

## APLICACIÓN DE LOS EMULSIONANTES EN PRODUCTOS REDUCIDOS EN GRASAS PARA MEJORAR LA CALIDAD NUTRICIONAL DE DIFERENTES EMULSIONES

### USE OF EMULSIFIERS IN REDUCED-FAT PRODUCTS TO IMPROVE THE NUTRITIONAL QUALITY OF DIFFERENT EMULSIONS

GIRAUDO, M., SÁNCHEZ TUERO H., CIASCHINI I., MENÉNDEZ J., PAVESI R.

Universidad Nacional de Lanús, Carrera de Ciencia y Tecnología de los Alimentos.  
29 de Septiembre 3901, Remedios de Escalada, Lanús, Provincia de Buenos Aires, Argentina. 054-11-6322-9200 int. 105,  
[mgiraud@unla.edu.ar](mailto:mgiraud@unla.edu.ar)

#### Resumen

En esta revisión se describen las distintas posibilidades relacionadas con la obtención de alimentos más saludables y más nutritivos, basadas en el uso de emulsionantes particulares, para el caso de las cremas batidas lácteas y no lácteas, los diferentes tipos de helados base láctea, las margarinas y los spreads. Se describe la nueva tecnología lipogel.

**Palabras clave:** Alimentos más saludables; Uso de emulsionantes específicos; Tecnología lipogel

English

Português

USE OF EMULSIFIERS IN REDUCED-FAT PRODUCTS TO IMPROVE THE NUTRITIONAL QUALITY OF DIFFERENT EMULSIONS

#### SUMMARY

*This review describes the different possibilities related to the production of healthier and more nutritious food, based on the use of particular emulsifiers, for dairy and non-dairy whipped creams, different types of dairy ice cream, margarine and spreads. The new technology with lipogels is also described.*

**Keywords:** Healthier food; use of specific emulsifiers; technology with lipogels

APLICAÇÃO DOS EMULSIONANTES EM PRODUTOS COM BAIXO TEOR DE GORDURA PARA MELHORAR A QUALIDADE NUTRICIONAL DE DIFERENTES EMULSÕES

#### RESUMO

*Nesta revisão são descritas as diferentes possibilidades relacionadas com a obtenção de alimentos mais saudáveis e mais nutritivos, baseadas no uso de emulsionantes particulares, para o caso dos cremes batidos lácteos e não lácteos, os diferentes tipos de sorvete base láctea, as margarinas e os spreads. Descreve-se a nova tecnologia lipogel.*

**Palavras-chave:** Alimentos mais saudáveis; Uso de emulsionantes específicos; Tecnologia lipogel

#### Introducción

En el momento en que la mala nutrición y la obesidad están incrementándose hasta el punto de representar un problema global, la industria de los alimentos se está ocupando para mejorar la salud y la nutrición de la población. Es por ello que estos sectores están innovando continuamente para eliminar los componentes "dañinos" (grasas saturadas y *trans*, sal y azúcar) y al

mismo tiempo fortificando alimentos con principios nutricionales como minerales, vitaminas y antioxidantes para crear modos de vida más saludables.

El mercado de productos reducidos en calorías es altamente lucrativo. Por ejemplo, en Gran Bretaña solamente, este segmento del mercado pasó a manejar 1875 millones de libras esterlinas en 2004 cuando en

el año 2000 su valor estaba en 1372 millones de la misma moneda.

Hay un continuo avance para obtener alimentos más saludables y más nutritivos, ya que cada día son más demandados por los consumidores. Estos productos presentan una excelente *performance* respecto de sus propiedades sensoriales (textura, flavor, apariencia, etc.).

El uso de emulsionantes que mejoren la estructura de los alimentos reducidos en grasa es un excelente ejemplo de muchos sistemas productivos alimenticios. Algunos ejemplos de ello se dan en nuevas cremas homogeneizadas y en helados de base no láctea, los que representan importantes innovaciones. De todos modos, hay recientes desarrollos tales como el uso de mesofases de emulsionantes que han encontrado aplicaciones en productos tales en helados cero grasa y *spreads* (productos untables).

En este trabajo de revisión se citarán diversos ejemplos, actuales o no, que representan una gran versatilidad del uso de los emulsionantes presentes en una formulación alimenticia de bajo contenido grasa. El término emulsionante se refiere en este caso específicamente a moléculas no proteicas derivadas de los ácidos grasos tales como las lecitinas, monoglicéridos y sus derivados. Se describirá también la contribución de los emulsionantes para mejorar las estructuras de los alimentos.

### Productos lácteos homogeneizados y cremas batidas no lácteas

Los productos lácteos homogeneizados batidos se están produciendo comercialmente desde hace más de 4 décadas. Han sido diseñados para imitar las propiedades organolépticas de las cremas lácteas no

homogeneizadas con aplicaciones en la cocina, en la industria panadera, etc. En el caso particular de las formulaciones de cremas batidas, una de las ventajas principales presentes en las cremas lácteas y no lácteas, en comparación con sus análogos lácteos no homogeneizados, es el mejoramiento de la vida útil (por tratamiento UHT). Además, le otorgan fuertes propiedades espumantes (menos chance de separación de la grasa) y especialmente la reducción del nivel de grasa (reducción de contenidos de 30-40 % presente en productos lácteos a menos de 20 % en los sistemas no lácteos). Ello se ha logrado diseñando sistemas de emulsiones con excelentes propiedades de espumado y propiedades sensoriales adecuadas.

En la figura 1 se muestra comparativamente el contenido calórico de cremas batidas lácteas y no lácteas.

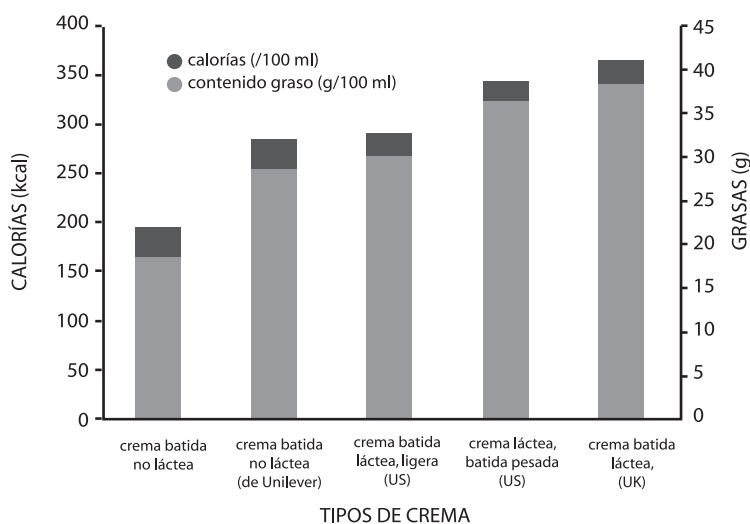
Las cremas batidas son emulsiones aireadas con valores de *overrun* típicamente entre 100-300%. La espuma debe poseer una buena estabilidad y no fluir. Además, debe permanecer estable al menos por unos días sin que desarrolle maduración de la estructura de la espuma. Numerosos autores han descrito los mecanismos (Flack, 1985; Bruhn y Bruhn, 1988; Goff, 1997; Leser y Michel, 1999, van Aken, 2001; Giraudo et al, 2009).

