la cristalización de la lactosa es mediante agua. Se observa una bajada en la temperatura de transición vítrea con un aumento del contenido de agua

En la solución inicial, las moléculas del solvente y las del soluto coexisten desordenadamente y dependiendo de la velocidad de movimiento del agua puede formarse un sólido amorfo o cristalino.

El azúcar en su estado amorfo absorbe inicialmente vapor de agua del medio. Éste actuará como un plastificante que contribuye a aumentar la cristalización de la lactosa.

El agua al actuar como un plastificante provoca un aumento de la movilidad de las moléculas del azúcar al tiempo que se reduce la viscosidad y la transición vítrea de la temperatura. Además el agua estimula la cristalización de otros azúcares de la leche durante su almacenamiento. Lo cual sin embargo podría suponer un problema.

La rápida eliminación del agua en los productos lácteos, bien sea por deshidratación o por congelación, provoca que las moléculas de lactosa conserven su forma amorfa. Las formas sólidas no amorfas son típicas de polvos lácteos y postres lácteos congelados [38] [39]

7.7.3. Secado por atomización combinado con cristalización

La combinación de cristalización y secado por atomización es un concepto relativamente nuevo que combina los procesos de cristalización y de secado en una sola etapa. De este modo se facilita la producción.

Al controlar el proceso, se controlan propiedades del producto obtenido como el tamaño de partícula o el contenido de humedad.

En la operación de cristalización va a jugar un papel crítico la combinación de procesos de la fase sólida de la cristalización y del secado. Existen determinados parámetros fundamentales que es necesario controlar para el buen funcionamiento de la misma, especialmente la temperatura y el contenido de humedad de las partículas, puesto que son parámetros que influyen de forma determinante en el grado de cristalización. [40]

7.7.4. Otros métodos de inducir cristalización

A través de algunos estudios se sabe que los otros azúcares de la leche (minoritarios) como la glucosa o la sacarosa interfieren en la cristalización de la lactosa. Esto se debe a un aumento de la viscosidad o a efectos de superficie.

El grado de cristalización también se ve afectado por un aumento de la salinidad. Esto se explica debido a que se produce un aumento de la temperatura de transición necesaria para el tránsito de la lactosa en estado amorfo, a la lactosa cristalizada con respecto a la lactosa pura (que requiere una temperatura de transición menor).

El CaCl_2 es la sal que afecta más claramente al grado de cristalización. Al añadir KCl o sal común disminuye el grado de cristalización.

7.8. Técnicas determinación de cristalización de lactosa

Existen varias técnicas para determinar el grado de cristalización de la lactosa. Entre ellas la difracción por rayos X (XRD), la determinación por escáner calorimétrico (DSC) y una alternativa más moderna a esta que es el escáner calorimétrico modulado (MDSC)

A continuación se explicarán los principios básicos de uso teórico de estas tres técnicas.

7.8.1. XRD

Esta técnica se basa en el uso de rayos X. Los rayos X son una forma de energía electromagnética que se originan debido a la energía cinética que se produce al chocar estos con la materia. Se considera a esta radiación electromagnética como ondas que viajan a la velocidad de la luz y portan una cierta cantidad de energía.

Los rayos X se mueven a intervalos de longitud de onda entre los rayos ultravioleta y los rayos gamma (γ). Pueden ser duros o blancos en función de su capacidad de radiación para penetrar en la materia y son capaces de atravesar objetos opacos. El intervalo de longitud de onda en el que actúan va desde los 0,8 hasta los 2,8 Å. Los rayos X, al igual que la luz, se propagan en línea recta y su velocidad de propagación es también la misma.

Los campos eléctricos y electromagnéticos no alteran los rayos X.

La determinación de la estructura de los materiales con rayos X es una técnica no destructiva y muy potente. Todos los materiales tienen una estructura cristalina diferente y por tanto cada patrón de rayos X es único y característico del material. La técnica de difracción aporta información acerca de estructuras, orientación preferencial, promedio de tamaño de partícula, cristalización del material, tensiones y defectos cristalinos.

Los picos son obtenidos mediante un difactograma.

7.8.2. DSC

La DSC es una técnica cualitativa en la que la diferencia en el flujo de calor entre una muestra y el inerte es medida como una función de la temperatura.

En general la tecnología del DSC puede trabajar en un intervalo de temperaturas que van desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta los 600°C

La DSC se trata de una técnica experimental dinámica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia cuando ésta es mantenida a temperatura constante durante un tiempo determinado; o bien cuando es calentada o enfriada a velocidad constante en un determinado intervalo de temperaturas.

La DSC se ha revelado como una técnica importante en el campo de la Ciencia de materiales debido a su elevado grado de sensibilidad y a su rápida velocidad de análisis.

[41]

7.8.2. I. Principio de la DSC

Se dispone de dos cápsulas. Una es la que contiene la muestra a analizar y otra es la de referencia.

Se usan calefactores individuales para cada cápsula. Un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Las dos cápsulas deben estar a la misma temperatura, y si no es así debe corregirse la diferencia.

Tabla VII: Utilidades principales de la DSC

Medidas de capacidad calorífica aparente (fenómenos de relajación estructural).
Determinación de temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vítrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, etc.
Estabilidad térmica de los materiales.
Cinética de cristalización de los materiales

[41]

7.8.2. II. Etapas

En la primera etapa de la DSC se produce una transferencia de calor entre la muestra y la referencia. Además, el aparato también dispone de un disco fabricado de una aleación metálica. La muestra se encuentra en el interior de un recipiente de metal y la referencia se asienta sobre el disco. El calor es transferido a través del disco y se mide la diferencia del flujo de calor por una variación de la temperatura de los termopares. Éstos están

formados por la unión del disco y las obleas de cromo, que cubren la parte inferior de la plataforma.

Un gas de purga es precalentado antes de entrar en la cámara de la muestra. El resultado es un medio muy estable de gran sensibilidad.

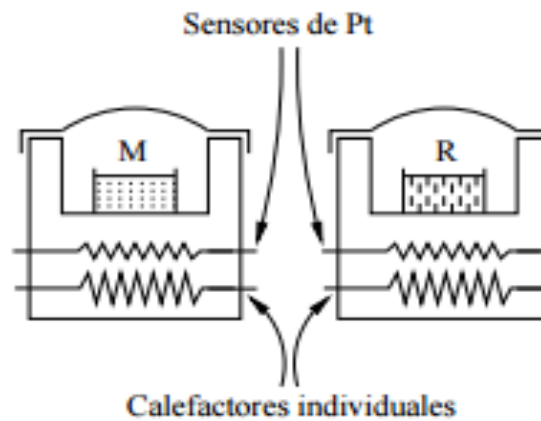


Figura 13: Representación de un calorímetro diferencial [41]

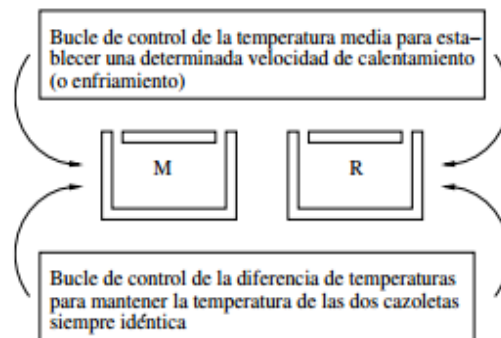


Figura 14: Bucle de control de temperaturas. [41]

La señal que se obtiene mediante el método DSC es proporcional a la diferencia entre el calor suministrado a la muestra y la referencia en función del tiempo. [41]

En las siguientes figuras se observan los diferentes picos de cristalización obtenidos por DSC para diferentes tipos de lactosas.

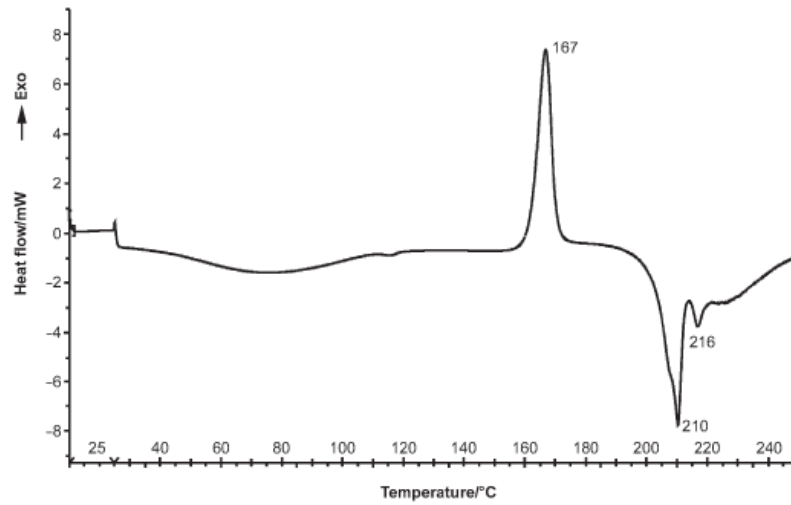


Figura 15: Curva DSC obtenida con un 100% de lactosa amorfa[42]

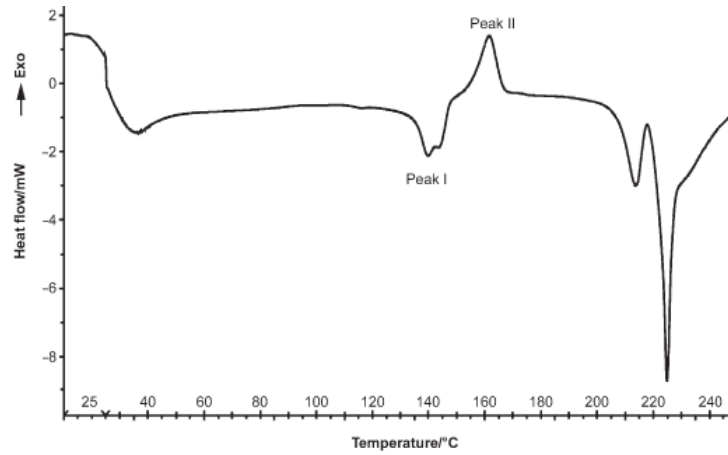


Figura 16: Curva DSC obtenida con 100% de α -lactosa cristalina monohidratada. [42]

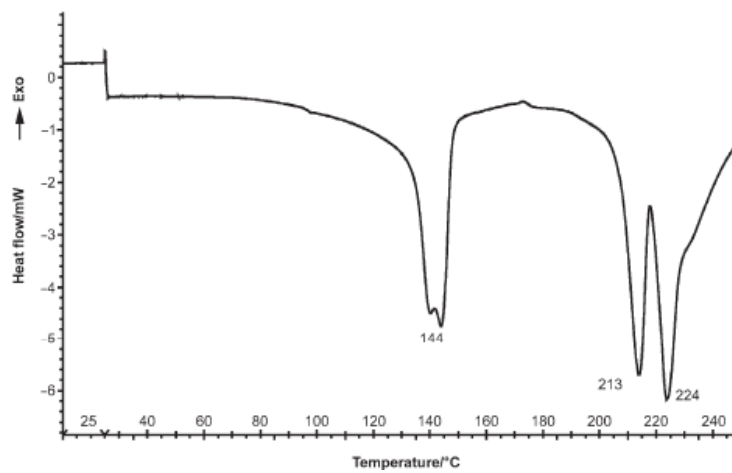


Figura 17: Curva DSC obtenida de muestra de lactosa 80% cristalizada.[42]

El primer pico endotérmico es típico de la forma cristalina en tanto que el segundo exotérmico es típico de la forma amorfa.[42] Con el aumento del componente amorfo en la mezcla, el aumento del pico endotérmico decrece y el aumento del exotérmico crece. [42]

7.8.3. MDSC

La tecnología de la MDSC ofrece todos los beneficios de la DSC estándar y además supera sus limitaciones al proporcionar información adicional para una mayor comprensión de las propiedades del material.

Específicamente la MDSC permite la separación de la señal de flujo total de calor entre sus componente termodinámicos y sus componentes cinéticos, además ofrece mejoras simultáneas en sensibilidad y resolución respecto a la DSC.

Las principales funciones de la técnica MDSC se resumen en la siguiente tabla

Tabla VIII: Funciones principales de la MDSC

La separación de transiciones complejas en sus componentes más fácilmente interpretables
Incrementa la sensibilidad para detectar transiciones y fusiones débiles
Incrementa la resolución sin disminuir la sensibilidad
Permite una medición directa de la capacidad calorífica
Brinda una medición de la cristalinidad más exacta

[43]

Esta alternativa al método tradicional del escáner calorimétrico se observó que podía ser beneficiosa en el estudio de las formas tanto cristalinas como amorfas de la lactosa al permitir la separación de la endotermia asociada.

El perfil de la temperatura en este método es determinado por tres parámetros que son: el periodo de oscilación, la amplitud de oscilación y la velocidad de calentamiento media.

La capacidad de calor es calculada usando una ampliación del módulo que no influye en la curvatura de base del instrumental.

En el MDSC se superpone una oscilación sinusoidal de temperatura sobre la tasa de calentamiento tradicional.

El flujo de calor denominado para esta técnica como flujo de calor total, puede medirse simultáneamente con los cambios en la capacidad calorífica.

En el flujo de calor total el componente asociado con la capacidad calorífica es el flujo de calor reversible y su componente cinético es el flujo de calor no reversible.

Al igual que en el DSC, la señal de flujo de calor total representa la contribución de todas las transiciones térmicas.

La señal de flujo de calor reversible contiene la transición vítrea, y la no reversible muestra la contribución de los efectos cinéticos.

7.9. Grasa libre

7.9.1. Definición.

No existe un consenso para definir lo que es la grasa libre, por lo que el concepto puede enfocarse desde muchos puntos de vista diferentes.

Según la definición bioquímica de Lindquist y Brunner [44], la grasa libre tiene una mayor concentración de ácidos grasos saturados y está libre de monoglicéridos y fosfolípidos que encapsulan la grasa. Un estudio confirma esta tendencia: La grasa libre tiene mayor concentración en ácidos grasos saturados del carbono 6 al 8.

Otra definición es la del método dependiente. Según esta definición, la grasa libre se calcula en función del solvente extraíble. El problema radica en que cada autor adaptada el método a sus propias aplicaciones y por tanto se convirtió en un término equívoco.[45]

Marie-Laure et al, (2007) [45] proponen la siguiente definición “la grasa libre es la grasa que no es enteramente recubierta y estabilizada por moléculas anfipáticas ya sea por el MFGM (compuesto por fosfolípidos y proteínas) o por un reconstituido de proteínas absorbida después de procesamientos como tratamiento térmico y/u homogenización”

La principal característica de la grasa libre es que no se emulsiona en la leche. La grasa no va a estar totalmente protegida por la matriz de proteínas e hidratos de carbono y por tanto, va a estar más accesible para su uso. Es importante tener en cuenta la importancia de los procesos tecnológicos en la facilidad y aumento del porcentaje de grasa libre. La grasa que se encuentra libre se ha creado durante el proceso de secado [46]

7.9.2. Grasa libre: Importancia de su liberación

Aumentar el contenido de grasa libre, es decir disponible fácilmente, hace que la grasa de la leche entera en polvo sea más funcional y de mejor calidad a la hora de la fabricación

del chocolate, y además, se conduce a un ahorro importante de costes al disminuir la cantidad de manteca de cacao necesaria para obtener una viscosidad deseada en la posterior fabricación de chocolate con leche. Por otro lado, la grasa en la leche contribuye a que ésta adquiera una textura suave y brillante y actúa como un portador del sabor en el chocolate con leche.

La liberación de la grasa depende fundamentalmente del tipo de secado, éste influye en la cristalización de la lactosa y la cristalización de la lactosa de la leche en polvo aumenta la liberación de la grasa.

Partiendo del hecho de que el contenido en grasa libre de la leche en polvo secada por “spray” es típicamente menor del 10%, es importante investigar métodos para aumentar este contenido en grasa libre. En la mayor parte de la leche en polvo secada por atomización, la grasa está atrapada en la matriz compuesta principalmente por la lactosa amorfa y proteínas. Esta matriz se forma durante el secado por pulverización.

