



# Efecto de los ésteres de sacarosa en la cinética de cristalización y microestructura de mezclas grasas de bajo contenido de ácidos grasos trans formulados con aceite de girasol

Cerdeira, M.a, Puppo, M.C.a, Martini, S.b y Herrera, M.L.b  
 a-Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP)  
 b-Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires (UBA)

## Objetivo

El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de diferentes ésteres de sacarosa con valores extremos de HLB sobre la cinética de cristalización y microestructura de mezclas de aceite de girasol y grasa de leche.

## Introducción

El estudio de shortenings formulados con aceites vegetales mezclados con estearinas de alto punto de fusión ha comenzado a ser de gran importancia en los últimos tiempos dado que los mismos poseen características nutricionales más adecuadas de acuerdo a las tendencias actuales en nutrición. Estas mezclas poseen un bajo contenido de ácidos grasos trans y son ricos en ácidos grasos poli-insaturados. Roy y Bhattacharyya (1) simuló una grasa hidrogenada mezclando estearina de palma con aceites de girasol, soja y colza. Pal y col. (2) modificaron estearinas de manteca mezclándola con aceite de girasol y soja obteniendo un producto graso con propiedades reológicas y composición en ácidos grasos adecuadas para la formulación de una amplia gama de productos grasos.

Los emulsificantes son aditivos funcionales sin los cuales muchos productos alimenticios no podrían fabricarse. Los emulsificantes actúan en un sistema con múltiples fases principalmente de dos maneras: la primera función como agente emulsificante permitiendo que dos fases inmiscibles se combinen formando un sistema que puede permanecer casi homogéneo en el tiempo; la segunda función de este tipo de aditivos es modificar el comportamiento de la fase continua en un producto para brindar un beneficio específico. Por ejemplo, el uso de lecitinas en chocolate reduce la viscosidad del producto mejorando la manipulación y el procesamiento. Los ésteres de sacarosa pueden ser utilizados como emulsificantes debido a que no son tóxicos, no poseen sabor, son inodoros y se digieren en el estómago para dar sacarosa y ácidos grasos. Estos aditivos pueden ser utilizados también en la elaboración de productos farmacéuticos, cosméticos y otros productos donde se requiere el uso de un emulsificante con características no iónicas y biodegradable. Los ésteres de sacarosa son moléculas anfifílicas poseyendo tanto características hidrofílicas como lipofílicas. La naturaleza de esta propiedad se expresa generalmente con el balance hidrofílico/lipofílico (HLB) en una escala de 0 a 20 representando los números bajos afinidad por la fase lipídica (3).

Existen muy pocos trabajos acerca del efecto de los ésteres de sacarosa sobre procesos de cristalización y el desarrollo de diferentes formas polimórficas de las grasas en el seno de la solución (4-6). Recientemente, se investigaron los efectos de los ésteres de sacarosa sobre la cristalización de lípidos en emulsiones (7-9). Sin embargo, es muy interesante estudiar el efecto de los ésteres de sacarosa en sistemas grasos particularmente en relación con su uso en productos como chocolate y productos de confitería.

## Materiales y Métodos

Se formularon mezclas de aceite de girasol y grasa de leche en las proporciones: 0:100, 10:90, 20:80, 40:60 y 60:40. Se ensayaron los ésteres de sacarosa P-1670 (HLB=16), P-170 (HLB=1) y S-170 (HLB=1) al 0.1 y 0.5%. Los tiempos de inducción de nucleación se midieron con un turbidímetro de luz polarizada con un láser como fuente de luz. El contenido de grasa sólida (SFC) en el tiempo se midió por Resonancia Magnética Nuclear (RMN). La microestructura se estudió por microscopía de luz polarizada (PLM) y microscopía confocal de barrido con láser (CLSM).

## Resultados

En la Tabla 1 se detalla la composición en triglicéridos expresadas en número de carbonos del aceite de girasol y sus correspondientes mezclas y los puntos de fusión evaluados por el método Metler (MDP). El agregado de grasa de leche de alto punto de fusión (HMF) al aceite de girasol disminuyó el contenido de C18:1 cis (trioleína) y produjo un marcado aumento de C50.

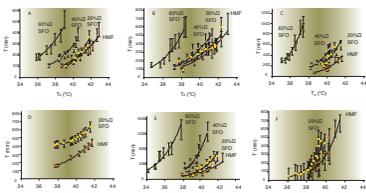
Tabla 1. Composición Química y Puntos de Fusión de las Muestras.