Para demostrar las funciones de los emulsionantes en el desarrollo de una crema batida, se revisarán los mecanismos de cómo se preparan las mismas. Los autores Besner y Kessler (1998) describen 3 etapas:

a) Adsorción de proteínas en la interfase aire-agua de modo de dar estabilidad inicial a las burbujas de aire presentes en la espuma. Las proteínas de la leche están generalmente presentes en las formulaciones lácteas y no lácteas de las cremas. En el caso específico de las cremas lácteas, la mayoría de las

FIGURA 1

Ejemplos de contenidos grasos y calóricos en muestras de cremas lácteas y no lácteas.



caseínas y de las proteínas solubles del suero están presentes en la fase continua de la emulsión y por lo tanto no adsorbidas en la interfase aceite-agua (Needs y Huitson, 1991). En este estado, el *overrun* es suficientemente bajo y la espuma no se sostiene por sí misma.

b) Adsorción de los glóbulos grasos en la interfase aire-agua. Durante la acción mecánica de cizalla que produce el espumado, la débil membrana del glóbulo graso permite a las gotitas grasas adsorberse en la superficie de las burbujas de aire que previamente fueron estabilizadas por las proteínas. Ello es posible debido a la ruptura parcial de la membrana del glóbulo graso producida por dicho esfuerzo y que permite obtener una coalescencia parcial de las gotitas grasas en contacto con las burbujas de aire.

c) La adsorción de los glóbulos grasos a la superficie de la burbuja facilita la agregación de los glóbulos en la fase continua. La agregación de las gotitas y la subsecuente formación de una red de glóbulos gra-

so en coalescencia parcial será necesaria para prevenir el drenaje de la espuma y la posterior estabilidad de la crema batida. El proceso de cizalla lleva a que las gotitas grasas se acerquen en un proceso de agregación irreversible. Ver Figura 2.

La presencia de la grasa sólida dentro de la emulsión previene que se produzca la coalescencia total. (Boode et al., 1993). Ver Figura 3

Una buena estructura de una crema batida precisa por un lado la adsorción de los glóbulos grasos en la superficie de las burbujas de la espuma. Pero también la generación de una red de grasa con coalescencia parcial y agrupada en el seno de la solución.

Las cremas batidas no lácteas y los productos lácteos homogeneizados de bajo contenido graso son formulados y procesados de modo de obtener una estructura acorde a este mecanismo particular del batido. La composición de una crema batida no láctea típica se da en la tabla 1

FIGURA 2

**Representación muy esquemática del desarrollo de la estructura en las cremas lácteas.**

En la figura de la izquierda se observa la estabilización inicial de la fase aire por las proteínas adsorbidas; en la figura central se muestra la estabilización secundaria de la fase aire por adsorción de los glóbulos grasos; en la figura de la derecha se muestra el desarrollo de la red de partículas grasas en coalescencia parcial en la fase continua.

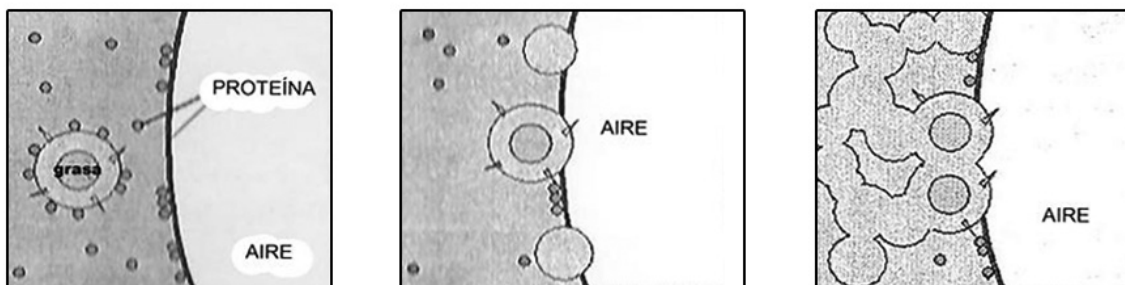


FIGURA 3

**Cambio en el diámetro de las gotas emulsionadas en función del tiempo de batido para cremas batidas homogeneizadas y no homogeneizadas**

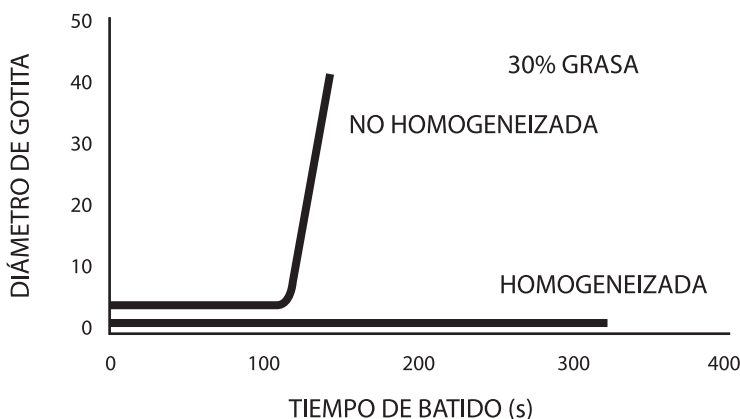


TABLA 1

**Componentes típicos de cremas batidas no lácteas.**

Composición	Cantidad
Grasa	20-30%
Sólidos lácteos no grasos	3-6%
Azúcares agregados	5%
Estabilizantes	0,05-0,2%
Emulsionantes	0,05-0,6%

En las cremas no lácteas, la grasa animal es remplazada por grasas vegetales, las que contienen principalmente grasas láuricas (aceites de coco o de palma), los que proveen a la temperatura del batido sus propiedades funcionales típicas: fusión a la temperatura de la boca y liberación del *flavor* correspondiente. Las cremas batidas no lácteas pueden proveer estructuras batidas con propiedades organolépticas aceptables si por lo menos contienen la mitad del contenido graso de una crema batida láctea.