Es sabido que para la leche secada por spray se requiere una adición del 2 al 2,8% más de manteca de cacao para proporcionar los mismos resultados que si la leche hubiera sido secada mediante el método “roller”. No obstante la leche “roller” también tiene inconvenientes: es más sensible a la oxidación, evidentemente por su mayor contenido en grasa libre y por tanto en consecuencia su vida útil es más corta.

En cantidades adecuadas la unión del azúcar lactosa hace un emulsionante de lecitina eficaz en el chocolate. La cantidad de lecitina presente en el chocolate suele ser menor del 0,3%. Exceder este 3% puede provocar un aumento de la viscosidad aparente. [46]

Estudios llevados a cabo por *Aulë y Worstorff* [47] determinaron una correlación lineal positiva entre el contenido en grasa de la leche en polvo parcialmente desnatada y el contenido de grasa libre .

Debido al alto valor de la pendiente de la regresión, pequeñas variaciones en el contenido de grasa total conducen a variaciones significativas del contenido de grasa libre. *Young et al* [48] atribuye este fenómeno a una disminución del encapsulamiento de las gotitas de grasa.

7.9.2. I. Grasa láctea anhidra

Una alternativa para conseguir que la grasa de la leche este 100% disponible es el uso de grasa láctea anhidra en leche desnatada en polvo. La grasa láctea anhidra se añade en ciertas cantidades y con esto se consigue reducir costes de fabricación y fabricar más barato chocolate con leche. No obstante la calidad del chocolate con leche producido mediante adición de grasa anhidra es de menor calidad.[47]

La grasa anhidra de la leche sigue siendo asimismo susceptible a oxidarse y dar sabores rancios. [49]

7.10. Proceso de fabricación del chocolate

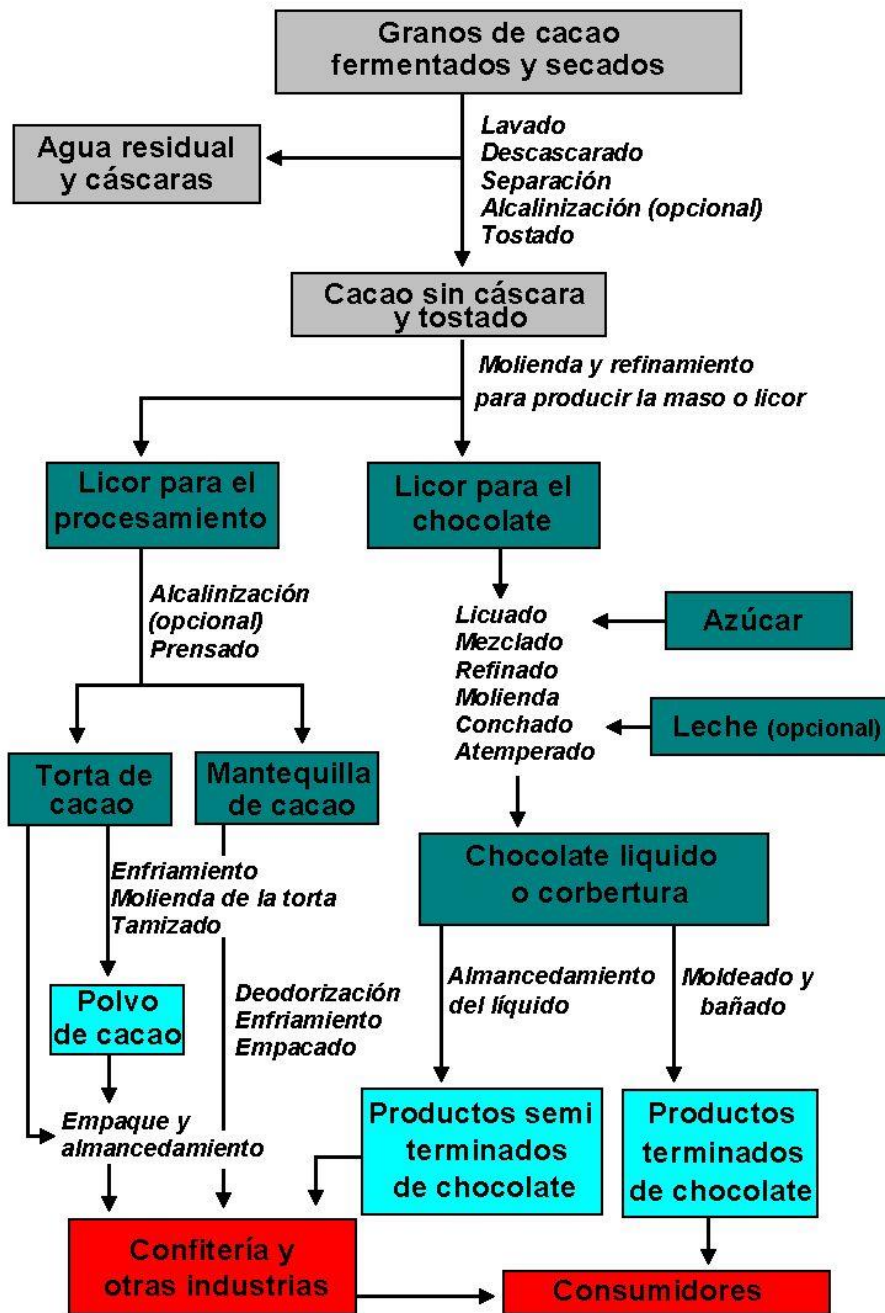


Figura 18: Esquema de elaboración del chocolate

En la fabricación de chocolate con leche, la leche entera en polvo es mezclada con una serie de aditivos que son: licor de chocolate, azúcar, lecitina y manteca de cacao. Con estos ingredientes mezclados a una cierta temperatura se forma una masa de chocolate en forma de líquido homogéneo de chocolate con un sabor distinto. Este líquido de chocolate se desarrolla para estandarizar las propiedades de flujo. Básicamente existen cuatro tipos de chocolates: el chocolate negro, chocolate con leche, chocolate blanco y chocolate

líquido. El proceso de elaboración del chocolate se produce a partir del cacao mediante una mezcla de éste, bien sea en polvo o no, con otros ingredientes como la manteca de cacao y azúcar, además pueden añadirse otros ingredientes como leche, frutos secos, frutas, etc. En el chocolate existen varias fases de fabricación que se detallan a continuación. El tostado, la molienda, la mezcla, el molido fino, el conchado, el templado, el moldeado y el envasado [50] [51].

7.10.1 Tostado

Una vez limpios los granos de cacao se pasan por tamices para eliminar las impurezas más grandes y se tuestan para desarrollar las cualidades organolépticas del producto. El proceso de tostado es un proceso automático que tiene lugar a 130°C durante 18- 20 minutos [50] [51]

7.10.2 Molienda

A continuación del proceso de tostado tiene lugar la molienda. Este proceso tiene por objetivo eliminar la cáscara de los granos de cacao para que queden suficientemente finos. La presión de fricción produce una mezcla líquida de textura suave que es la pasta de cacao que servirá para hacer chocolate o cacao en polvo [50] [51].

7.10.3 Alcalinización

En esta etapa la pasta de cacao se somete a un proceso de prensado con el fin de extraer la manteca de cacao, lo que va a ayudar a eliminar la acidez típica y el amargor que caracterizan los granos de cacao.

Al eliminar la manteca de cacao de la pasta obtenemos un cacao en polvo que puede ser utilizado sólo o bien como materia prima para elaborar otros productos. [50] [51].

7.10.4 Mezcla

La mezcla se realiza en la amasadora con los diferentes ingredientes. Se obtiene una pasta homogénea que pasa al molino. [50] [51]



Figura 19: Mezcladora-amasadora de chocolate

7.10.5 El Molino

Tiene lugar en la refinadora donde, bajo presiones elevadas producidas por unos rodillos de acero, se reduce el tamaño de todas las partículas sólidas de cacao y de azúcar hasta alcanzar un tamaño de unas 28 μ [50] [51].

7.10.6 Mezclado

Es producido en unas máquinas con capacidad de calentar entre en 1000 y 6000 kg de masa de chocolate en una hora. El calentamiento se produce a 80°C. Durante el proceso se amasa la pasta de cacao con agitadores mecánicos para obtener las propiedades esperadas del chocolate.

Durante el mezclado pueden producirse reacciones de caramelización debido a estas temperaturas. Además también se producen vapores, humedad y eliminación de ácidos volátiles que quedan en el chocolate. De este modo se excluyen los sabores indeseables y se obtiene una emulsión perfecta.

Durante uno a tres días, la masa de chocolate se refina a temperaturas entre 80 y 90°C [50] [51]

7.10.7 Templado

Esta etapa del proceso consiste en la cristalización de la manteca de cacao y la reducción de la temperatura en el chocolate que en la etapa anterior alcanzó temperaturas entre 80 y 90°C. De este modo se garantiza la cristalización de una cantidad mínima de manteca de cacao. Después vuelve a calentarse sin sobrepasar los 38°C para volver a darle fluidez evitando que se funda la grasa cristalizada.

En ese momento el chocolate está listo para ser moldeado [50] [51]

7.10.8. Moldeado

Consiste en verter la masa líquida en moldes. En este momento, se añaden los complementos que puede llevar el chocolate.

Los moldes se introducen en un túnel a baja temperatura y el chocolate se endurece adquiriendo la forma de los moldes para después ser envasado y distribuido. Al enfriarse la masa, cristalizan los cristales de la grasa que contiene el chocolate [50] [51]

7.10.9 Envasado

La última fase se trata del envasado. Tiene lugar en la empaquetadora, normalmente el producto es envuelto en papel de aluminio y en envases individuales. Los productos se empaquetan en cajas y palets. [50] [51]

7.11. Otros productos donde aplicar la leche con alto contenido en grasa libre

La leche en polvo con alto contenido de grasa libre es idónea para la fabricación de productos de confitería como dulces de chocolate y caramelo, y en las recetas para productos horneados donde la adición de leche líquida dejaría el producto demasiado fino. La leche en polvo es así mismo utilizada en varios dulces, entre ellos las bolas de leche indias conocidos como “rasgulla” y un popular dulce indio denominado “Chum Chum”

7.11.1. Caramelos toffee

Para cualquier tipo de caramelo, los ingredientes utilizados serán mayoritariamente azúcar blanco refinado y glucosa líquida, que evita la recristalización del azúcar. El azúcar blanco refinado se trata de la sacarosa purificada y cristalizada.

En el caso concreto de los caramelos Toffee se añade además: agua potable, leche en polvo, lecitina, grasa vegetal, emulgentes, sal, acidulantes y colorantes.

La glucosa líquida es la solución acuosa concentrada y purificada de sacáridos nutritivos obtenidos a partir de almidón y/o fécula de patatas o maíz.

Esta glucosa se elabora por hidrólisis ácida o enzimática del almidón. La solución resultante contiene glucosa, maltosa y maltodextrina en diferentes porcentajes. Estos porcentajes pueden variar en función de la elección de la enzima utilizada para llevar a cabo la hidrólisis. [52]

8. MATERIALES Y MÉTODOS

8.1. Materia prima

El producto del cual se parte es leche en polvo entera proporcionada por la empresa CAPSA (Corporación Alimentaria Peñasanta) España.

Los análisis realizados sobre de la leche en polvo han sido:

Determinación del porcentaje de humedad, grasa libre, tamaño de partícula, extracto seco, color, densidad de partícula, densidad de sólido, aire ocluido, aire intersticial, solubilidad y determinación de la cristalización

8.2.1 Humedad

La medición de humedad ha sido determinado, por triplicado de cada muestra, en un analizador halógeno de humedad “Mettler Toledo, HR 83”

Las muestras se han tomado siempre a pesada constante de 3g. y 103 °C.

Se sitúa el portamuestras vacío en el manipulador y se deposita el manipulador de portamuestras en el módulo de la muestra. El portamuestras debe descansar directamente en su soporte. Para tarar introducir el módulo de la muestra brevemente y volver a extraerlo. Después del tarado, el indicador de estado pedirá añadir la muestra al portamuestras, se añade. Se espera y finalmente se lee el valor indicado.

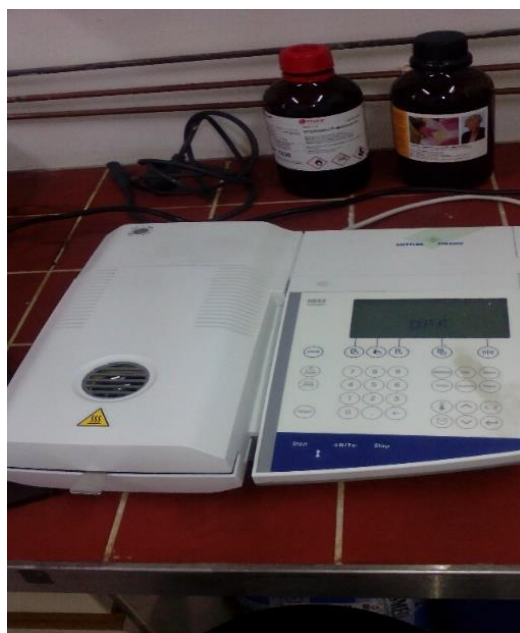


Figura 20: Analizador de humedad

8.2.2. Grasa libre

Se determina el porcentaje de grasa libre en disolución en una benzina de petróleo.

A Protocolo

Previamente se pesan unos platos de aluminio vacíos en una balanza de precisión. En un matraz Erlenmeyer de 250 ml. se pesan $10 \pm 0,01$ g. de la leche en polvo. Se miden 50 ml de la benzina de petróleo en una probeta de 50 o de 100 ml, y se añaden al matraz Erlenmeyer. El matraz es agitado en un agitador durante 15 minutos a 150 rpm, y 24°C . Tras pasados exactamente 15 minutos se recoge el filtrado en un matraz Erlenmeyer de 100 ml, al que previamente se colocó un embudo con un filtro, para evitar traspaso de sólidos. Cuando la filtración finaliza, se recoge el filtrado con una pipeta de 25 ml. y se traspasa a un plato de aluminio. Se mete a secar en estufa a $105^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, durante una hora. Las muestras se dejan enfriar en el desecador. Finalmente son pesadas y se realizan los cálculos pertinentes.

B Cálculos

(Ecuación 10)

$$Muestra = \frac{a (g) \cdot 50ml \cdot 100}{x (ml) - \left(\frac{a}{0,94 \frac{g}{ml}} \right) \cdot b (g)}$$

Dónde: a es el residuo evaporado (g), b es el producto de polvo medido (g), X es el volumen de total tomado.(ml). La densidad estimada de la grasa libre= 0,94 g/ml

8.2.3. Densidad de partícula (ml)

A Protocolo

Se pesan 25 g. de LEP en una probeta de 100 ml, a esto se le añaden 50 ml. de éter de petróleo. Se agita, y luego se le añaden 10 ml. de éter de petróleo. Se lee el volumen de éter de petróleo en la probeta.

8.2.4. Densidad

Se trata de un valor teórico, que se calcula a partir de la siguiente fórmula. (Ecuación 11)

$$Densidad = \frac{\text{peso de la muestra}}{(\text{volumen leído en la probeta}) - 60}$$

8.2.5. Aire ocluido

Se trata de un valor teórico, que se calcula a partir de la siguiente fórmula (Ecuación 12)

$$Aire\ ocluido = \frac{100}{densidad\ de\ partícula}$$

8.2.6. Determinación del tamaño de partícula

El aparato usado para esta determinación es el “Malvern Mastersizer S Long Bench (Malvern instruments LTD (RU))”

Su fundamento se basa en la difracción de las partículas de luz láser para determinar el tamaño de las partículas del polvo. La distribución de las partículas se observará en la pantalla del ordenador, en forma de campana de Gauss.