Número de Carbonos	Composición Química de las Muestras* (% PP)					
	SFO	HMF	10% SFO	20% SFO	40% SFO	60% SFO
C26	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.24
C28	0	0.3	0.3	0.2	0.1	0.98
C30	0	0.7	0.5	0.4	0.4	0.16
C32	0	1.5	1.2	1.1	0.7	0.46
C34	0	2.9	2.4	2.4	1.7	1.09
C36	3.2	3.8	5.0	4.5	3.4	2.10
C38	1.8	6.0	8.3	7.5	6.0	4.08
C40	0	4.7	5.6	4.5	2.6	2.08
C42	0	4.6	4.5	4.0	3.0	1.89
C44	0	4.8	3.8	4.7	3.9	2.35
C46	0	6.9	8.5	7.9	5.7	3.88
C48	0	18.9	12.3	11.8	8.3	6.07
C50	1.3	23.4	17.5	14.6	12.1	8.96
C52	15.1	15.9	13.3	14.1	13.8	13.95
C54 (18:0)	1.1	1.5	1.2	0.9	1.0	0.50
C54 (18:1cis)	76.0	1.4	8.8	16.8	35.1	50.19
C54 (18:1 other)	0	4.6	4.5	4.5	4.9	1.34
MDP (°C)	-	48.35	46.95	46.15	44.35	41.5

\* Las desviaciones estándar de todos los valores fueron < 1%.

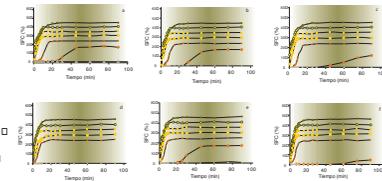
En la Figura 1 se muestran los tiempos de inducción de cristalización a distintas temperaturas para todas las muestras con y sin el agregado de emulsificantes. El agregado de grasa de leche al aceite de girasol produjo una reducción de los tiempos de inducción de nucleación a la misma temperatura de cristalización. El agregado de emulsificantes alargó los tiempos de inducción significativamente siendo el efecto mayor al aumentar la concentración. Las mezclas con 40 y 60% de aceite de girasol no cristalizaron después de por lo menos 7 hs. a temperatura de cristalización cuando los emulsificantes fueron agregados al 0.5%.

Figura 1: Tiempos de inducción de cristalización en función de la temperatura de cristalización de todas las muestras ensayadas: (A) sin ésteres de sacarosa, (B) con 0.1% de P-1670, (C) con 0.1% de P-170, (D) con 0.5% de P-170, (E) con 0.1% de S-170 y (F) con 0.5% de S-170. Los datos mostrados son el promedio de tres corridas. Las barras de error corresponden a las desviaciones estándar.



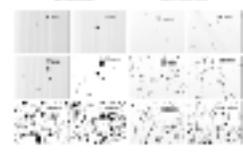
La Figura 2 muestra el contenido de sólidos (SFC) en el tiempo encontrado al seguir la cinética de cristalización por RMN. El agregado de emulsificantes lentificó la velocidad de cristalización y disminuyó el contenido de sólidos finales. A temperaturas elevadas una concentración de 0.5% fue tan eficiente para demorar la cristalización que no se detectaron contenidos de sólidos mayor al 1% en 90 min. Este efecto también fue muy importante en la mezcla con 40% de girasol y menos notorio para concentraciones menores de girasol.

Figura 2: Contenido de sólido expresado en porcentaje (SFC) en función del tiempo de cristalización de la muestra con 40% de aceite de girasol sin emulsificante (a) con el agregado de 0.1% de P-1670 (b), 0.1% de P-170 (c), 0.5% de P-170 (d), 0.1% de S-170 (e) y 0.5% de S-170 (f) cristalizadas a diferentes temperaturas de cristalización.



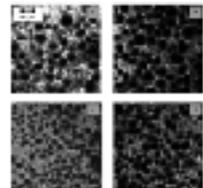
En la Figura 3 se muestran imágenes de cristales obtenidos en el tiempo al cristalizar isotérmicamente la mezcla con 20% de aceite de girasol a 38 °C sin emulsificante y con el agregado de 0.1% de P-170 (HLB=1). Cuando la muestra cristalizó sin emulsificante, la cristalización comenzó luego de un período de inducción de 2 min mientras que en la misma muestra con el agregado de emulsificante, la cristalización comenzó luego de 15 minutos a temperatura de cristalización. Los cristales resultaron más pequeños con el agregado de emulsificantes sin embargo la morfología encontrada fue la misma. Este comportamiento fue general para todas las muestras y todos los emulsificantes con bajo valores de HLB ensayados.