Los sólidos lácteos no grasos son en general leche en polvo descremada la que se agrega parcialmente para dar el *flavor* lácteo a la crema. De todos modos, estos sólidos también contienen las proteínas caseínas y las solubles del suero. A diferencia de las cremas lácteas, las cremas no lácteas necesitan de un paso "extra" para la homogeneización antes de formar una emulsión estable. Las proteínas de la leche son importantes en la formulación ya que ellas darán la estabilidad inicial a la emulsión durante la homogeneización. El tamaño de las gotitas en las cremas lácteas y no lácteas es de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  aproximadamente, lo que representa por lo menos un 25% de los valores encontrados en las cremas lácteas no homogeneizadas. La reducción del tamaño de la gota también corresponde a un incremento significativo en el área superficial específica de la grasa.

Las proteínas son esenciales para obtener una emulsión estable durante la preparación de la crema láctea. De todos modos, la capa de proteína adsorbida ayuda a la adsorción de glóbulos grasos en la interfase aire-agua y entrega una estabilidad efectiva contra la coalescencia parcial producida en el proceso de batido. Para lograr la funcionalidad requerida y generar estructuras batidas adecuadas, se debe incluir en la formulación un emulsionante. Estos compuestos tienen muy poco efecto sobre la estabilización de la emulsión durante el proceso de homogenización (típicamente 80°C) en donde es menor la diferencia entre la tensión interfacial del emulsionante y la proteína. Durante el enfriamiento, un gradiente de tensión interfacial se produce entre la proteína y el emulsionante obteniendo como resultado que el último desplace a la proteína de la interfase. Este desplazamiento de la proteína adsorbida y el reemplazo por capas interfaciales de emulsionante tiene un impacto significativo sobre la estabilidad y las propiedades funcio-

les de los sistemas emulsionados (Segall y Goff, 1999; Stanley et al, 1996; Tual et al, 2005-2006).

En el caso particular de cremas batidas no lácteas, la adición de emulsionantes facilita la adsorción de los glóbulos grasos a la interfase aire-agua durante el batido. Esto parece ser un efecto común en la mayoría de los sistemas emulsionantes y, por lo tanto, la mayoría de ellos contribuirá a la estabilización interfacial de la espuma.

Como consecuencia, habrá una colisión entre las burbujas durante el trabajo mecánico y por lo tanto, los glóbulos grasos resultarán preferentemente adsorbidos en la interfase aire-agua. Aumentando la concentración del emulsionante se obtendrá que el mismo se ubique en la interfase aire-agua y entonces se incrementará el potencial de cada gota para adsorberse en la superficie de la burbuja durante el batido. Este aspecto particular del proceso de batido es usado fuertemente en la estabilización de las cremas en aerosol en donde los emulsionantes se usan específicamente para promover la adsorción de los glóbulos grasos a la interfase aire-agua, lo que dará como resultado una excelente estabilidad de la espuma.

En el caso de las cremas batidas homogeneizadas, el agregado de emulsionantes promueve la estructura de la grasa durante el proceso de batido, algo esencial y necesario cuando se obtiene la crema. El tipo y concentración de emulsionante puede tener un impacto significativo en las propiedades estructurales de la emulsión: el desplazamiento de proteínas de la interfase aceite-agua por emulsionantes específicos puede crear sitios activos sobre la superficie de la gotita grasa de modo que se agreguen durante el trabajo mecánico. Es parcialmente cierto que la coalescencia parcial toma lugar en formulaciones particulares de cremas batidas homogeneizadas, pero este no es necesariamente el único tipo de acción observada durante el proceso de batido.

Muchos emulsionantes alimenticios pueden desplazar a las proteínas de la interfase aire-agua y por lo tanto es importante hacer notar que la composición y naturaleza de la interfase puede variar fuertemente según sea el emulsionante usado.

Emulsionantes con estructuras y HLB similares pueden generar muy diferentes propiedades interfaciales y por lo tanto diferentes batidos, pero de todos modos no se ha definido aún que tipo de emulsionante dará los mejores batidos.

La composición de la interfase aceite-agua es el factor más importante para entender los batidos. Se puede elegir un emulsionante apropiado para la formulación de una crema no láctea como también optimizar su concentración y condiciones de proceso para obtener la funcionalidad apropiada de la crema.

El desafío actual en el caso de la industria que prepara cremas no lácteas es la habilidad para producir cremas con estructuras aceptables al mismo tiempo que disminuya el contenido graso de las mismas. Están disponibles actualmente cremas batidas con menos de 20% de fase grasa.

Además, es deseable la eliminación de los triglicéridos saturados de las formulaciones y su reemplazo por triglicéridos insaturados con la condición de que mantengan las propiedades texturales y el flavor similares a la crema batida.

### Helados reducidos en grasa o de bajo contenido graso

Dependiendo de la fuente consultada, los helados se están consumiendo desde hace 300 o 700 años. Básicamente, los helados son una espuma aireada congelada conteniendo leche, crema, azúcar y saborizantes agregados (en general vainilla). Su consumo mundial es de 14,4 billones (109) de litros que se vendieron durante 2001. Hay una gran diversidad en el mercado, lo que ha llevado a la FDA a clasificar numerosos estándares que identifican y caracterizan los helados según su sea formulación. Esta es la siguiente:

**Helados:** alimento aireado, congelado hecho a partir de una mezcla de productos lácteos conteniendo por lo menos 10 % de grasa láctea. Los podemos clasificar en:

**Superpremium:** helados de muy bajo overrun y alto contenido graso. Su preparación usa los ingredientes de la mejor calidad.

**Premium:** helados de bajo overrun y mayor contenido graso que los helados regulares. Se los prepara con ingredientes de muy buena calidad.

**Regular (estándar):** tienen el overrun adecuado para el helado estándar.

**Económico:** presenta el overrun requerido y en general se vende a menor precio que el helado regular.

**Helados reducidos en grasa:** contienen mínimamente 25 % menos de grasa total (máximo 3 % por porción de 125 mL) que los helados anteriormente citados.

**Helados Light:** contienen por lo menos un 50 % menos de grasa que los primeros o un 33 % menos de calorías que los ya citados.

**Helados sin grasa:** contienen menos de 0,5 gramos de grasa total por porción.

La relación entre el contenido calórico (entregado por la grasa) y la cremosidad percibida de los helados (en ausencia de emulsionante) se observa en la figura 4. De todos modos, es posible formular helados con un menor contenido graso en donde las propiedades sensoriales del helado no están comprometidas con la reducción de la grasa.