A. Protocolo

1. Se enciende el equipo y se introducen los parámetros correspondientes: lente 300 RF, el intervalo de medida se corresponde entre 0,05 y 900 μ que se instala sobre la celda de flujo. Como tamaño medio de partícula, se utiliza el D (v, 0,5), que representa el tamaño de partícula que se encuentra por debajo del 50% de la muestra. La medida se realiza a 1600 rpm. Es importante limpiar el aparato con agua destilada y etanol para evitar impurezas. Antes de realizar la medida se hace un blanco. La muestra a medir de LEP es suspendida en 30 ml. de etanol y sonicada previamente a ser medida.

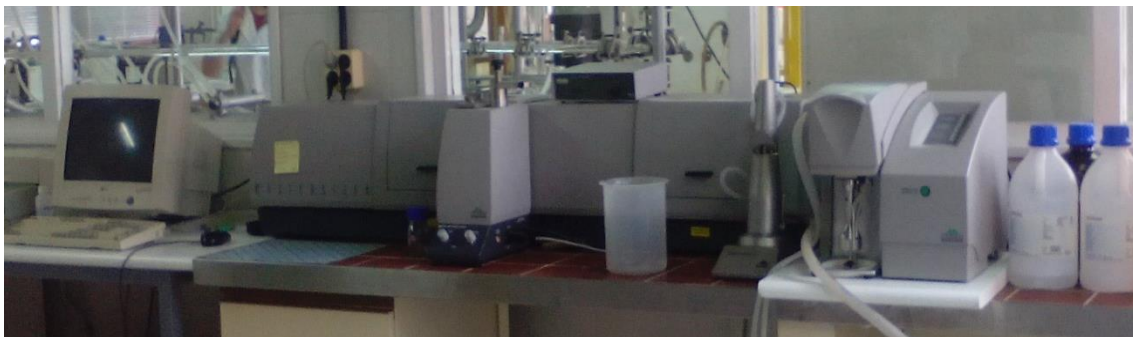


Figura 21: Analizador tamaño de partículas: Malvern Mastersizer S Long Bench (Malvern instruments LTD (RU))

8.2.7 Extracto seco total

Se pesan 3 g. de LEP , y se introducen en una cápsula metálica, previamente pesada. Todo el conjunto se mete a estufa a 100°C durante 7 horas. Pasado ese tiempo se dejan enfriar. Una vez que las cápsulas alcancen la temperatura ambiente se pesan y se realiza el cálculo según la siguiente ecuación (Ecuación 1Ecuacion)

$$EST = \frac{\text{peso final} - \text{peso de la capsula}}{\text{peso LP}} \times 100$$

8.2.8 Cristalización de la lactosa

Para la determinación del fenómeno de cristalización de la lactosa se ha utilizado un difractómetro “PANalytical X’Pert Pro” de los Servicios Científico-Técnicos (SCts) de la Universidad de Oviedo.

Antes del uso, es necesario darle un pretratamiento a la muestra. Con el fin de limitar el tamaño de partícula a 100 μ , se realiza una molienda y un tamizado.

La muestra, se monta mediante la técnica de carga frontal, sobre un portamuestras cilíndrico, de fondo cero de silicio, el portamuestras dispone de una rebaja central con profundidad y diámetro de 0.2 y 10 mm, respectivamente, siendo enrasada y compacta con un portaobjetos de vidrio. El equipo está instalado en configuración Bragg-Brentano, configuración habitual para muestras en polvo. Movimiento Ω - 2θ (muestra detector). El equipo dispone de un tubo cerámico de rayos X de Cu de foco fino. La monocromatización de la radiación a la línea $K_{\alpha 1}$ (1.5405980 Å) se realiza mediante un monocromador de Ge(111) tipo Johansson en el brazo incidente. La colimación de la radiación en el plano ecuatorial se consigue gracias a un juego de rendijas fijas de apertura 1/4°, 1/2° 7.5 mm (divergencia, anti-scatter primaria y secundaria), mientras que la divergencia axial es limitada por rendijas Soller de apertura 0.04 rad en el brazo secundario. Finalmente, el difractograma se registra en el rango angular entre 5 y 50° en 2θ , mediante un detector lineal PIXcel con longitud activa de 3.347°, siendo el paso y tiempo de contaje por punto de 0.013° y 600 s, aproximadamente.

8.3 Pruebas piloto

Una serie de pruebas de secado fueron realizadas en las instalaciones de la empresa.

8.3.1. Equipo

Anhidro Micraspray MS150-1

La planta está diseñada para secar productos con las características especificadas en la siguiente tabla:

Tabla IX: Características del equipo Anhidro micraspray MS150-1

Capacidad de evaporación máx. a T ^a de entrada/ salida de 350/90°C	13 Kg/h
Velocidad del atomizador, variable hasta	45000 rpm
Carga eléctrica nominal	21 kW
Calentador de aire eléctrico	15 kW
Consumo de aire consumido, máximo	460 l/min
Presión de aire comprimido, concentrado	6 bar
Flujo de aire volumétrico controlado del ventilador de succión	150 kg/h
Nivel de ruido del ventilador de succión	82 db (A)
Nivel de ruido del atomizador centrifugo	85 db (B)
Clase de explosión de polvo con disco de ruptura y ducto de respiración instalado	St 1
Valor Kst máximo del producto	200 bar*m*s ⁻¹
Peso neto	580 kg

8.3.2 Descripción del proceso

El secado se produce mediante atomización por boquilla de doble fluido por medio de aire comprimido. Esta boquilla se localiza en medio de la cámara, de tal forma que la trayectoria de las partículas es la más larga posible.

El aire de secado caliente se introduce a través de una apertura anular en el techo de la cámara de secado, y se mezcla con la niebla de líquido atomizador, lo que produce una evaporación instantánea de las partes volátiles del líquido. Las partes no volátiles permanecen en la forma de pequeñas partículas secas de polvo.

Debido a la rápida evaporación, el calor en el aire se absorbe tan rápidamente que la temperatura en la zona de secado es muy baja durante el periodo completo de secado, y sólo cuando las partículas están secas su temperatura se eleva gradualmente hacia la temperatura de salida del aire.

El polvo es recuperado al caer hacia la apertura de salida, en el fondo cónico de la cámara y de ahí se va con el aire de salida, al separador de ciclón dinámico, entonces el polvo cae dentro del contenedor mientras que el aire de secado se descarga por la parte superior del ciclón.

Antes de usar el aparato necesita ser montado y ensamblado. Se decide la temperatura de entrada y de salida y se conecta el aire comprimido. Mientras que la planta está calentándose, se enciende el aire comprimido, se ajusta la válvula de reducción a una presión de 1,5 bar. aplicada a la boquilla.

Para la puesta en marcha, se asegura el contenedor de polvo bajo el ciclón y se abre la válvula de mariposa entre los dos. La puerta de la cámara debe estar bien cerrada.

Fijar el contenedor de polvo bajo el ciclón y el filtro de bolsas, abrir válvula de mariposa. Se enciende el ventilador del aire y finalmente se llena el tazón de alimentación con el producto líquido a secar. Normalmente este tazón primero se llena de agua.



Figura 22: Equipo Anhidro Micraspray MS150-1 (secadero piloto Spray, instalaciones de la empresa)

8.4. Pruebas EMPRESA

Por otro, lado en EMPRESA se han realizado una serie de analíticas, no siendo posible realizarlas en la universidad de Oviedo, por falta en ocasiones de los medios necesarios.

8.4.1. pH

Medido en disoluciones al 10 % de leche en polvo.

8.4.2. Mojabilidad

En un aparato diseñado para este análisis se introducen 100 ml. de agua a 40°C, se tapa con un embudo y tapón que trae el aparato. En el espacio que queda entre el embudo y el tapón, se introducen 10 g. de la leche en polvo. Se retira el tapón, al tiempo que se empieza a cronometrar. Se para el cronómetro cuando toda la leche en polvo ha desaparecido de la superficie.

8.4.3. Colorímetro

Se mide en el “espectrofotómetro” introduciendo muestra al 10% en la celda del mismo.

9. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los experimentos se han realizado en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente la Universidad de Oviedo y en las instalaciones de la empresa. Se comienza constatando las diferencias de composición y propiedades de interés para este proyecto entre la leche “Roller” y “Spray” (valores obtenidos de la bibliografía) (tabla X).

Los experimentos realizados tuvieron por objetivo obtener el mayor porcentaje posible de grasa libre, a partir de leche secada mediante la tecnología “Spray” así como obtener la mayor rentabilidad en los procesos de elaboración de bases lácteas para su uso en la fabricación de chocolate con leche

Se utilizaron para los experimentos el secado mediante la técnica “Spray” que es de menor coste y uso más habitual que la tecnología “Roller. Como puede observarse en la tabla X el porcentaje de grasa libre es muy superior en la leche “Roller”. Por tanto el objetivo es alcanzar un porcentaje de grasa similar mediante el secado por “Spray”, para obtener un porcentaje grasa similar a la leche “Roller”.

Durante el trabajo se tratará de seguir un orden cronológico en la realización de las pruebas. Muchas de éstas fueron realizadas a partir de resultados de pruebas anteriores.

Tabla X: Referencias leche “Roller” y “Spray”

Características	Leche “Roller”	Leche “spray”
Humedad, %	1,5 - 2,5	2,0 - 3,5
Densidad aparente, g/ml	0,3 - 0,5	0,5 - 0,6
Tamaño de partícula, μm	≈ 150	30 - 80
Grasa libre, g/100 g de grasa total	> 95	< 10
Forma de la partícula	Laminar	Esférica
Lactosa, estado	Amorfa	Amorfa
Vacuolas, ml/100g polvo	≈ 0	≤ 10
Índice de solubilidad, ml	15	2

9.1 Analíticas producto inicial

Las materias primas iniciales fueron proporcionadas por la empresa (CAPSA: Corporación Alimentaria Peñasanta, España).

Los productos son: leche desnatada en polvo (LDP), leche entera en polvo (LEP) y LEP “Roller”. Las características de los productos de partida proporcionados por la empresa son expuestas en una tabla inicial. (Tabla XI).

Tabla XI: Características productos de partida

Características	LDP 1% MG	LEP 26% MG	LEP 26% MG Roller	D.Est.media	Error medio (%)
pH	6,59	6,47	6,58	0,005	0,08
EST, %	95,31	97,65	96,3	0,08	0,08
MG, %	0,5	27,3	28,5	0,10	0,52
Proteína, %	31,89	24,96	23,14	0,42	1,37
Azúcares,(como lactosa) %	54,47	39,11	39,1		
Cenizas, %	8,45	6,25	5,56	0,37	5,42
Humedad (EST), %	4,69	2,35	3,7	0,08	1,79
Humedad libre (Horno), %	3,61	1,63	3	0,10	3,23
Humedad total (KF), %	5,81	3,66	5,1	0,23	4,53
Yellow index (Color)	17,09	16,99	15,12	0,03	0,17
White index (Color)	24,45	31,98	29,86	0,11	0,42
Grasa libre, % (polvo)	0,02	1,35	22,48	0,08	1,78
Grasa libre, % (grasa total)	3,87	4,95	78,87	0,41	2,67
Tamaño de partícula, μm	181,51	154,73	183,45	5,58	4,49
Densidad aparente, g/ml	0,55	0,51	0,5	0,005	0,95
Densidad de partícula, g/ml	1,31	1,19	1,24	0,01	0,83
Densidad sólido (teórico), g/ml	1,48	1,29	1,27		
Aire ocluido, ml/100g	8,58	6,02	1,91		
Aire intersticial, ml/100g	107,15	110,96	119,12		

La leche “Roller” analizada posee un porcentaje de grasa libre sobre el total de 78,9%, un valor muy superior a la leche “spray”, tanto entera como desnatada.

El tamaño de partícula es bastante similar debido al proceso de aglomeración al que se somete la leche “spray” en la empresa. No obstante haciendo referencia a los datos encontrados en la bibliografía (tabla IV, Liang and Hurtel [5]) la leche “Roller” debería de tener un tamaño de partícula mucho mayor, debido a su proceso de secado. En tanto que las leches “spray” tienen un tamaño menor, siendo menor (según Liang and Hurtel [5]) en el caso de la desnatada.

El aire ocluido es similar en el caso de las leches “Spray”, y mucho menor en la “Roller”.

En cuanto a la humedad, y haciendo referencia a la tabla X (referencias bibliográficas de la leche “Roller” y “spray”) el porcentaje de humedad de la “Roller” debería ser inferior. Esto, sin embargo, no se cumple en la tabla XI. Es probable que sea debido a que la leche

adquirió humedad en alguna de sus etapas de elaboración, o bien que fue almacenada en condiciones de cierta humedad. Comparando con la LDP, ésta tiene un porcentaje de humedad superior a las otras dos, Pero todas cumplen la exigencia de ser inferior al 5% [4].

9.1.1 Humedad

La LEP 26% MG suministrada por la empresa fue analizada siguiendo los parámetros indicados en el apartado *de material y métodos (8.2.1)* El porcentaje de humedad media inicial del producto fue de 2,25%.

Este valor es muy similar a los proporcionados por la empresa (tabla XI). También se observa como en referencia a la bibliografía (tabla X) entraría dentro de los valores normales.

En las dos columnas de errores estadísticos, si se comparan las desviaciones estándar con los valores de la tabla XI, los errores analíticos del triplicado son muy pequeños. Por tanto los métodos son fiables.

9.1.2 Grasa libre

El porcentaje de grasa libre calculado sobre el total de grasa y realizado por triplicado, sobre las muestras proporcionadas por la empresa y siguiendo los parámetros explicados en el apartado de *material y métodos (8.2.2)*, obtuvo una media de 4,2% de grasa libre sobre el 27,1%. Es un valor muy similar al proporcionado por la empresa (tabla XI) y también al bibliográfico (tabla X)

Este valor corresponde a un producto inicial, sin ningún tipo de tratamiento. La grasa apenas está liberada y eso debería de apreciarse en la baja cristalización del producto (Figura 23)

9.1.3 Medida de la cristalización. Ensayos XRD

El grado de cristalización del producto puede medirse mediante el análisis de rayos X. (8.2.6). Se obtiene el difactograma (figura 23).

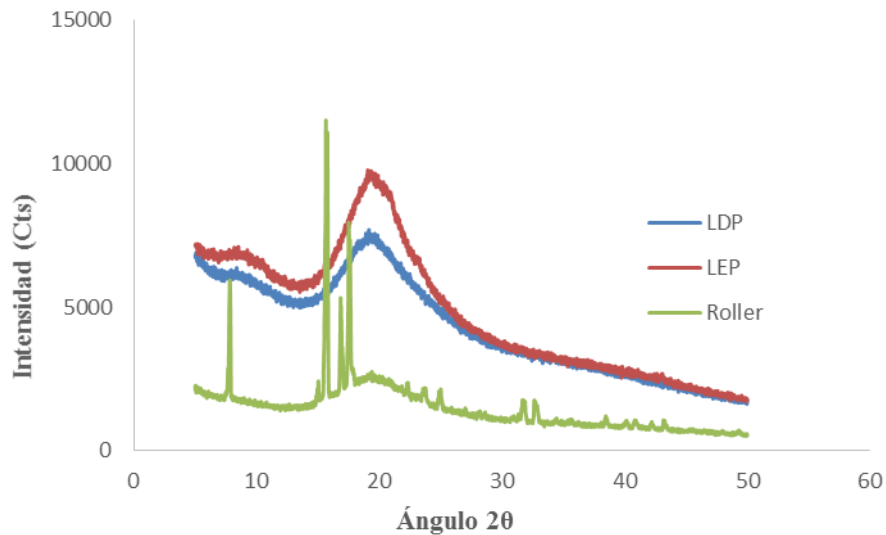


Figura 23: Difactograma Producto inicial; LEP y LDP y “Roller”

Los datos más importantes de éste serán: La posición de los picos, la anchura de estos y su altura. Los picos que se observan en la gráfica son anchos, lo que indica material amorfo. En el material amorfo la dispersión tiene lugar en todas direcciones, obteniendo interferencias constructivas muy débiles y dando lugar a formación de picos anchos amorfos. Los sólidos amorfos poseen una estructura caracterizada por una ausencia de periodicidad en su estructura molecular, y tan solo mantienen el orden en su estructura molecular en un espacio pequeño. El resultado es una curva de dispersión que alcanza una anchura bajo el área de más de 10° (en el ángulo 2θ). La altura de los picos se relaciona con la intensidad. [53]

En base a lo explicado para material amorfo, puede observarse como la lactosa de la leche “spray” inicialmente no está cristalizada.