Figura 3: Imágenes en el tiempo de cristales obtenidos al cristalizar isotérmicamente a 38 °C la muestra de 20% SFO sin emulsificante y con el agregado de 0.1% P-170.



La Figura 4 muestra imágenes obtenidas por microscopía confocal de barrido con láser (CLSM). Las muestras fueron cristalizadas a 38 °C (cristales grandes, cristales primarios) y luego fueron almacenadas a 10 °C donde continuaron cristalizando durante 24 hs. (cristales pequeños). En las imágenes presentadas también se pueden observar zonas claras indicando la presencia de cierta cantidad de material lipídico que no ha cristalizado a 10 °C. Las características de los cristales formados a 38 °C no fueron modificadas con el almacenamiento a 10 °C. El agregado de los emulsificantes S-170 y P-170 disminuyó el tamaño de los cristales formados a 38 °C teniendo P-170 un efecto más marcado de acuerdo con su mayor eficiencia para demorar la cristalización. Sin embargo, la morfología cristalina no se modificó por el agregado de los ésteres de sacarosa.

Figura 4: Efecto del agregado de 0.1% de ésteres de sacarosa sobre la estructura cristalina (imágenes confocales) de una mezcla de 10% de aceite de girasol con grasa de leche de alto punto de fusión. Las muestras fueron cristalizadas a 38 °C a una velocidad de agitación de 100 rpm durante 90 min y luego fueron almacenadas a 10 °C durante 24 h. (a) sin emulsificantes, (b) con el agregado de 0.1% de P-1670, (c) con el agregado de 0.1% de P-170 y (d) con el agregado de 0.1% de S-170.



## Conclusiones

El agregado de ésteres de sacarosa modificó la cinética de cristalización alargando los tiempos de inducción de nucleación y disminuyendo la velocidad de cristalización. Este efecto sobre la cinética se manifestó en diferencias microestructurales. El agregado de ésteres de sacarosa con bajos HLB modificó el tamaño medio de cristal, la distribución de tamaños cristalinos y la estructura cristalina primaria y aun después de 24 hs a 10 °C las características de los cristales formados a 38 °C permanecieron constantes.

## Referencias

- Roy, S.; Bhattacharyya D.K. Comparative nutritional quality of palm stearin liquid oil blends and hydrogenated fat (vanaspathi). J. Am. Oil Chem. Soc. 1996, 73, 617-622.
- Pal, P.K.; Bhattacharyya D.K.; Ghosh S. Modifications of butter stearin by blending and interesterification for better utilization in edible fat products. J. Am. Oil Chem. Soc. 2001, 78, 31-36.
- Weyland, M. Emulsifiers in confectionery. In Food emulsifiers and their applications, Hasenhuettl G.L., Hartel R.W., Eds.; Chapman & Hall: New York, 1997; pp 235-254.
- Yuki, A.; Matsuda K.; Nishimura A. Effect of sucrose polyesters on crystallization behavior of vegetable shortening and margarine fat. Jpn. Oil Chem. Soc. 1990, 39, 236-244.
- Herrera, M.L.; Marquez Rocha, F.J. Effects of sucrose ester on the kinetics of polymorphic transition in hydrogenated sunflower oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 1996, 73, 321-326.
- Nasir, M.I. Effect of sucrose polyesters and sucrose polyester-lecithins on crystallization rate of vegetable ghee. In Crystallization and solidification properties of lipids. Widlak N., Hartel R.W., Nanne S., Eds.; AOCS Press: Champaign, 2001, pp 87-95.
- Awad, T.; Sato, K. Effects of hydrophobic emulsifier additives on crystallization behavior of palm mid fraction in oil-in-water emulsion. J. Am. Oil Chem. Soc. 2001, 78, 837-842.
- Katsuragi, T.; Kaneko, N.; Sato, K. Effects of addition of hydrophobic sucrose fatty acid oligoesters on crystallization rates of n-hexadecane in oil-in-water emulsions. Colloids and Surfaces B:Biointerfaces 2001, 20, 229-237.
- Awad, T.; Sato, K. Acceleration of crystallization of palm kernel oil in oil-in-water emulsion by hydrophobic emulsifier additives. Colloids and Surfaces B:Biointerfaces 2002, 25, 45-53.