Una forma de preparar helados con menor contenido graso y que mantengan su calidad es incorporando en su formulación concentraciones bajas de emulsionante (0,1-0,5 %). Esta incorporación ya fue probada en 1940. En el caso de las cremas batidas, los emulsionantes se agregan para mejorar la funcionalidad de la grasa, sus atributos particulares, estabilidad de la fase aire, etc.

En la Tabla 2 se describe una típica formulación

FIGURA 4

Grafico que muestra la relación entre el contenido graso de los helados, el contenido calórico y la textura cremosa percibida (no contiene emulsionante).

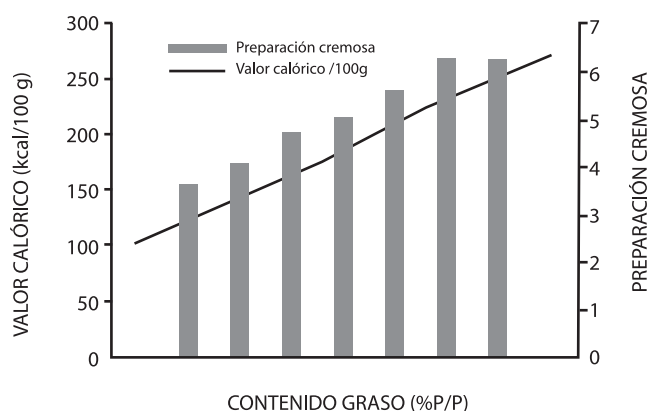


TABLA 2

**Ingredientes de un helado regular (estándar)**

Ingrediente	Porcentaje
Grasa	5-15
Proteína láctea	4-5
Lactosa	5-7
Otros azúcares	12-16
Estabilizantes	0-0.5
Emulsionantes	0-0.05
Sólidos totales	28-40
Agua	60-72

El procesado de los helados (Giraudo et al, 2009) requiere que el *mix* sea pasteurizado, homogeneizado y estacionado antes de su congelamiento. Antes de la homogeneización, los ingredientes solubles en agua como los estabilizantes, azúcares y proteínas deben estar dispersos en la fase acuosa. Cualquier componente soluble en aceite es dispersado en la fase oleosa antes que las dos fases se mezclen. Los emulsionantes usados en esta industria están limitados por la legislación y son predominantemente monoglicéridos y en menor proporción los polisorbatos. Los primeros, con un bajo HLB, serán dispersados en la fase oleosa mientras que los polisorbatos (de alto HLB) se dispersan en la fase acuosa.

Después de la homogeneización y el estacionamiento, el *mix* es transferido al congelador, que es un intercambiador de superficie rascada que opera a  $-20^{\circ}\text{C}$  que, simultáneamente, inyecta aire a una presión de 2 bares. El descenso de la temperatura superficial del intercambiador de calor forma los cristales de hielo que serán llevados al *mix*. Adicionalmente, el esfuerzo de cizalla aplicado en el congelador produce la aireación del *mix*. Todo ello genera una estructura de espuma congelada. El helado es entonces retirado del congelador antes que endurezca a  $-30^{\circ}\text{C}$  (su temperatura de almacenamiento es en general  $-18^{\circ}\text{C}$  a pesar que algunas formulaciones lo hacen en  $-10^{\circ}\text{C}$ ). Las fracciones volumétricas de las diferentes fases se muestran en la tabla 3 para los diferentes tipos de helados, mientras que la distribución de dichas fases en una microestructura típica del helado se observa en la figura 5. El mecanismo que explica la influencia de los emulsionantes sobre la microestructura es similar a los efectos observados en las cremas batidas homogeneizadas: estos compuestos se agregan para desplazar a la proteína de la interfase de las gotitas grasas y ello ocurre durante el estacionamiento después de la homogeneización. Su presencia sobre la superficie de las gotitas emulsionadas facilita la adsorción de las mismas a la interfase aire-agua durante el congelado.

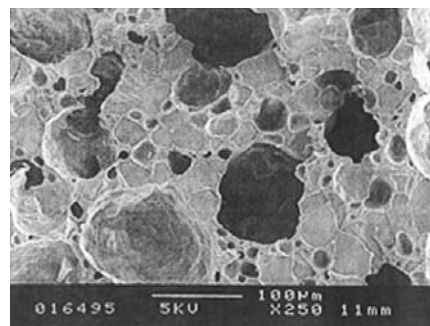
Muchos estudios se han llevado a cabo para comprender el mecanismo en donde los glóbulos grasos que contienen emulsionantes se pueden adherir a la interfase aire-agua (Zhang y Goff, 2005). Allí se explica que el emulsionante está influenciado parcialmente por la eficacia que tiene para desplazar a la proteína de la

TABLA 3

**Fracciones volumétricas típicas de los componentes del helado**

Fase	Helado de bajo tenor graso (%)	Helado regular (%)	Helado Premium (%)
Grasa	1	5	10
Aire	48	50	35
Hielo	31	30	25
Matriz	20	15	30

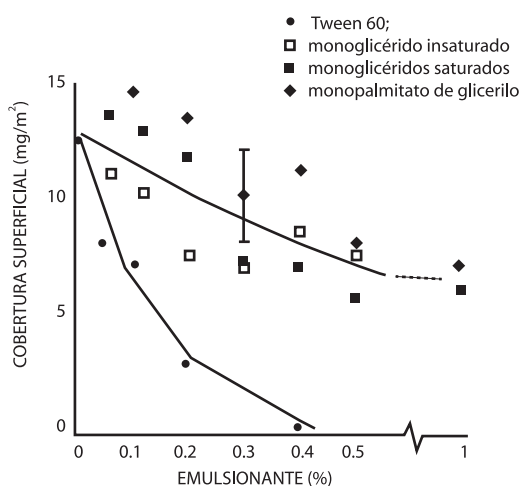
TABLA 3

**Micrografía de escaneo electrónico de la microestructura del helado mostrando las burbujas de aire, los cristales de hielo y la matriz que las rodea.**

interfase: a mayor superficie de las gotitas cubiertas por el emulsionante, mayor será el potencial de adsorción a la superficie de la burbuja (Giraudo *et al.*, 2008). Pelan *et al.* (1997) mostró que este desplazamiento en la interfase varía con el emulsionante usado (figura 6) y que su fuerza de desplazamiento se incrementa en el siguiente orden:

Monoglicéridos saturados < monoglicéridos insaturados < polisorbatos.