9.1.4 Diferencias en la forma y el tamaño de la partícula del producto inicial

Otra forma de observar el grado de la cristalización es mediante la realización microfotografías con el SEM (microscopio electrónico de barrido)

Se realizaron una serie de microfotografías con el fin de poder observar las diferencias morfológicas en las distintas materias primas y productos comerciales (lactosa amorfa/cristalina).

Las fotografías se observan en las figuras 24, 25 y 26 (LEP 26% MG “Spray”) y 27,28 y 29 (“Roller” comercial)

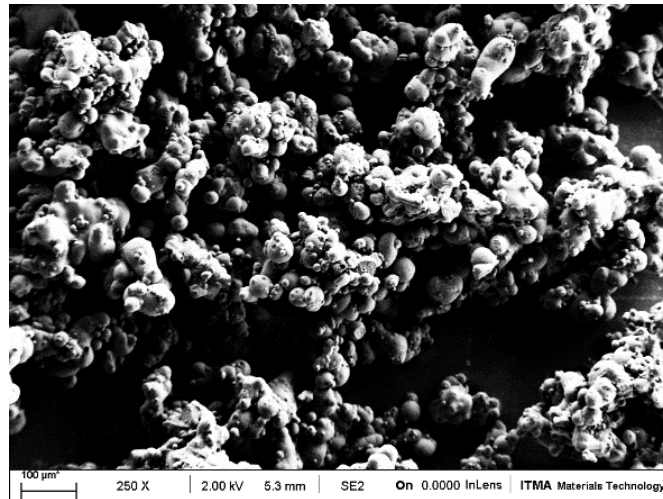


Figura 24: LEP 26%MG “Spray” 250X

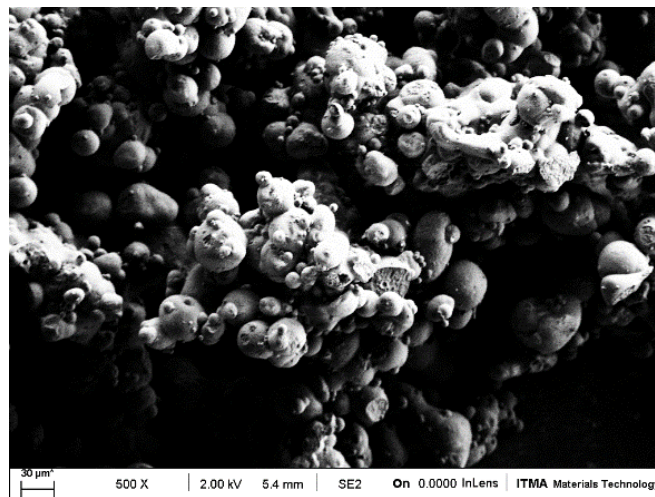


Figura 25: LEP 26% MG “Spray”. 500X



Figura 26: LEP 26% MG.2.00KX

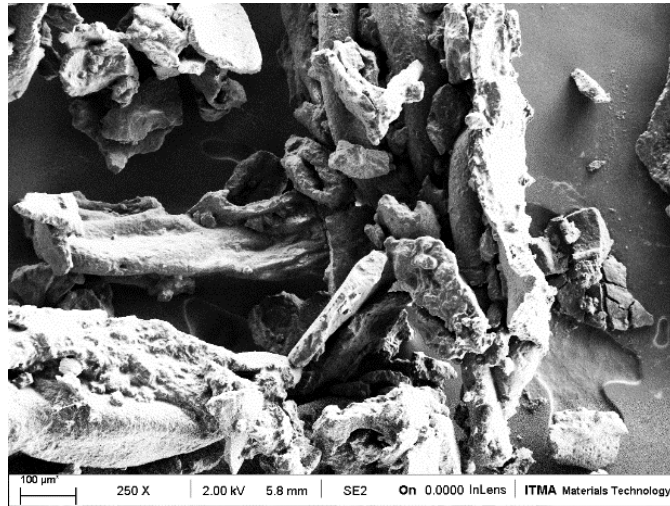


Figura 27: Leche “Roller” comercial.250X

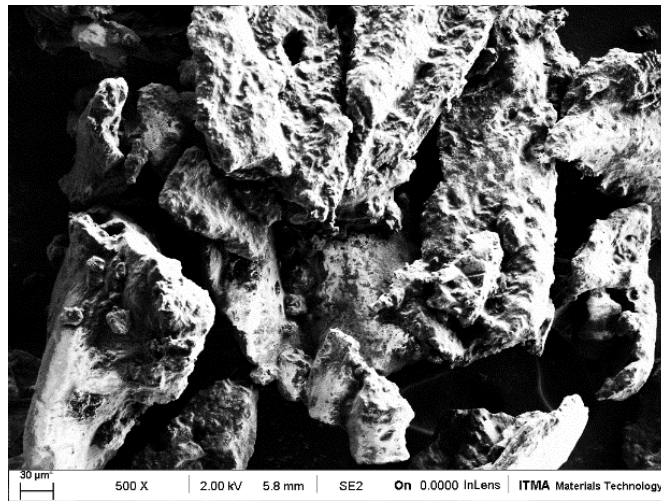


Figura 28: Leche “Roller” comercial. 500X

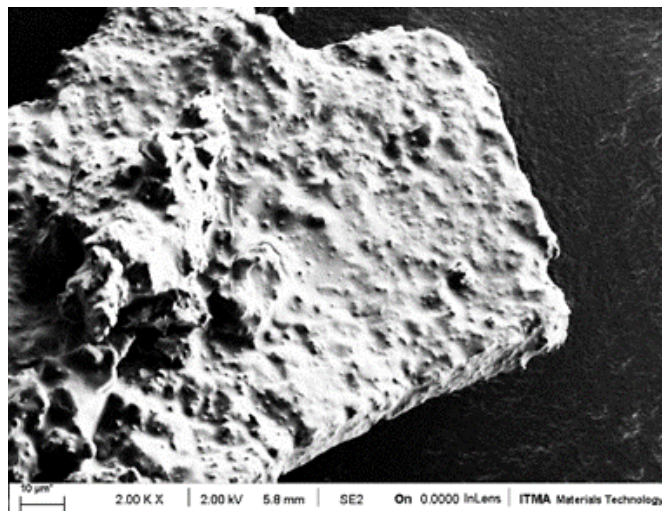


Figura 29: Leche “Roller” comercial 2.00 KX

Las fotografías observadas en las figuras 24, 25 y 26 se corresponden con leche “spray” entera del 26% MG. Se observa que el porcentaje de partícula cristalizada es muy bajo o inexistente. En el caso de que el producto estuviera cristalizado se observarían formas geométricas bien definidas (como prismas por ejemplo).

Saito, 1985 [26] no encontró cristales lactosa en la leche “spray”, al examinar el producto inmediatamente después de ser secado. Sin embargo, los encontró al examinar el producto transcurrido un tiempo. Concluyó que la formación de los cristales se debió a que el producto fue almacenado bajo condiciones de humedad.

Roetman [54] estudió la formación de cristales de lactosa durante el secado por “spray”, bajo diferentes condiciones de secado. Sus micrografías demostraron que los cristales formados en la leche secada mediante esta tecnología se debían: Bien a que los cristales se originaron en la leche antes del secado (pre-cristalización) o bien a que se desarrollaron después (post-cristalización). El origen de los cristales se refleja en sus formas. La pre-cristalización produce cristales de α -lactosa, en tanto que la post-cristalización los produce de β -lactosa.

Tanto los estudios de Saito y Roetman, como la comparación con la figura 22, indican el estado amorfo del material.

En las figuras 27,28 y 29 se observan partículas a distintos tamaños de leche “Roller”. La forma de la leche “Roller” es muy diferentes a la “spray” debido a la forma de secado. Se observan partículas irregulares con bordes afilados [55].

9.2. Influencia del volumen y tiempo de extracción en leche “Roller”

Para la leche “Roller” industrial proporcionada por la empresa se estudió la influencia del volumen de extracción en el análisis de grasa libre.

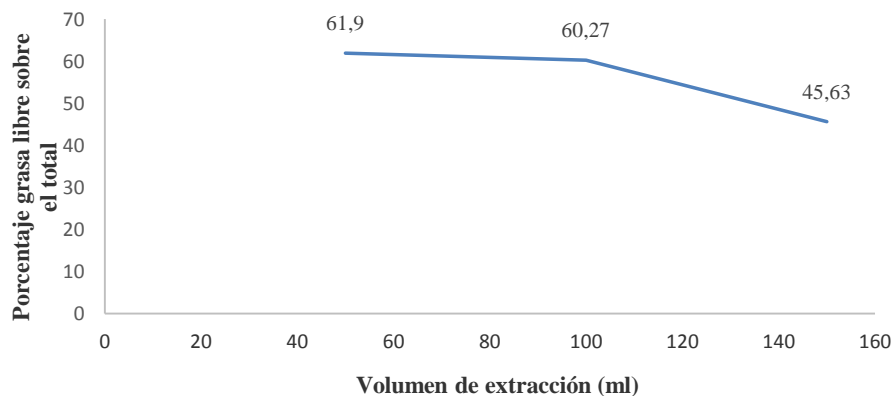


Figura 30: Porcentaje obtenido de grasa libre en función del volumen de extracción.

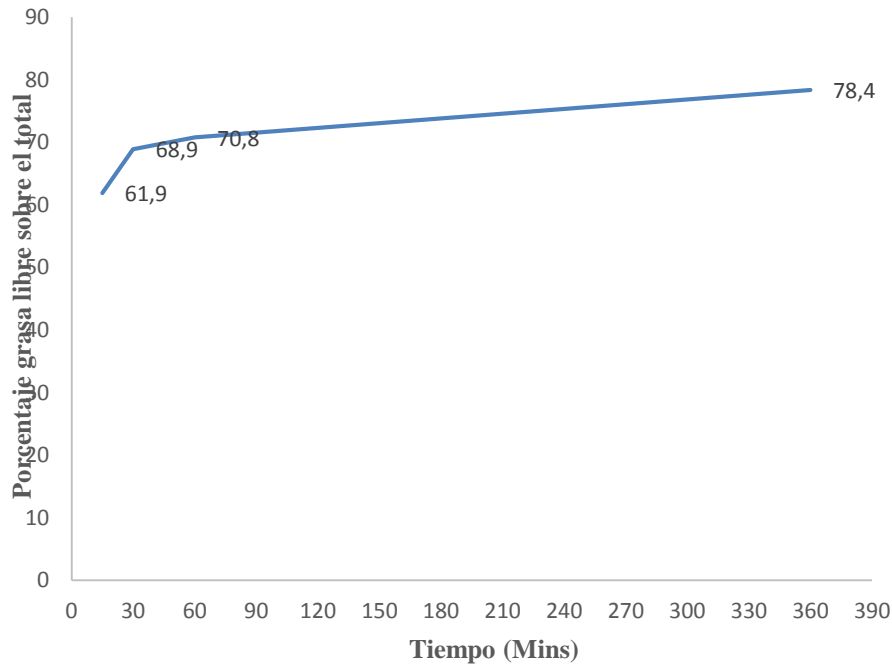


Figura 31: Porcentaje obtenido de grasa libre en función del tiempo de extracción.

9.2.1. Estudio y conclusiones

En volúmenes de 50 y 100 ml del producto de extracción (benzina de petróleo), el porcentaje obtenido es similar entre ellos. A volúmenes mayores se diluye y disminuye el porcentaje de grasa libre (figura 30).

Se puede observar como a mayor tiempo de extracción, aumenta el contenido en grasa libre. Se realizaron pruebas a los 15 minutos, media hora, una hora y dos horas (figura 31). La diferencia de grasa libre obtenida para un tiempo de extracción de media hora es siete puntos superior al porcentaje de grasa libre obtenida para un tiempo de extracción de quince minutos. El aumento de grasa libre obtenido para un tiempo de extracción de dos horas es de 7,8 puntos respecto al tiempo de extracción tras una hora. Esto nos indica el aumento comparativamente mayor que supone un aumento de quince minutos en los primeros minutos de la extracción. A partir de la media hora de tiempo de extracción la relación anteriormente descrita disminuye notablemente (figura 31).

Puesto que el tiempo debe minimizarse lo máximo posible para no entrar en gastos innecesarios, se deberá llegar a un consenso entre el mayor contenido de grasa posible y el menor tiempo.

9.3 Liofilización

Las pruebas de liofilización se realizaron en las fases iniciales del proyecto, con el fin de descubrir el efecto de la congelación en la cristalización del producto.

La liofilización consiste en el secado mediante congelación y posterior sublimación del agua a vacío. Aunque el nitrógeno líquido es el criogénico más común utilizado, debido sobre todo a su bajo punto de ebullición, mediante el uso de hidrocarburos se han obtenido velocidades de enfriamiento más rápidas [56].

El producto de partida fue LEP 26% Mg. Se realizaron dos pruebas simultáneas: una al 35% EST sin tratamiento previo y otra al 50% EST, incluyendo una pre-cristalización mediante la adición de 0,1% sobre el total, de cristales de α - lactosa monohidratada. Se midió la grasa libre y el nivel de cristalización (figuras 32 y 33) En la prueba del 35% EST la grasa libre fue del 34%, en cambio en la del 50% EST fue del 68,6% (el análisis de grasa libre fue calculado sobre el total de grasa)

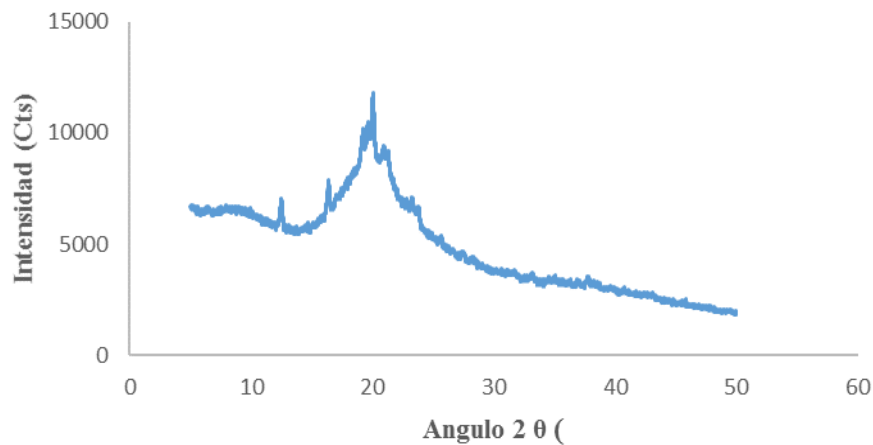


Figura 32:Difracción. 35% EST

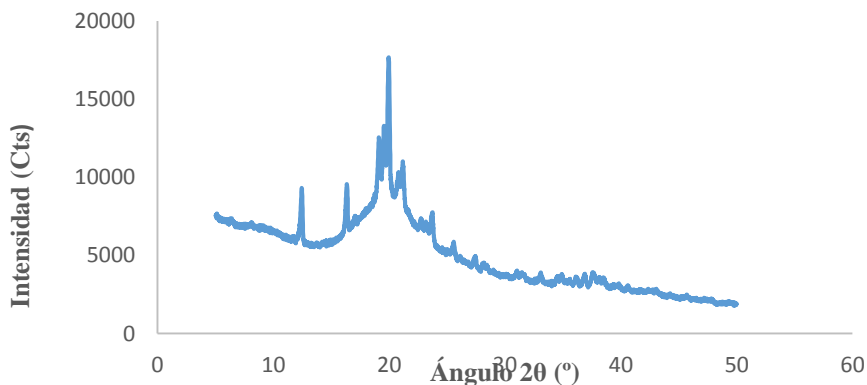


Figura 33:Difracción Rayos X. 50% EST.

En la figura 32 se observan picos estrechos, aunque de bajo intensidad que indican una leve cristalización. El nivel de grasa libre obtenido (34%) está aún lejos de los objetivos fijados, no obstante ya es un valor muy superior al obtenido en las analíticas iniciales (4,2%). La prueba de 35% EST no fue previamente pre-cristalizada y no debería de tener picos de cristalización. En la figura 33 se observa el difactograma realizado para la prueba del 50% EST, dicha prueba si fue pre-cristalizada.

A pesar de que se demuestra que se puede obtener un aumento del 1 % de lactosa cristalizada, esta técnica aumenta de forma insuficiente la cristalización para los objetivos planteados en este proyecto. Posteriormente se decidió estudiar la liberación de grasa a escala piloto, lo cual requiere de volúmenes mayores.

9.4 Pruebas de cámara de humidificación

Una de las alternativas llevadas a cabo para estudiar la liberación de grasa fue someter el producto a unas condiciones controladas de humedad y temperatura, y estudiar su evolución de liberación de grasa con el tiempo.

El almacenamiento en condiciones de humedad produce un aumento de la cristalización de la lactosa de la leche, mediante los mecanismos estudiados en la bibliografía acerca de la cristalización espontánea mediante agua (WIC) [14]. No obstante y como ya fue mencionado, dicha humedad es indeseable para los objetivos del proyecto: Crear una base láctea para la elaboración de chocolate con leche.

Las condiciones de la cámara se fijaron aproximadamente en 20°C y 75% de humedad relativa (HR). Se pesaron 10g. de polvo y se metieron, distribuido homogéneamente, en placas Petri.

9.4.1 Medida de la grasa libre

Las muestras permanecieron en la cámara durante tiempos entre media hora y 14 días (336 horas) y posteriormente se estudiaron la influencia de la humedad a diferentes tiempos sobre el contenido en grasa libre de las mismas.

Inicialmente, las muestras fueron almacenadas en bolsas y empaquetadas en vacío. La determinación de grasa libre se realizó pasadas 24 horas tras la retirada del producto de la cámara. (Gráfica 34)

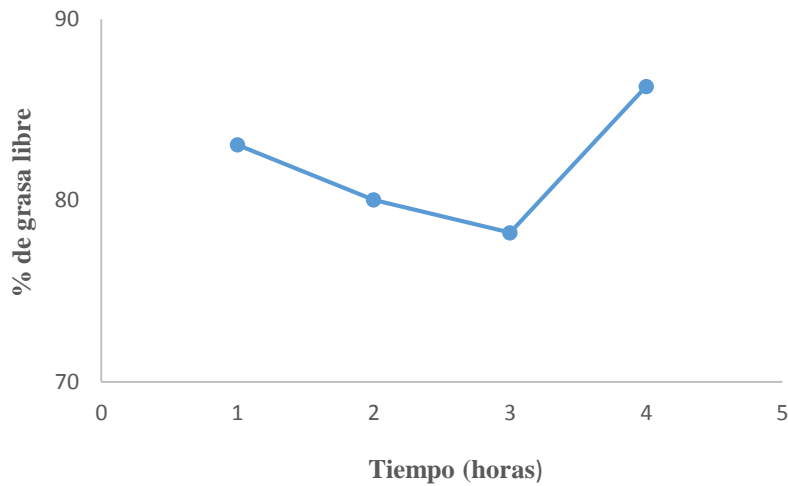


Figura 34: Evolución de la grasa libre en función del tiempo

Las diferencias no son significativas en base a los distintos tiempos, lo cual puede llevar a pensar que el proceso de liberación continúa una vez la muestra es envasada al vacío. Para comprobarlo se repite la prueba, en esta ocasión la grasa libre será medida al instante.

La segunda de las pruebas consiste en realizar el mismo protocolo que la anterior salvo que el análisis se efectuó al instante (al salir de la cámara). Dando los resultados que se observan en la tabla XII.

Tabla XII: % Grasa libre sobre el total

Tiempo (horas)	GL (% sobre el total)
0,5	4,795
1	3,2
2	6,12
3	35,9
4	58,41
6	85,39
12	83,91
16	82,69
20	80,88
24	83,03
48	80,04
72	78,23
96	86,31
120	82,4
144	82,55
168	81,63
336	80,92

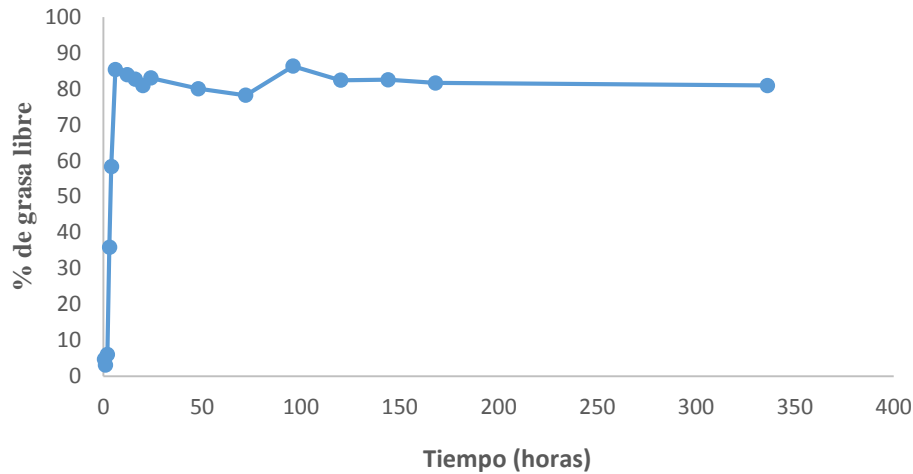


Figura 35: Evolución de la grasa libre, en función del tiempo de extracción.

Como se observa en la gráfica 35, el tiempo mínimo para obtener el porcentaje de grasa libre objetivo para los propósitos del proyecto, es de seis horas. (El porcentaje a las 6 horas es de 85,39%, sobre el total de grasa). Las pruebas fueron llevadas a cabo para tiempos superiores. Desde las doce horas a los catorce días (Tabla XII, figura 35) no se observan apenas variaciones respecto a la grasa libre obtenida a las seis horas. Por tanto, 6 horas de estancia en la cámara sería suficiente para alcanzar elevados valores de grasa libre.

Aunque el % de grasa libre es adecuado para los objetivos del proyecto se plantea el problema de que las muestras, lógicamente, se humedecen durante su almacenamiento. Esta leche en polvo debe de ser secada hasta valores de humedad inferiores al 5% para poder alcanzar los valores indicados en la legislación. Por tanto es importante comprobar que el secado de las muestras no reduce el % de grasa libre.

Para eliminar la humedad se meten las muestras a secar en estufa a 60°C, durante 48 horas. Pasado este periodo de tiempo, se calculó la humedad perdida por las muestras.

En este caso sólo muestras de tres horas diferentes fueron secadas.

Tabla XIII: Perdida de humedad tras secado en estufa a 50°C

Tiempo (horas)	Humedad inicial	Humedad tras secado en estufa a 50°C	Diferencia
1	6,69	6,05	0,64
2	8,18	6,97	1,20
4	10,22	9,229	0,991

En la tabla XIV y la figura 36 se comparan los diferentes tiempos de secado para estudiar el más beneficioso.

Tabla XIV: Comparación de las muestras en los tres tipos diferentes de secado

Tiempo (horas)	GL obtenida al instante (% sobre grasa total)	GL obtenida tras 24 h (% sobre grasa total)	GL obtenida tras secado en estufa (% sobre grasa total)
1	3,2	10,97	94
2	6,12	85,18	98,2
4	58,4	85,6	95,6

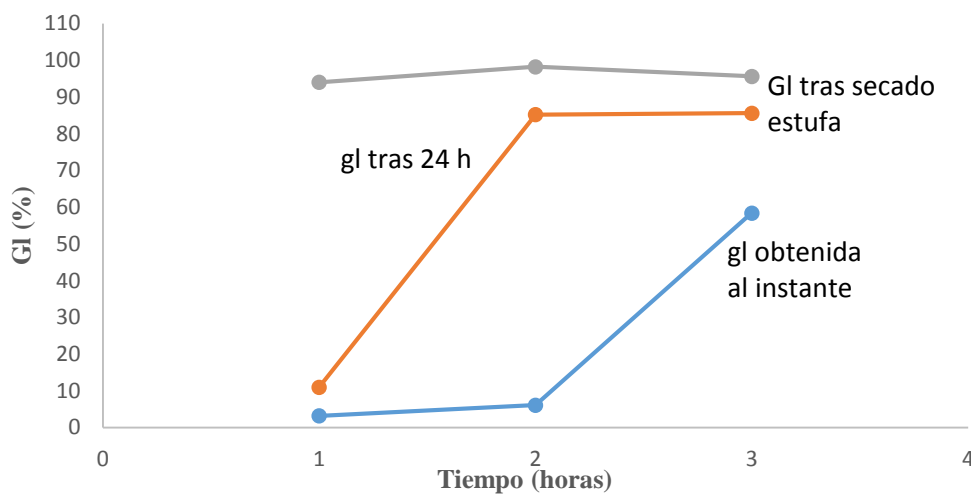


Figura 36: comparación de los tiempos de secado.

Puede observarse la ventaja del secado en estufa para la cristalización del producto.

A nivel de laboratorio, en base a la tabla XIV y a la figura 36, el mayor porcentaje de grasa libre se obtiene tras pocas horas en la cámara de humidificación y un posterior secado en estufa a 60°C, durante 48 horas.

No obstante, el objetivo de este proyecto es poder aplicar los métodos a escala industrial.

Un tiempo de dos días de secado supondría un gasto demasiado elevado, y una pérdida de tiempo inviable para la industria. Además, es difícil idear un sistema para que toda la leche en polvo ensacada esté en contacto con la humedad del ambiente. Otro aspecto a tener en cuenta es el posible apelmazamiento de la leche en polvo tras el proceso de humidificación que dificultaría su posterior fluidez y uso final

9.4.2. Cristalización. Pruebas XRD

Se midió mediante rayos X la cristalización del producto para diferentes tiempos.

Un tiempo de almacenamiento de seis horas es suficiente para conseguir la grasa libre objetivo. Su porcentaje de grasa libre obtenido es similar al de tiempos superiores, por tanto el difactograma debe de ser similar.

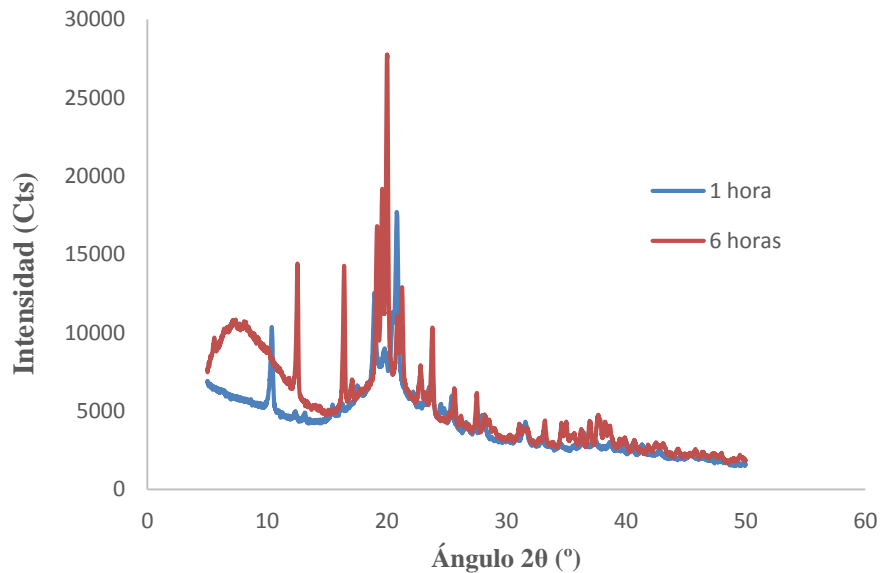


Figura 37: Difactograma pruebas 1 hora y 6 horas. 75% HR, 20°C

A las 6 horas se alcanzó el máximo de cristalización.

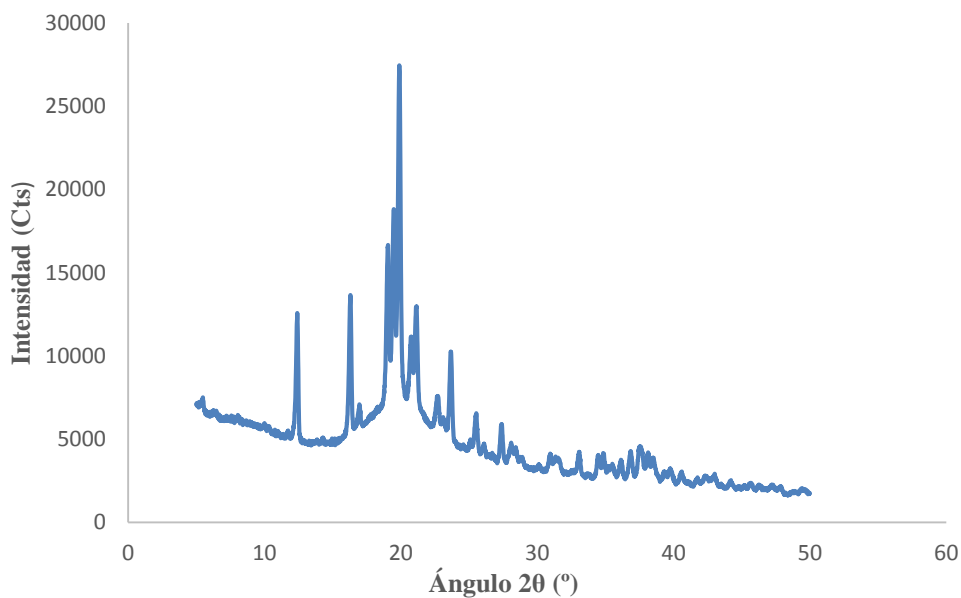


Figura 38: Difactograma 1 día. 75% HR, 20°C

Los picos observados en las figura 37 y 38 son estrechos y con anchuras de ángulo muy bajas, lo que indica alta cristalización en el producto. La altura de los picos indica su

intensidad. A las seis horas se observa una intensidad mayor que para una hora (figura 37) [53]

El gráfico de difracción de un día (figura 38) es muy similar al obtenido para seis horas (figura 37). El resto de pruebas de tiempo superior a seis horas muestra picos de cristalización similares.

Se ha demostrado una relación de proporcionalidad entre la humedad y la adherencia del producto. A mayor humedad existe una mayor adherencia de las partículas entre sí. Cuando la leche en polvo se sitúa en lugares con una atmósfera húmeda, la lactosa amorfa aumenta su humedad y cristaliza en forma de α – lactosa monohidratada. Esto puede explicar el hecho de que la lactosa continúe cristalizando una vez envasado el polvo. [57]

En presencia de una humedad y una temperatura elevadas, la lactosa sufre una transición a su estado vítreo comportándose como un líquido altamente viscoso, lo que permite a la lactosa formar puentes entre las partículas. De ese modo forma estructuras cristalinas estables. Los estudios bibliográficos coinciden con los resultados de los ensayos (en los aspectos anteriormente mencionados) en los que se observa como a mayor contenido de humedad y temperatura, dentro de unos rangos, la liberación de grasa es mayor.

El contenido de grasa de la superficie está fuertemente relacionado con el polvo de cohesión. [57].

9.5 Procesos de pre-cristalización

Estos experimentos se decidieron llevar a cabo con el objetivo de estudiar la importancia de la pre-cristalización en los procesos de secado, y su influencia en el aumento de liberación de grasa. En la bibliografía se menciona a menudo la importancia de la cristalización en el aumento de liberación de grasa. Dicha cristalización puede ocurrir de forma espontánea en presencia de humedad. No obstante, existen formas de provocarla “artificialmente” mediante adición de cristales de α -lactosa monohidratada y controlando los parámetros de la operación de secado.