FIGURA 6

**Cambio en la carga proteica para los *mixes* de helados (12% de grasa, 15% de sacarosa) en función del tipo y concentración del emulsionante**

Las diferencias en el desplazamiento entre los dos tipos de monoglicéridos fueron atribuidas antiguamente al arreglo estructural de los dos emulsionantes en la interfase aceite-agua. De todos modos, también podría ser debido al hecho de que los monoglicéridos saturados están disponibles para participar de la nucleación de los cristales de grasa cuando se produce el enfriamiento y, por lo tanto, resultarán atrapados en el seno de la gotita grasa antes que adsorbidos a la interfase. Los monoglicéridos insaturados tienen una menor temperatura de fusión que los mismos saturados y por lo tanto no tienden a actuar como los anteriores (nucleadores). El hecho de que las gotitas de la emulsión conteniendo emulsionantes insaturados cristalice a menor velocidad que aquellos que contienen emulsionantes saturados, puede permitir que los insaturados se adsorban más fuertemente a la interfase aceite-agua y por lo tanto desplacen más proteína a concentraciones equivalentes. Los polisorbatos son los más efectivos porque son solubles en agua y se adsorben a la interfase aceite-agua independientemente del estado interno de las gotitas grasas.

La habilidad de las gotitas grasas que contienen emulsionantes para adsorberse a la interfase aire-agua reduce el tamaño de las burbujas durante el procesamiento y por ende mejoran la estabilidad de las burbujas durante el almacenamiento (ver figura 7 para helados cero grasa).

La inclusión de los emulsionantes en la formulación puede ayudar a mejorar la estructura de la grasa cuando la misma hace coalescencia parcial, fenómeno que ocurre en el proceso de congelado. Por lo tanto, el desplazamiento de la proteína desde la interfase aceite-agua debilita las gotitas grasas y en consecuencia las mismas colisionarán entre sí cuando se apliquen las fuerzas de cizalla. Por lo tanto, este fenómeno permite la penetración de interfases en la gota grasa por la for-

mación de cristales grasos (coalescencia parcial). Por lo tanto, las diferencias entre los tipos de emulsionantes en función de la cantidad de grasa agregada que ha sido producida durante el congelado, en concentraciones equivalentes, será en el siguiente orden:

Polisorbato 60 > monoglicérido insaturado > monoglicérido saturado.

Es decir, esto es debido en parte a la cantidad relativa de proteína desplazada por cada tipo de emulsionante en la interfase aceite-agua. De todos modos, en el caso específico del monoglicérido saturado existe una concentración óptima del emulsionante que permite alcanzar la agregación máxima de la grasa. Si los niveles de emulsionantes saturados aumentan mucho, las gotitas serán más estables a la agregación. Esto es posible debido a la formación de una capa cristalina de emulsionante sobre la superficie de las gotitas, las que tienen un espesor suficiente para prevenir la penetración de la grasa.

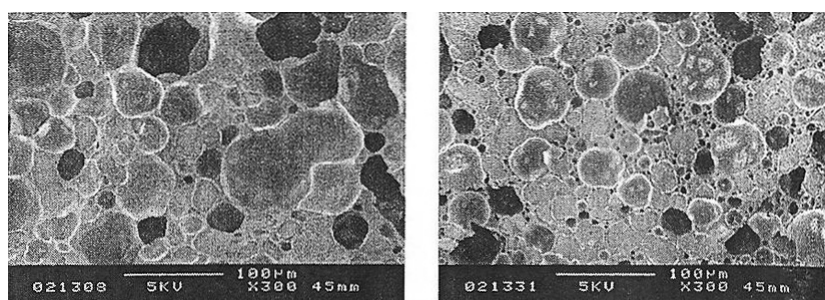
La agregación de la grasa no es conveniente cuando se debe formar la red de grasa y, del mismo modo que en las cremas batidas (debido al menor contenido de grasa y a la presencia de cristales de agua que interrumpen la formación de las estructuras en red), la formación de la estructura grasa localizada puede mejorar la resistencia al fenómeno de fusión del helado. Esto es lo mismo que ocurre cuando el helado funde, en donde pequeños agregados de grasa inhiben el drenaje de líquido a partir de la estructura de la espuma.

El fenómeno de la coalescencia parcial ha sido un modelo aceptado para explicar estos mecanismos. De todos modos, se ha demostrado recientemente que la adición de emulsionantes puede llevar a que otras formas de gotas grasas se presenten y entonces aumenten benéficamente la calidad para el caso de los helados reducidos y de baja grasa.

Hay una constante necesidad de mejorar la calidad de

FIGURA 7  
**Micrografía de escaneo electrónico para helados cero grasa.**

En la imagen izquierda la fase aire es estabilizada solamente por las proteínas lácteas presentes de la formulación. En la imagen de la derecha se ha agregado 0,5% de monoglicéridos saturados antes de la congelación.



los sistemas bajos en grasa y nuevos desafíos se presentan tales como el remplazo de grasas saturadas en formulaciones que requieran desarrollos de nuevas aproximaciones, como también los emulsionantes pueden contribuir a mejorar la estructura de los helados.

### Helados cero grasa

El uso de emulsionantes provenientes de monoglicéridos saturados produce un rol específico en la mejora de los atributos sensoriales de los helados de base láctea cero grasa. Pero estos alimentos no llegan a gustar a los consumidores.

Hay dos rutas potenciales para mejorar sus propiedades funcionales: la primera reemplazar la grasa con un sustituto no graso como son las proteínas microparticuladas. Sus costos son mayores y no se ha logrado que los consumidores las acepten completamente. La segunda opción es optimizar la microestructura del helado usando ingredientes de alta calidad. Una variante ha sido patentada por Unilever® que incorpora pequeñas cantidades (0,1-0,5 %) de monoglicéridos saturados en el *mix* del helado, lo que les permite registrar al producto como cero grasa. Este agregado produce una fase aire más fina comparada con el agregado de la proteína que se describió previamente. La Figura 7 compara las microestructuras de los helados cero grasa con y sin el agregado de 0,5 % del monoglicérido saturado. La fase aire estabilizada con proteínas muestra burbujas de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  o mayores y también se observan señales de coalescencia. Comparativamente, los helados conteniendo emulsionante agregado muestran una distribución bimodal de burbujas de aire estables con burbujas con diámetro de 50  $\mu\text{m}$  o menos así como un gran número de pequeñas burbujas menores de 10  $\mu\text{m}$ .

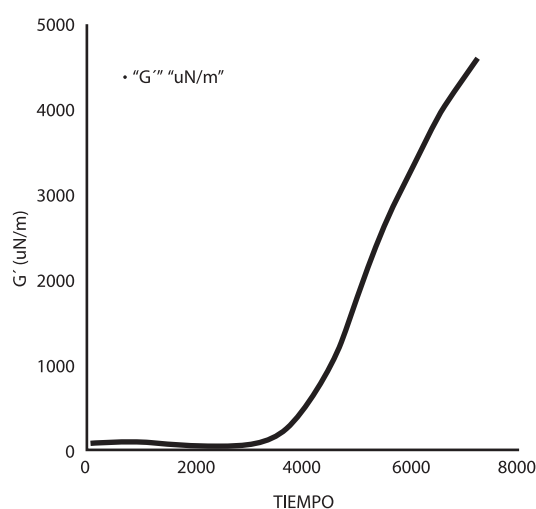
La distribución bimodal observada muestra que ha tenido lugar una destrucción parcial del helado. El hecho de que se puedan aún observar burbujas menores de 10  $\mu\text{m}$  indica que estas fracciones menores son resistentes a una destrucción mayor. Estas pequeñas burbujas estables dan una contribución positiva a las propiedades organolépticas del helado ya que funden a temperatura ambiente entregando una sensación palatable en la boca, es decir que se puede percibir la típica cremosidad, como también la reducción de la sensación a los cristales de hielo.

La figura 7 indica también que el agregado de baja concentración de monoglicérido mejora fuertemente la estabilidad de la estructura aireada dentro del helado. Los monoglicéridos saturados presentan un comportamiento de mesofase particular en la fase acuosa. Cuando la temperatura está por debajo del punto Krafft (indica la solubilización de un emulsionante: por debajo del punto Krafft, el emulsionante no es lo bas-

tante soluble como para transformarse en micela) y para bajas concentraciones de emulsionante, ellos forman cristales del polimorfo  $\beta$  en el agua lo que significa que no tienen capacidad espumante. De todos modos, un *mix* de helados conteniendo monoglicéridos forma particulados activos superficialmente debido a la formación de estructuras de liposomas entre la proteína láctea y el monoglicérido cuando se procede a la homogeneización. Por lo tanto, los mismos estarán disponibles para adsorberse a la interfase aire-agua durante el proceso de congelación. Dichos particulados producen una gran superficie elástica a las burbujas, algo que no ocurre con la presencia de proteínas solas (Figura 8). En fin, entregarán la suficiente resistencia selectiva a la coalescencia y de este modo previenen la destrucción.

FIGURA 8

**Reología superficial al esfuerzo (reómetro Camtel CIR-100) de mezcla homogeneizada de caseinato de sodio 2,5 % y monoglicérido saturado 0,1 % a 5 ° C (torque = 10000  $\mu\text{rad}$  y frecuencia de 3 Hz).**



Los monoglicéridos saturados resultan así los emulsionantes más efectivos para mejorar la estabilidad de la fase aire en los helados cero grasas. Los monoglicéridos insaturados también pueden formar particulados en presencia de proteínas de la leche, llamados cubosomas. De todos modos, se ha observado que mientras estos presentan actividad superficial y pueden adsorberse fácilmente a la interfase aire-agua, la elasticidad superficial de una interfase estabilizada por los cubosomas es considerablemente menor a la de los liposomas saturados. Y esto explica en parte porqué los emulsionantes insaturados son menos efectivos para estabilizar las espumas en ausencia de grasa. De todos modos se debe elegir convenientemente el



emulsionante por motivos legales: los ésteres del poliglicerol de los monoglicéridos son excelentes estabilizantes de espumas en la ausencia de grasa, en forma similar a la acción de los monoglicéridos saturados, pero legalmente no están autorizados en los mercados norteamericanos y europeos.

## Margarina

### Aspectos históricos

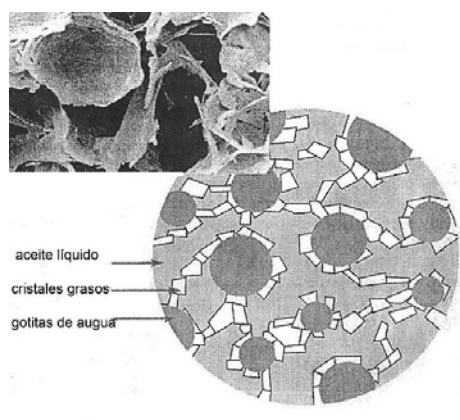
La margarina fue inventada y patentada por Mège Mouriés en 1869 como resultado de una compulsa nacional que solicitó el emperador Napoleón durante la crisis por la guerra franco-prusiana. Napoleón III precisaba un sustituto económico de la manteca que se entregara al ejército y que permaneciera estable durante largas jornadas. Estas son sus principales ventajas: ofrecer un alto valor calórico y estabilidad microbiológica durante varios meses.

Pero después de 120 años, los consumidores solicitan margarinas untables (*spreads*) más sanas (bajo contenido de grasa). El inventor descubrió su estructura brillante y la llamó margos (perla en griego).

La microestructura real se dibuja en la figura 9, en donde se observa su falta de homogeneidad al microscopio: hay una fase acuosa finamente dividida contenida en una fase continua de cristales grasos y aceite líquido (Giraudou *et al.*, 2011).

FIGURA 9

En la parte superior a la izquierda se observa la imagen microscópica de escaneo electrónico de una red cristalina grasa para un *spread* al 60 %. El aceite y el agua se han eliminado de la muestra para mejor visualización.



Conceptualmente se puede pensar que la margarina es un gel relleno de gotitas de agua en una red plástica (ver la microestructura al lado de la foto).

La margarina es una emulsión w/o. Según sea la legislación particular, las margarinas estándares contienen 80-82 % de grasa. Los cristales grasos presentes en la

fase continua se adsorben rápidamente a la interfase aceite-agua durante la preparación de la pre-emulsión y cristalizan cuando se produce el enfriamiento por el fenómeno conocido como estabilización Pickering (uso de partículas sólidas con actividad superficial para estabilizar emulsiones).

El producto tiene que ser estable y seguro microbiológicamente durante su tiempo de vida útil. Adicionalmente, su capacidad de transferir el calor durante la cocción o durante el horneado la transforma en un *carrier* excelente para los saborizantes solubles en grasas. También actúa como lubricante en la boca. Se puede retirar de la heladera y usar directamente sin calentarla previamente. Contiene los ácidos grasos esenciales, las vitaminas liposolubles y es un ingrediente que incorpora los compuestos solubles en las grasas. Recientes descubrimientos ofrecen productos con colesterol reducido. Finalmente, la margarina es un ingrediente funcional en todo el mundo (Nestlé *et al.*, 2001).