Las primeras pruebas fueron llevadas a cabo con el objetivo de estudiar las condiciones de secado que más favorecieran la liberación de grasa libre. Se estudió el secado de la leche para leche entera del 26% MG. Las pruebas fueron preparadas al 50% de extracto, incluyendo un pre-tratamiento de pre-cristalización. Éste consistió en añadir 0,1% sobre el total de cristales de α -lactosa monohidratada, los cristales de α -lactosa se añaden al

depósito cuando está a aproximadamente 25°C, se agita durante 9 horas. La mezcla se introdujo en un reactor en agitación y se tuvo durante nueve horas.

Posteriormente, ya en las instalaciones de la empresa, se diluye el concentrado obtenido al 25% de extracto. El objetivo de diluir la mezcla hasta el 25% fue evitar atascamientos en la boquilla, dado que la alimentación se realizaba por gravedad. En las pruebas posteriores se utilizó para la alimentación una bomba que permitió secar extractos más elevados.

La estructura del polvo y sus propiedades físicas dependen en gran parte de la concentración total de sólidos del líquido a secar. A medida que aumenta la concentración de sólidos, la partícula aumenta de tamaño durante el secado. El secado de líquido con bajo contenido en extracto seco mediante secado por “spray” forma partículas muy finas y difíciles de recuperar.

Es importante el límite del grado de pre-concentración del líquido a secar. Dicho límite está dictado por la viscosidad del líquido, ésta no debe ser tan alta como para impedir el bombeo o la atomización de producto. Por este motivo, en las primeras pruebas experimentales se diluyó la concentración; debido al temor de que ésta fuera demasiado viscosa. Se producen partículas del polvo con una densidad baja. [58]

Antes de ser alimentado al secadero la mezcla obtenida fue agitada hasta ser totalmente homogeneizada.

Tabla XV: Analíticas CAPSA 1 y CAPSA 2

Prueba	Humedad (%)	Grasa libre (%)
CAPSA 1 colector	2,77	
CAPSA 1 paredes	0,85	10,07
CAPSA 1 + 1 día		10,05
CAPSA 2+ 1 día	4,55	

Para la prueba 1 se midió tanto el polvo recogido en el colector, como el polvo pegado a las paredes de la cámara. Las partículas del colector no reciben contacto del aire caliente de secado, y se van enfriando. En la cámara las partículas del polvo están en continuo contacto con el aire caliente de secado que las quema, por tanto se reduce la humedad

9.5.1 Cristalización. Pruebas XRD

Se determinó el grado de cristalización de las pruebas realizadas, mediante difactómetro.

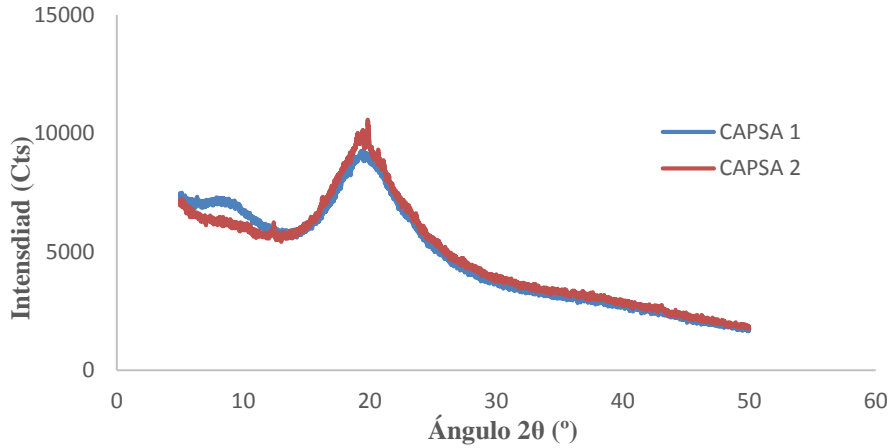


Figura 39: Difactograma pruebas pre-cristalización. CAPSA 1 y 2.

La cristalización fue determinada mediante rayos X. Al igual que en la gráfica 23, se observa un ancho de los picos de más de 10° (ángulo 2θ), lo que indica presencia de material amorfo. [53]

El porcentaje de lactosa habitual para leches enteras se sitúa en torno al 4,6% sobre 100 ml. de leche, en tanto que la leche desnatada tiene un porcentaje de lactosa mayor, del 5% sobre 100 ml. de leche. Dado que el porcentaje de la lactosa es menor para leche entera que desnatada es más difícil alcanzar la cristalización de la lactosa en leches enteras.

El grado de concentración está limitado por la solubilidad de la lactosa, esta solubilidad es muy baja en comparación la de del resto de azúcares. La solubilidad de la lactosa aumenta en caliente, siendo la forma más soluble la β -lactosa. La solubilidad inicial de la lactosa a 15°C es de 7,3g/100 ml de agua. Si la disolución con lactosa es agitada durante un tiempo, se observa que una nueva cantidad de lactosa se disuelve. Se determina entonces la solubilidad final. A 15°C : 17g/100 ml de agua. [59] Según *Badui, 2006* [60] a 25°C la solubilidad límite de la lactosa es de 21,6 g/100 ml de agua.

El paso de la solubilidad inicial a la solubilidad final está controlado por la conversión de una parte de forma α -lactosa en β -lactosa, que es más soluble. Esta conversión permite la disolución de una nueva cantidad de α -lactosa. La solubilidad final se logra cuando las dos formas de lactosa han alcanzado el equilibrio. ($\beta/\alpha= 1.63$ a 15°C).

La solubilidad de la lactosa aumenta cuando se eleva la temperatura, a 100°C la solubilidad de la α -lactosa es de 70g/100ml de agua. El enfriamiento de una solución saturada de lactosa conduce a su cristalización. [59]

Posteriormente se llevaron a cabo ensayos para la LDP 1% pre-cristalizada partiendo de una disolución al 40% de extracto seco total.

Se preparan 4.5 kg de disolución al 40% EST. La mezcla se mantiene en agitación durante una hora. La temperatura inicial del depósito es de 30°C, y se disminuye tres grados a la hora hasta alcanzar los 9°C. En el tiempo que la disolución está en agitación se le añaden 0,1%. de α -lactosa monohidratada.

La rampa de enfriamiento favorece el fenómeno de la mutarrotación de la lactosa (fenómeno de conversión de una forma isoméricas de la lactosa en otra) La forma α será la forma que cristalice y la β la que solubiliza. De tal modo que se favorece formación de cristales α [59] [61]

Los ensayos realizados mediante rayos X indican un mayor grado de cristalización de la leche desnatada respecto de la leche entera (figura 39). La altura de los picos indica su intensidad. [53] La prueba es de tan sólo leche desnatada, por tanto no hay grasa libre.

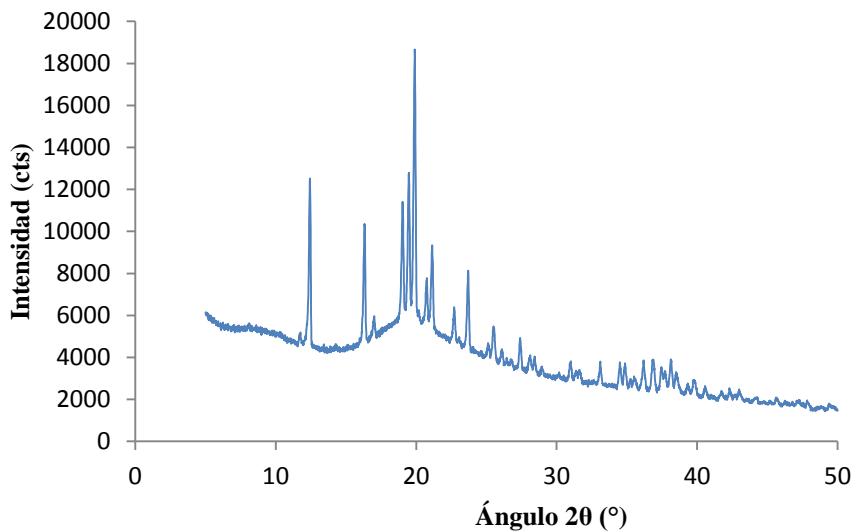


Figura 40: Difactograma LDP 1% MG.

9.5.2 Diferencias en la forma y el tamaño de la partícula del producto inicial

También se llevaron a cabo ensayos SEM sobre muestras de LDP 1% MG que se indican en las figuras 41,42 y 43

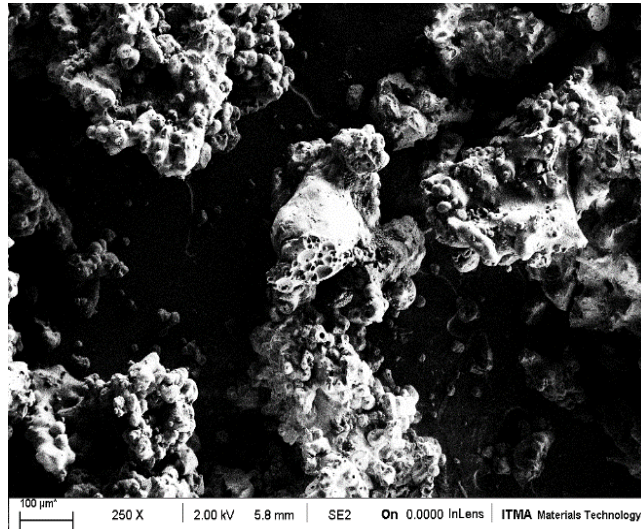


Figura 41: LDP 250X

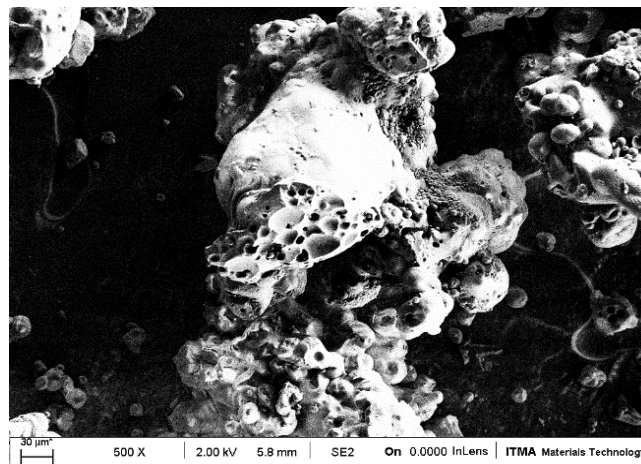


Figura 42: LDP 500 X

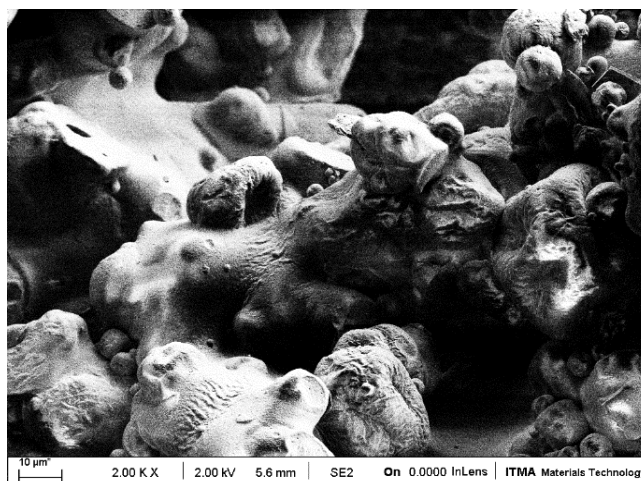


Figura 43: LDP 2,0 KX

Buma and S.Henstra [62] encontraron diferencias en la superficie de leches enteras y desnatadas en polvo. En las fotografías de micropartículas de leche desnatada “Spray” (figuras 41, 42 y 43) se observan arrugas superficiales diferentes a la superficie observada en las fotografías de leche entera “Spray” (figuras 24,25 y 26).

9.6 Modificación de las condiciones de secado

En base a los resultados obtenidos en las pruebas anteriores se decide realizar una serie de experimentos en el secadero de la planta piloto.

Para una buena eficacia de secado, las condiciones de operación deben ser óptimas. Los principales factores que influyen en el secado por atomización son la temperatura de alimentación, la temperatura del aire de entrada y la temperatura de salida [63]. En el experimento se ha modificado la temperatura de salida para variar el contenido de humedad final del producto. La temperatura de entrada siempre se mantiene en 180°C, mientras que la de salida varía entre 60 y 70°C. Como consecuencia de esta variación de la temperatura de salida se producen modificaciones en la humedad final y en el contenido de grasa libre. Estos valores se han resumido en la siguiente tabla.

Tabla XVI: Pruebas de secado piloto en función de la humedad

Pruebas de secado en planta piloto (T ^a de salida variable)				
T ^a salida	Humedad (%)	GL 6h (%)	GL24h (%)	GL 96h (%)
70	7,31	4,35	4,24	4
66	9,32	7,64	7,34	34,32
63	11,1	15,28	63,4	76,87
60	12,14	47,23	84,02	

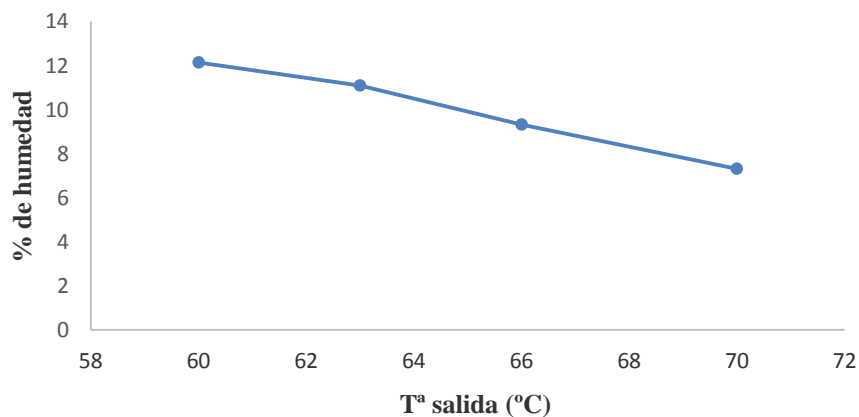


Figura 44: Porcentaje de humedad en función de la T^a de salida del secadero

A menor temperatura se observa un mayor porcentaje de humedad debido a que el producto se encuentra menos caliente. En la figura 44 y tabla XVI se observa como a medida que aumenta la temperatura de secado, disminuye la humedad.

Se midió la grasa libre a las diferentes temperaturas de salida del secadero “spray”, tras diferentes tiempos de almacenamiento.

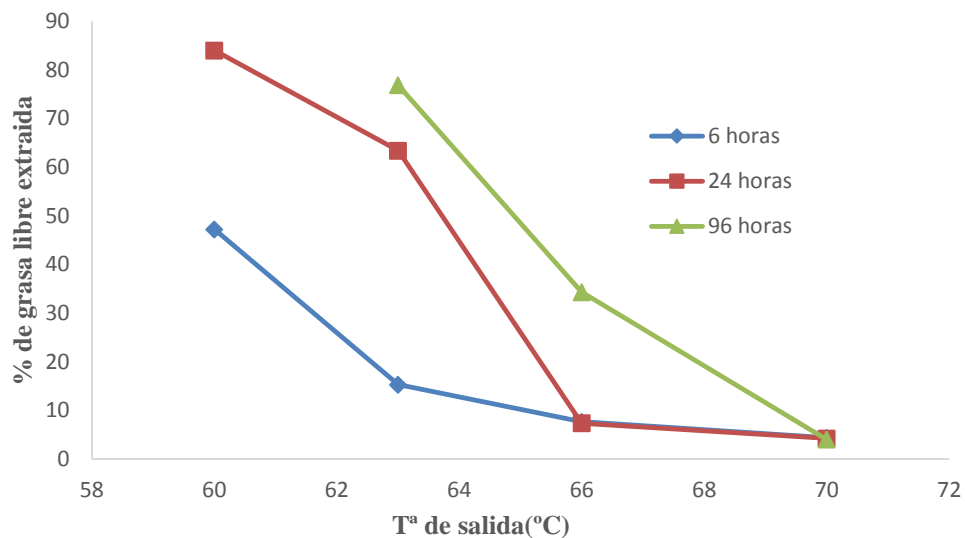


Figura 45: Extracción de grasa libre en función de la temperatura y el tiempo

En la figura 45 se observa la variación del porcentaje de grasa liberado y la temperatura de salida en función del tiempo de extracción. En los rangos estudiados se observa que para una menor temperatura se obtiene un mayor porcentaje de grasa libre extraída. Esto coincide con un mayor porcentaje de humedad. (Tabla XVI)

El mayor porcentaje de grasa libre siempre corresponde a la temperatura de 60°C, que coincide con el mayor porcentaje de humedad. A 70°C para cualquiera de los tres tiempos, se observa un porcentaje de grasa menor del 5% (Tabla XVI, figura 45). Un valor muy alejado de los objetivos del proyecto. En cuando al análisis a las seis horas, se obtienen valores menores del 50% para cualquier de las temperaturas de salida.