Durante sus 130 años de existencia, la margarina ha mejorado notablemente: se han refinado los triglicéridos componentes (por fraccionamiento selectivo), lo que mejora su percepción sensorial (menos rancidez por eliminación de los metales de transición que producen su oxidación) y además se han diseñado *blends* con curvas de fusión determinadas para ser usadas en frituras, horno o untable sobre el pan.

### *Spreads* con bajo y muy bajo contenido de grasa

A partir de 1970 comenzó la demanda de los consumidores para disponer de margarinas más sanas llevando el porcentaje de grasa del 80 % al 60 % (*spreads* reducidos en grasa) y posteriormente al 40 % (*spreads* de bajo contenido de grasa) en los años 80.

El proceso para obtener estos *spreads* reducidos en grasas es el mismo que el usado para los de alto contenido, es decir un proceso continuo, pero cuando la fase acuosa dispersada alcanza el valor 60 % (en las de baja grasa) se debe usar necesariamente un emulsionante. Su elección es muy importante para controlar la coalescencia del producto y lograr la inversión de fase del *premix* a un producto continuo. El producto comienza como un *premix* de fase líquida continua que es enfriado bajo cizalla controlada hasta que se produce la inversión de fase de modo de obtener una estructura plástica untable. Si se producen problemas durante su manufactura, el producto enfriado puede reprocesarse.

La disminución de grasa continuó en 1990 hasta llegar a un valor base de 20 %, lo que se consiguió con un emulsionante especial llamado Admul (poliricinolato de poliglicerilo): la emulsión existe como masa poliédrica en donde la presión interna para re-coalescer y separar la fase es alta.

Afortunadamente, una concentración tan baja como 0,5 % de Admul Wol es capaz de emulsionar y estabilizar 80% de agua y 20% de aceite. La estabilidad adicional se logra espesando la fase acuosa mediante biopolímeros. De todos modos, el problema actual es hacer que la emulsión se desarme en la boca durante el proceso masticatorio para que se libere su clásico sabor salado. Todo ello es un difícil compromiso ya que el procesado, su almacenamiento y su "untabilidad" son procesos inestables que se deben tener en cuenta durante la masticación. Si se reemplaza el Admul Wol por el Holy Grail se obtiene la misma estabilidad física con una mejor sensación bucal.

Otro importante desafío es obtener la misma funcionalidad en los batidos, freído o "untabilidad" sobre el pan. Para las aplicaciones culinarias, la grasa es el medio perfecto para transferir el calor durante la cocción ya que tiene un mayor punto de ebullición que el agua. En productos horneados, la fase grasa es crucial durante las primeras etapas de la incorporación de aire y estabilización cuando se está aireando la masa madre. Si la misma no tiene suficiente aire entrante, la distribución del tamaño de las burbujas no será óptima y, por lo tanto, la estructura de la masa no será buena. Las grasas saturadas sólidas juegan un importante rol y por lo tanto la reducción del 80% al 40% de la grasa hace perder esta propiedad funcional tan importante. Ello se logra usando emulsionantes del tipo derivados de los monoglicéridos y también los aniónicos pueden llegar a compensar esta reducción. Adicionalmente, el uso de los primeros tiene un efecto benéfico sobre el antienviejamiento del almidón, lo que permite aumentar la vida útil de los productos horneados (Wootton *et al.* 1967; Mizukoshi, 1997).

Los emulsionantes usados para los productos al 60% pueden compensar la funcionalidad requerida en la cocina pero cuando su nivel llega a 40% se debe aumentar la viscosidad de la fase acuosa con biopolímeros del tipo almidón o alginato, con la desventaja principal de que estos productos se queman o decoloran durante el calentamiento. Adicionalmente, el salpicado de burbujas de agua durante el freído es complejo cuando se reduce el contenido de grasa. Para combatir este fenómeno se agrega lecitina para mejorar la flotabilidad de las gotitas de agua en la interfase aire-aceite durante el freído para que no se evaporen violentamente. La sal también tiene un efecto positivo en la eliminación del fenómeno del salpicado. En la práctica, el límite para uso culinario es el 60%.

Emulsiones dobles (o/w/o) resultan atractivas desde el punto de vista teórico cuando se pretende reducir el contenido de grasa. Se presentan dos problemas prácticos: el procesado no es perfecto como lo es para la emulsión w/o ya que se debe proceder a una emulsificación total de manera cuidadosa. Ya que la emulsifi-

cación precisa una fuerza "extra" es inevitable que la emulsión doble se rompa y por lo tanto sus rendimientos sean bajos. El segundo problema es la coalescencia de la fase interna durante el almacenamiento lo que lleva a reducir la estabilidad general del producto. Hay referencias interesantes en Nisisako *et al.*, 2005; Hitchon *et al.*, 1999)

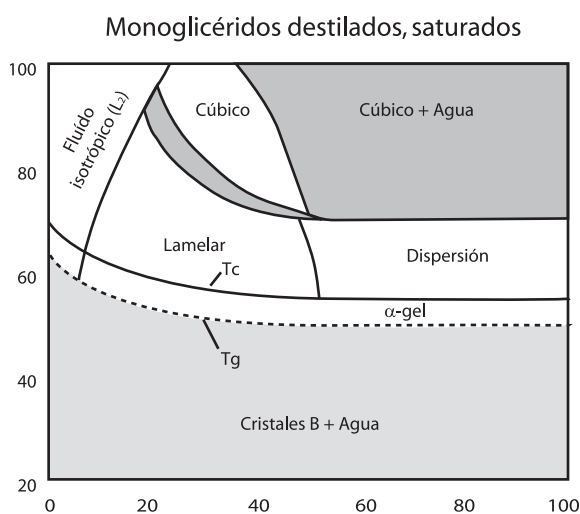
### Spreads cero grasa (tecnología lipogel)

Es la ambición de todos los tecnólogos de alimentos de reemplazar satisfactoriamente toda la grasa pero manteniendo las propiedades sensoriales de los alimentos de un modo aceptable. En el caso de los *spreads*, alimentos con alto contenido de grasa, esto representa un gran desafío técnico. Se han realizado una serie de experiencias que incluyen la gelificación con biopolímeros, el uso de microparticulado de proteínas, etc. Una de las mejores soluciones ha sido usar las propiedades mesofásicas de los monoglicéridos y otros emulsionantes en solución para diseñar estructuras bastante aceptables inclusive también desde el punto de vista de las propiedades sensoriales.