A continuación se estudiaron los diferentes picos de cristalización de las distintas pruebas.

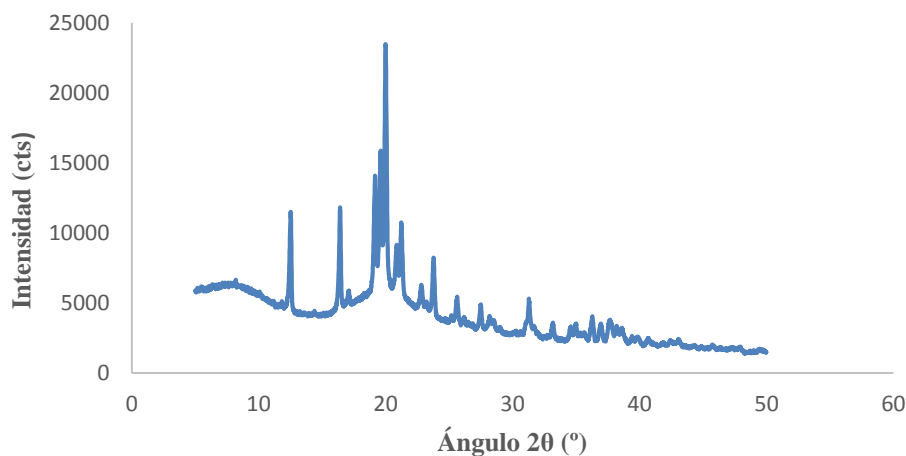


Figura 46: Diffractograma. 60°C

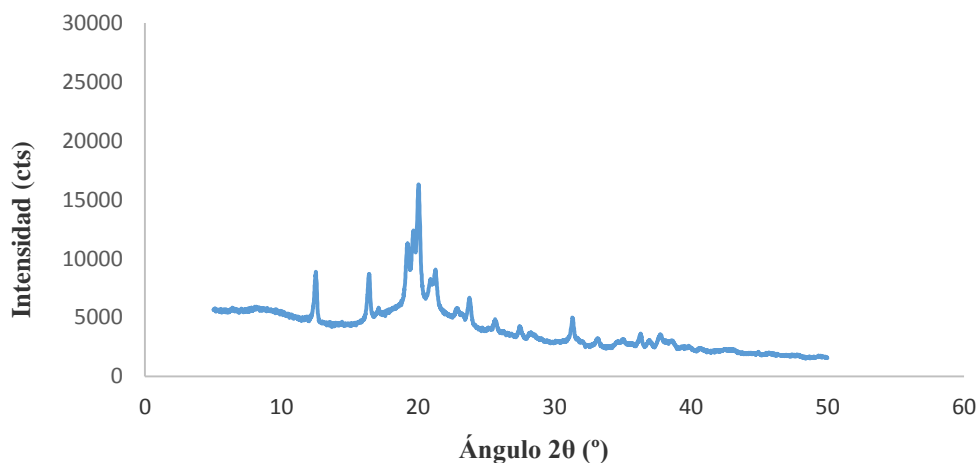


Figura 47: Difactograma 63°C

En las figuras 46 y 47 se observan los difactogramas para 60 y 63°C. Ambas poseen picos estrechos que indican cristalización del producto. La disminución de los picos que se observa en la figura 47 respecto de la 46 indica una pérdida de cristalinidad en el sólido estudiado. Se calculan los valores de intensidad del pico de más altura con el resto para asignar un valor relativo de cristalización del producto. El resto de picos, de menor intensidad, se le aplica otro valor en función de su altura. La diferencia entre el pico más alto y el resto de picos es mayor en la gráfica 45.

Aunque se observe cristalización tanto para la temperatura de 60 como de 66°C, el grado de ésta es mayor para 60°C. Por tanto la liberación de grasa debe de ser mayor para una temperatura de salida de 60°C, tal como se observa en la tabla XVI y en la figura 45.

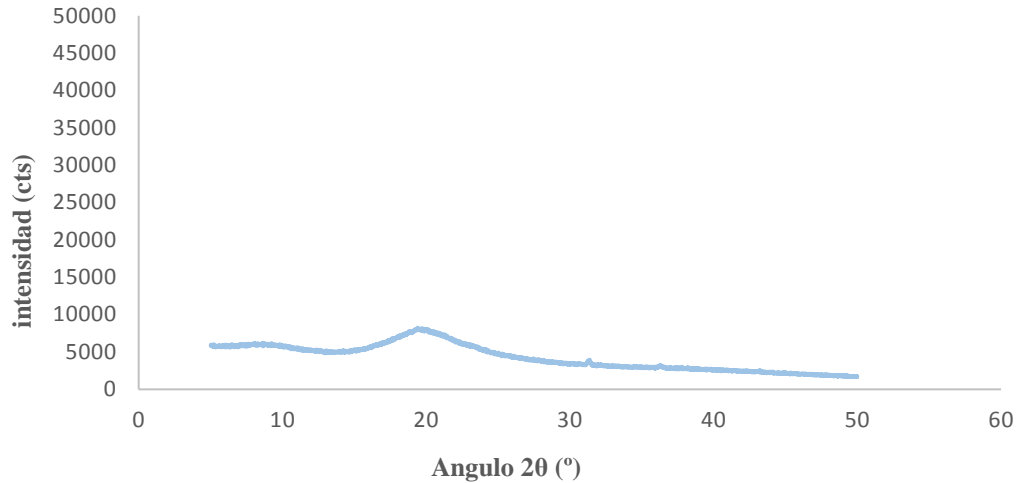


Figura 48: Difactograma 66°C

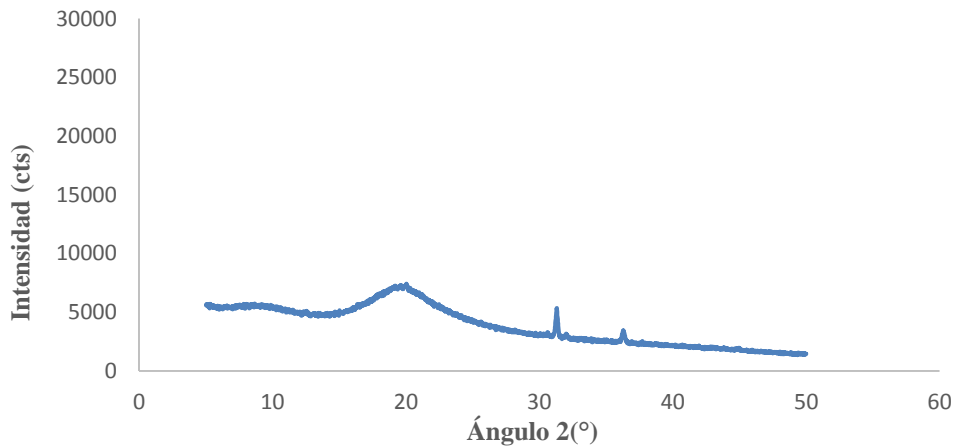


Figura 49: Difactograma 70°C

Los ensayos realizados con la temperatura del aire a la salida de 66°C y de 70°C corresponden a la humedad más baja de las pruebas realizadas (Figura 48 y 49). No se observan picos de cristalización. Los picos, anchos, indican presencia de material amorfo. No se observan signos de cristalización y el porcentaje de grasa obtenido es muy bajo según se puede observar en la tabla XVI y en la figura 45. [64]

De los ensayos realizados en este apartado se deduce que las mejores condiciones del secado por “spray” son un compromiso entre: la temperatura alta del aire, una alta concentración de sólidos en la solución, un secado fracturas de las partículas finales obtenidas [65].

Una temperatura baja de entrada del aire produce una baja velocidad de evaporación., esto a su vez produce formación de macropartículas con alto porcentaje de humedad y alta capacidad de aglomeración [56].

Se relaciona la temperatura de salida del secador con la cristalización del siguiente modo: a menor temperatura de salida se obtiene un mayor porcentaje de humedad y un mayor grado de cristalización (dentro de los límites establecidos en el experimento, es decir, a una temperatura de entre 60-63°C). Todo ello se puede observar en los resultados presentes en las figuras 43 y 44.

9.7 Obtención de productos en polvo mediante mezclas de nata y leche

Las pruebas de LDP y nata se deciden llevar a cabo a partir del poco éxito cosechado en las pruebas piloto de secado de leches enteras. Según la teoría la lactosa se encuentra en mayor proporción en la leche desnatada, por tanto es más fácil alcanzar el punto de saturación en este tipo de leche para cristalizarla.

Para obtener leches enteras del 26%MG, y teniendo en cuenta el mayor porcentaje (sobre extracto seco total) de lactosa en las leches desnatadas que enteras, se realizaron una serie de pruebas en planta piloto (y una industrial de 20 000 L) con mezclas de LDP1% y nata 40% MG.

Los principales resultados de dichas pruebas se presentan en la siguiente tabla.

Tabla XVII: Resultados de las mezclas de nata y leche a escala de planta piloto e industrial

		P7CA PSA	P8CA PSA	P9CA PSA	P10CA PSA	P11CA PSA	P12CA PSA	P13CA PSA	Industrial 1 (Roller)
Univ.	EST, %	97,91	98,49	98,65	98,27	97,79	98,40	98,02	98,64
CAPSA	MG, %	26,00	27,25	27,50	28,75	28,5	29,25	28,25	32,00
Univ.	Humedad (Analizador), %	2,09	1,51	1,35	1,73	2,21	1,60	1,98	1,36
CAPSA	Yellow index (Color)	16,07	18,62	17,73	17,86	17,2	16,63	17,19	18,06
CAPSA	White index (Color)	25,39	21,76	24,84	26,76	30,01	24,51	28,15	26,90
Univ.	Grasa libre, % (polvo)	22,01	26,65	21,69	19,55	1,54	24,48	7,61	19,84
Univ.	Grasa libre, % (grasa total)	84,83	97,78	78,86	67,99	5,39	83,68	26,92	62,00
Univ.	Tamaño de partícula, μm	37,91	48,22	40,05	40,41	46,96	47,7	41,49	83,85
CAPSA	Densidad aparente, g/ml	0,538	0,538	0,521	0,538	0,575	0,581	0,556	0,420
Univ.	Densidad de partícula, g/ml	1,118	1,107	1,114	1,137	1,119	1,141	1,154	0,946
Univ.	Densidad sólido (teórico), g/ml	1,298	1,293	1,292	1,281	1,280	1,279	1,283	1,262
Univ.	Aire ocluido, ml/100g	12,39	12,97	12,35	9,90	11,25	9,43	8,72	26,46
Univ.	Aire intersticial, ml/100g	96,55	95,67	102,2 3	98,05	84,63	84,36	93,34	132,29
CAPSA	Solubilidad, ml	0,6	1,1	0,4	0,5	0,8	0,1	0,2	0,1

Las diferencias de grasa libre entre las diferentes pruebas son notables, y explicadas posteriormente. En cuanto a la materia grasa total, se observa un aumento de la leche “Roller” industrial, respecto del resto de leches.

La LDP del 1% es concentrada hasta el 40% de extracto seco, y el concentrado es mezclado con nata 40%MG. Este concentrado obtenido es agitado durante 9 horas. Durante ese tiempo se somete al concentrado a una rampa descendente de temperaturas, con el objetivo de conseguir mayor porcentaje de α -lactosa que de β -lactosa. La siguiente tabla está extraída de la tabla XVII, con el propósito de comparar los análisis que más interesan de forma más clara.

Tabla XVIII: Pruebas CAPSA mezclas.

Pruebas con mezclas					
Pruebas	Extracto	MG	Humedad (%)	GL polvo (%)	GL total (%)
7	97,91	26	2,09	22,01	84,83
8	98,49	27,25	1,51	26,65	97,78
9	98,65	27,5	1,35	21,69	78,86
10	98,27	28,75	1,73	19,55	67,99
11	97,79	28,5	2,21	1,54	5,39
12	98,4	29,25	1,6	24,48	83,69
13	98,02	28,25	1,98	7,61	5,39

Las condiciones del secadero piloto fueron: para la temperatura del aire de entrada 190°C, mientras que para la temperatura del aire de salida se mantuvo en un rango entre 97-101°C. Esta temperatura de salida favorece que la grasa no se adhiera a las paredes. La mezcla fue agitada a 350 rpm. Durante una hora antes de ser alimentada al secadero.

A continuación se procede a explicar brevemente en que consistió cada prueba.

Prueba 7

Se empleó LDP 1% MG al 40% de EST, y se mezcló con nata del 40% de MG. La mezcla fue homogeneizada en frío (a 200 bares y 10°C). Y alimentada en frío a la torre de secado.

Prueba 8

Se empleó leche desnatada en polvo (LDP) del 1% de MG al 40% de extracto. Se realizó una rampa de temperaturas descendente, partiendo de 30°C de 3°C a la hora. Durante la estancia de la mezcla en el depósito se le añade 0,1% de cristales de α -lactosa monohidratada. La leche fue mezclada con nata del 40% de MG. La nata fue homogeneizada sola y en frío (200 bares y 10°C). La mezcla fue alimentada en frío a la torre.

Prueba 9

Se utilizó la LDP 1% al 40% de extracto mezclada con nata al 40%, sin homogeneizar. La mezcla fue alimentada en frío a la torre.

Prueba 10

La prueba es exactamente igual que la prueba 7, con la salvedad que la homogeneización de la nata se produce en caliente (200 bares, 65°C). Esta única diferencia provoca una

caída de 16,84 puntos sobre el porcentaje de grasa total, como se puede deducir de los resultados representados

El incremento de la temperatura se produce al incrementar la presión de homogeneización.

Prueba 11

La LDP 1% MG al 40% de EST. y la nata del 40%, fueron mezcladas y homogeneizadas juntas en caliente. (200 bares, 65°C). La mezcla fue alimentada en frío a la torre. Mediante esta fórmula se consigue el menor porcentaje de grasa libre de todas las pruebas realizadas de mezclas de LDP y nata. (Junto con la 13). Dicho porcentaje fue tan solo del 5,39%.

Prueba 12

Se prepararon 5 kg de mezcla de leche y nata. Se utilizó LDP de 1% concentrada obtenida en evaporadores industriales La leche al 50% de extracto fue mezclada con nata del 40% de MG, sin homogeneizar. La mezcla es alimentada en frío a la torre.

En las pruebas 7 y 8 en las que la nata si fue homogeneizada se obtiene mayor porcentaje de grasa libre, sin embargo, la diferencia con la prueba 7 es de apenas 1,2 puntos.

Prueba 13

La mezcla de LDP 1%MG al 40% de EST. y la nata 40% MG fue alimentada caliente. La nata no fue homogeneizada.

Las conclusiones más importantes de los ensayos de mezcla realizados son las siguientes:

Los cuatro ácidos grasos más abundantes de la leche (ácido palmítico, esteárico, oleico y esteárico) se encuentran en diferente estado físico según la homogeneización se produzca en frío o en caliente.