La figura 10 muestra un diagrama de fase de un sistema de un monoglicérido. Debido a la relativa sencillez de la química de este sistema, es sorprendente cuántas posibilidades microestructurales están presentes en las mesofases

FIGURA 10

Diagrama de fase mostrando las diversas posibilidades de las mesofases en los alimentos.



Sumariamente, los emulsionantes debido a sus propiedades anfífilas despliegan comportamientos de fase particular en solución en ausencia de grasa. Por ejemplo, bajo un controlado proceso de formulación, estructuras lamelares del monoglicérido pueden ser cristalizadas en estructuras agua-gel cristalino en α que

presentan texturas muy similares a lo untuoso, incluso para concentraciones bajas de emulsionante. Los valores típicos de emulsionante están entre 4-10% que, al ser procesados, pueden contener desde 96-90 % de agua respectivamente, con una reología plástica y untable. Esas fases lamelares de los cristales líquidos se llaman lipogeles. Se hace notar que pequeñas cantidades (5 %) de grasas pueden ser incorporadas.

Nutricionalmente, 1 gramo de grasa saturada es comparable con 20 gramos de lipogel de características untables y de baja carga nutricional. Esta relación estructura/valor nutricional no es posible con las grasas convencionales y con la tecnología que se dispone en la actualidad.

El principal desafío en el caso de la tecnología de los lipogeles es manipular el comportamiento de fase de los sistemas emulsionantes de modo de entregar la estructura cristalina más apropiada para una aplicación determinada, es decir optimizar las propiedades reológicas del lipogel. A menudo se utilizan co-emulsionantes (pH dependientes). De todos modos se sabe que la sal interfiere con la formación de mesofases. Se

usan por lo tanto *blends* de emulsionantes y al mismo tiempo procesos que generan las estructuras del lipogel con un amplio rango de aplicaciones, no solamente para usar en *spreads* cero grasa. Además, como los monoglicéridos tienen una base lipídica, podrán incorporar a los mismos componentes del *flavor* solubles en grasa y también los colorantes que usan normalmente las margarinas. Ya que los lipogeles contienen altos niveles de activadores superficiales, estarán aptos para productos como margarinas para horneado ya que los monoglicéridos ayudan al proceso de aireación durante la preparación de la masa madre.

Otra aplicación de los lipogeles está en la preparación de aderezos, mayonesas, helados, cremas batidas y postres helados, pero las propiedades sensoriales son a menudo distintas según sea la versión obtenida.

### Reforzamiento nutricional

En fin, se observa que hay cambios fundamentales en la actualidad en relación a productos más saludables, con más contenido vitamínico, con menos contenido graso, con colesterol reducido, etc. (Upritchard *et al.*, 2005).

### BIBLIOGRAFÍA

Besner H. y Kessler H. (1998), Interfacial interaction during the foaming of nonhomogenized cream, *Milchwiss.* 53, 682-686.

Boode K, Walstra P, De Groot-Mostert A. (1993), Parcial coalescence in o/w emulsiones. Influence of the properties of the fat, *Colloid Surface* 81, 139-151.

Bruhn C, Bruhn J. (1988), Observations on the whipping characteristics of cream, *J. Dairy Sci.* 71, 857-862.

Flack E. (1985), Foam stabilization of dairy whipping cream, *Dairy Ind. Intern.* 50, 35-37.

Giraud M., Menéndez A., Montesano J., Menéndez J. (2008), Emulsiones y tensiones superficial e interfacial, *Aceites y Grasas* 74, 90-95.

Giraud M. Menéndez J., Menéndez A., Ciaschini I., Nonzioli A., Curto C., (2009), Emulsiones alimenticias, Parte I-B: Crema de leche, manteca y helados. *Aceites y Grasas* 76, 422-425.

Giraud M., Vicente F., Scollo D., Menéndez J., Menéndez A., Ciaschini I. (2009), Emulsiones alimenticias, Parte I A, Leche y Productos lácteos, *Aceites y Grasas* 75, 272-277.

Giraud M., Pardo L., Scollo D., Menéndez J. (2010), Emulsiones alimenticias IV: Margarinas y chocolates, *Aceites y GRasas* 83, 102-109.

Hitchon B., Gunter W., Gentzis T., Bailey R., Tragardh G. (1999), Food emulsions using membrane emulsification: conditions for producing small droplets, *J. Food Eng.* 39, 59-64.

Leser M., Michel M. (1999), Aereated milk proteins emulsions, microestructural aspects, *Current Opinion en Colloid and Interfaces Sci.* 4, 239-244.

Mizukoshi M. (1977), Baking mechanism in cake production, *J. Food Eng.* 41, 97-100.

Needs C., Huitson A. (1991), The contribution of milk serum-proteins to the development of whipped cream structure, *Food Structures* 10, 353-360.

Nestel P., Cehun M., Pomeroy S., Abbey M, Weldon G. (2001), Cholesterol-lowering effects of plant sterol esters in margarine, butter and low-fat foods, *Eur. J. Clin. Med.* 55, 1084-1090.

Nisisako T., Okushima S., Torii T., (2005), Controlled formulation of monodisperse double emulsiones in a multiple phase microfluidic system, *Soft Matter* 1, 23-27.

Pelan B., Watts K., Campbell I., Lips A. (1997), The satbility of aereated milk proteins emulsions in the presence of small molecule surfactants, *J. Dairy Sci.* 80, 2631-2638.

Segall K., Goff H. (1999), Influence of adsorbed milk pro-

tein type and surface concentration on the quiescent and shear stability of butteroil emulsions, *Int. Dairy J.* 9, 683-691.

Stanley D., Goff H, Smith A. (1996), Texture-structure relationship in foamed dairy emulsiones, *Food Res. Inter.* 29, 1-13.

Tual A., Bourles E., Barey P., Houdoux A. (2006), Effect of surfactant sucrose ester on physical properties of dairy whipped emulsions in relation to those of o/w interfacial layers, *J. Colloid Interface Sci.* 295, 495-503.

Upritchard J., Zeelenberg M., Huizinga H., Verchuren P. (2005), Modern fat technology, *Proceed. Nutr. Soc.* 64, 379-386.

Van Aken G. (2001), Aeration of emulsiones by whipping, *Colloids and surfaces, a physicochemical and engineering aspects* 190, 333-354.

Wootton J., Howard N., Martin J., McOsker D., Holmes J. (1967), The role of emulsifiers in the incorporation of air into layer cake batter Systems, *J. Cereal Chem.* 44, 333-345.

Zhang Z., Goff H. (2005), On fat destabilization and composition of the air interface in ice cream containing saturated and unsaturated monoglyceride, *Int. Dairy J.* 15, 495-500.