A temperaturas bajas, como las utilizadas para las pruebas 7 y 8, se encuentran en estado sólido por lo que la grasa está solidificada. La baja temperatura a la que se realiza la homogeneización de la nata provoca que la grasa se encuentre en estado sólido. La homogeneización en frío afecta a la membrana del glóbulo de grasa, que se vuelve más inestable, produciéndose un aumento de la lipólisis.

Las altas temperaturas de homogeneización de la nata producen grasa en estado líquido (prueba 10). Este tipo de grasa no produce lipólisis de los glóbulos de grasa al no producir

presión sobre la membrana. Por tanto la liberación de grasa producida en la homogeneización en caliente es mucho menor.

En la prueba 8, además de estos efectos, se añade el de la cristalización. Se habla del efecto positivo de la lactosa en el secado atribuido a la formación de una fase continua de lactosa en la cual las cadenas de proteínas están dispersas [66].

La nata sin homogeneizar y alimentada en caliente (prueba 13) da lugar a una membrana del glóbulo de grasa estable al no estar homogeneizado. Por tanto, la liberación de grasa es baja.

En la prueba 11 se obtuvo un porcentaje muy bajo de grasa libre debido a la estabilidad de la membrana y además se observa como el tamaño de partícula es relativamente pequeño, lo cual desfavorece la liberación de grasa.

En base a los resultados obtenidos lo más favorecedor para obtener el mayor porcentaje de grasa posible consistirá en una mezcla de LDP del 1% con nata, una homogeneización en frío de la nata y una posterior mezcla con la leche previamente tratada para obtener parte de la lactosa cristalizada.

La segunda opción más viable sería realizar el mismo experimento, excepto la pre-cristalización. En tal caso, la nata sin homogeneizar produce mejores resultados que la nata homogeneizada en caliente.

9.7.1 Tamaño de partícula

Se ha determinado también el tamaño de partícula final de las pruebas de mezclas. (tabla XIX)

El tamaño de partícula depende del tipo de secado como puede apreciarse en la teoría El tamaño de la partícula de la leche “Roller” es significativamente mayor que el resto de leches, secadas por “Spray”. [5]

De entre las leches “Spray” de la prueba siete a la once, tienen un tamaño de partícula similar. Las pruebas doce y trece tienen valores de tamaño de partícula menores.

En la prueba 12, la leche de partida fue leche evaporada al 50% EST

La prueba trece fue alimentada en caliente produciéndose menor aglomeración de las partículas. Éstas son más finas y se encuentran más dispersas.

Tabla XIX: Tamaño de partícula en función del tipo de secado

Prueba CAPSA	Tamaño de partícula
Roller	59,95 μm
7	30,28 μm
8	28,49
9	25,56
10	24,32
11	23,08
12	11,65
13	12,65

10. CONCLUSIONES

El proyecto fue realizado con vistas a la producción industrial. Por tanto, alguno de los experimentos que tuvieron éxito a nivel de laboratorio no son viables a nivel de industria, bien por tiempos de elaboración demasiado elevados o complicación de los procesos.

En base a la teoría y a las pruebas realizadas se concluye que es posible obtener una base láctea con alto contenido en grasa libre a partir de leche “Spray”. Es necesario tener en cuenta otros atributos de dicha base, especialmente el tamaño de partícula y el contenido de humedad, parámetros muy importantes en la fabricación del chocolate con leche.

Según los resultados de los experimentos, los mejores resultados a nivel de planta piloto se consiguen mediante mezclas de leche desnatada y nata para obtener leche entera. Esto se debe a que la leche desnatada tiene mayor porcentaje de lactosa que la leche entera. Por tanto la lactosa en la leche desnatada es más sencilla de cristalizar.

La cristalización de la lactosa que provoca la ruptura de la matriz de proteínas y fosfolípidos del glóbulo de grasa es el proceso más determinante en el aumento de la grasa libre. Como puede comprobarse en el experimento 9.6 (modificación de las condiciones de secado) y en la bibliografía, la humedad aumenta esta cristalización, aumentando por tanto el contenido de grasa libre. No obstante esto es indeseable para la producción de la leche como base para chocolate, lo que hace necesario un secado de la misma en estufa.

11. ABREVIATURAS

bar: Bares

C1 y C2: Constantes del material.

Ca: Calcio

CaCl₂: Cloruro de Calcio

Cm: Centímetros

Co: Cobalto

cts: Intensidad de la línea K de Z n

Cu: Cobre

db: Decibelios.

DSC: "Diferential Scanning calorimetric"

D.(V.;0,5): Tamaño de partícula que se encuentra por debajo del 50% de la muestra.

EST: Extracto seco

h: Hora

K: Potasio

KCl: Cloruro de potasio

Kg: kilogramos

Kst: Explosión constante.

Kw: Kilovatios.

LDP: Leche desnatada en polvo

LEP: leche entera en polvo

MDSC: "Modulated diferencial scanning calorimetric"

min: Minuto

Mg: Magnesio

ml: Mililitros

Mn: Manganeseo

Na: Sodio

n: índice de fluidez

P: Fósforo

Prot.: Proteína

RF: Factor de reproducción (lente del master-sizer)

rpm: revoluciones por minuto

St₁: Riesgo de explosión del polvo clase 1. Para una constante K_{st}> 0 a 200

t: Tiempo λ

T^a: Temperatura

Tg: Temperatura de transición vítrea

Univ: Universidad

WLF: William Landel- ferry

WIC: "Water induced crystallization"

XRD: Difracción por rayos X. (X-Ray diffraction)

α : Alfa.

$\alpha(t)$ Factor de corrimiento.

β : Beta.

λ :Tiempo de relajación

γ : velocidad de deformación

γ : rayos gamma.

K : el índice de consistencia (o viscosidad aparente)

μ : Viscosidad

μm : Micrómetros.

η : Viscosidad plástica

η/gc : pendiente

τ : Esfuerzo cortante

θ : Ángulo Theta.

σ : Umbral de fluencia.

ζ : Tiempo reducido.

12. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Manual de industrias lácteas. Capítulo 17. Leche en polvo.
- [2] Rodrigo Llorens. Tec. Superior industrias alimentarias. Presentación leche en polvo.
- [3] Norma del códex para las leches en polvo y la nata (crema) en polvo Codex Stan 207-1999
- [4] A.I. Roca-Fernández y A. González-Rodríguez Departamento de Producción Animal. Centro de Investigaciones Agrarias de Mabegondo. Variación estacional en la composición química y en el perfil de ácidos grasos de la leche de vaca. (Seasonal Variation in Chemical Composition and Fatty Acids Profile of Cows' Milk)
- [5] Liang and Hurtel, 2004. Effects of Milk Powders in Milk Chocolate.
- [6] J. Cerbulis & H.M.Farrell Jr. (1975). Composition of the Milks of Dairy Cattle. II. Ash, Calcium, Magnesium, and Phosphorus
- [7]. Lin et al., (1986). Effects of milk protein loci on first lactation in dairy cattle. L Dairy Sci. 69(3): 704 - 711
- [8]. Aleandri, R., G Buttazzoni, J.C. Schneider, A. Caroli y R. Davoll, (1990). The effects of milk protein polymorphism on milk components and cheese-producing ability. J. Dairy. Sci. 73: 241.
- [9] Bech, A.-M. and Kristiansen, K.R. (1990) Milk protein polymorphism in Danish dairy cattle and the influence of genetic variants on milk yield. Journal of Dairy Research, 57, 53-62
- [10] Bovenhuis, H., J.A.M. Van Arandonk y S. Korver. (1992). Associations between milk protein polymorphisms and milk production traits. J. Dairy Sci. 75: 2549.
- [11] Aguilar and Ziegler, (1993). Physical and microscopic Characterization of Dry Whole Milk with Altered Lactose Content.2. Effects of Lactose Crystallization.
- [12] A.I. Roca-Fernández y A. González-Rodríguez (Seasonal Variation in Chemical Composition and Fatty Acids Profile of Cows' Milk)

- [13] Ghazwan Mahdy Tajul A. Yang. Effect superheated steam on physical and lipid stability of reconstituted whole milk powder
- [14] Charles Alais, Antonio Lacasa Godina. Libro: Ciencia de la leche: principios de técnica lechera
- [15] Juan Sebastián Ramírez Navas, Facultad de Ingeniería, Universidad del Valle, Cali (VA), Colombia. Fundamentos de reología de los alimentos.
- [16] Esteban Luis Ibarrola. Cátedra de Mecánica de los Fluidos- UNCor. Introducción a los fluidos no newtonianos.
- [17] Estela Vidal Gonçalves; Suzana Caetano da Silva Lannes. Chocolate Rheology.
- [18] Manual de industrias lácteas. Capítulo 6.5 evaporadores
- [19] Manual de industrias lácteas. Capítulo 6.3. Homogeneizadores
- [20] Tecnología de la leche en polvo. Evaporación y secado por atomización. Niro Powder technology.
- [21] Samuel Rogers^a, Winston Duo Wu^a, Jonathan Saunders^b & Xiao Dong Chen Characteristics of Milk Powders Produced by Spray Freeze Drying.
- [22] Taylor & Francis. Drying Technology: An International Journal Volume 26, Issue 4, 2008
-
- [23] Aplicaciones de la leche en polvo en productos lácteos y leches recombinadas
- [24] Metodos de analisis (B.O.E. 20-8-1988, 21-8-1988, 31-8-1990 Y 3-1-1994
- [25] Método de Análisis para Productos Lácteos en Polvo, A/S NIRO ATOMIZER, Cuarta Edición, 1978.
- [26] Saíto. Z. (1985) Particle structure in spray-dried whole milk and in instant skim milk powder as related to lactose crystallization. Food microstruc.
- [27] Downton et al.(1982) Mechanism of stickiness in hygroscopic, amorphous powders, ind. Eng. Chem. Fund.; 21, 447-51.
- [28] Roos, Y. Karel, M., (1991a). Phase transintions of mixture of amorphous polysaccharides and sugars. Biotechnology progress 7, 49-53 (Copyright (C) 2011 American Chemical Society (ACS). All rights reserved)

- [29] Lazar et al. (1956) Experimental production of tomato powder by spray drying, *Food Technol.*; 10, 129-34
- [30] Chuy, LE and Labuza, T.P (1994). Caking and stickiness of dairy-based food powders as related to glass transition, *J. Food Sci.*, 59, 43-6
- [31] Bhandari, B. R., & Howes, T. (2000). Glass transition in processing and stability of food. *Food Australia*, 52 (12), 579-585.
- [32] Champion, D., Le Meste, M., & Simatos, D. (2000). Towards an improved understanding of glass transition and relaxations in foods: molecular mobility in the glass transition range. *Trends in Food Science & Technology*, 11 (2), 41-55
- [33] Karmas [1994] figura
- [34] Goff, H. Measurement and interpretation of the glass transition in frozen foods en. *Quality in frozen foods*. Erickson, M., Hung, Y (Editores). Chapman & Hall. New York 1997
- [35] Jianxin Chena, Jinjin Wang, Ruijuan Li, Aidang Lu, Yinhui Li. Thermal and X-ray Diffraction Analysis of Lactose Polymorph.
- [36] Lloyd, R.J., Chen X.D., Hargreaves, J.B. 1996. Glass transition and caking of spray-dried lactose. *Int. J. Food Sci. Technol.* 31, 305–311.
- [37] Rahman, S. *Food properties handbook*. CRC Press. Boca Raton. 1995
- [38] Roos, Y. H. (1995) *Solid and Liquid States of Lactose* Department of Food and Nutritional Sciences, University College, Cork, Ireland.
- [39] Richard W. Hartel 2001. Libro: crystallization in Foods.
- [40] Debolina Das, Hazalea A. Husni and Timothy A.G. Langrish. School of chemical and biomolecular Engineering, University of Sydney, NSW 2006, Australia. The effects of operating conditions on lactose crystallization in a pilot-scale spray dryer
- [41] Caracterización térmica y estructural de multicapas de Cu/Mg crecidas mediante EBD Tesis de Marta González Silveira
- [42] Gombás et al. Quantitative of crystallinity of α - lactose monohydrate by DSC
- [43] TA instruments. Análisis térmico

- [44] Lindquist y Brunner. Lipid Components of the Fat-Globule Membrane¹ Original Research Article. *Journal of Dairy Science*, Volume 44, Issue 9, September 1961, Pages 1589-1596. M.P. Thompson, J.R. Brunner, C.M. Stine, Karin Lindquist
- [45] Marie-Laure Vignolles, Romain Jeantet, Christelle Lopez, Pierre Schuck, 2007 Free fat, surface fat and dairy powders: interactions between process and product. A review. INRA, Agrocampus Rennes, UMR1253, Science et Technologie du Lait et de l'Œuf, 35042 Rennes, France
- [46] Bouzas , J and Brown, B. D.1995. "Interactions affecting microstructure, Texture and rheology of Chocolate confectionery products" *Ingredients Interactions, effects on food Quality*. Gaonkar, A. (ed)., Marcel Dekker, Inc., New York, 1995, p.451
- [47] Aulë y Worstorff. Aule O., Worstorff H., Influence of mechanical treatment of milk on quantities of FFA and free fat in the milk, as well as on the separability of the milk, *Annual Bulletin, Int. Dairy Fed. - Proceedings of the lipolysis symposium 86 (1975)* 116–120
- [48] Young et al. Young S.L., Sarda X., Rosenberg M., Microencapsulating properties of whey proteins. 1. Microencapsulation of anhydrous milk fat, *J. Dairy Sci.* 76 (1993) 2868–2877
- [49] Minifée 1989
- [50] Juan Manuel Olivieras Sevilla. *Elaboración del chocolate*.
- [51] Rigel Liendo. *Procesamiento del cacao para la fabricación de chocolate y sus subproductos*
- [52] *Procesos de elaboración de alimentos y bebidas. Capítulo seis: Industria de elaboración de caramelos duros y toffee*
- [53] *Difracción rayos X. Introducción*
- [54] Roetman. K, 1979. Crystalline lactose and the structure of Spray dried milk products as observed by scanning electronic microscopy. *Neth Milk Dairy*.

- [55] Marijana Caric and Miloslav Kalab. Effects of Dryng Techniques on Milk Powders Quality and microstructure: A review
- [56] Characteristics of Milk Powders Produced by Spray Freeze Drying, Technology: An International Journal Volume 27, Issue 4, 2008
- [57] Owen. R. Fennema University of Wisconsin-Madison, Madison, Wisconsin Steven R. Tannenbaum Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts. Introducción a la química de los alimentos
- [58] Jimena Schreiber. Secado por atomización y aglomeración, Mayo, 2013
- [59] Daniela Juca C. Patricia Pérez P. Tesis “Determinación de lactosa en leche desalactosada y su comparación con la fórmula aplicada en la empresa San Antonio”
- [60] Badui, salvador. 2006. Quito. Química de los alimentos. Cuarta edición.
- [61] Liu, Zhou, Zeng y Ouyang, 2004. The enhancement and encapsulation of *Agaricus bisporus* flavor
- [62] Buma TJ, Henstra S. (1971). Particle structure of spray-dried products as observed by a scanning electronic microscope. Neth. Mik DairyJ. 25. 75-
- [63] J. Aleksonis Zakarian, C. Judson King, 1982 Volatiles loss in the nozzle zone during spray drying of emulsions pp 107–113 Publication Date: January 1, 1982 (Article) DOI: 10.1021/i200016a019
- [64] Jorge Rodríguez Fernández. Técnicas de difracción y termogravimetría para la determinación estructural de materiales
- [65] Bimbenet, JJ., Bonazzi, C., and Dumoulin E., 2002, Drying of Foodstuffs, in: Drying 2002, A.S. Mujumdar (ed.) Beijing, vol.A, 64–80.
- [66] Rosenberg. M. Y Sheu. T.Y. Microencapsulation of volatiles by spray drying in whey protein-based wall systems, international Dairy journal, 1996, vol.6, nº3, p 273-284