



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

POSGRADO EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS

**INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE HIDROCOLOIDES SOBRE
LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE
EMULSIONES W/O: MARGARINAS DE PANIFICACIÓN**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS**

PRESENTA:

M.C. MARISOL CORDOVA BARRAGAN

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. ELENA DIBILDOX ALVARADO

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P.

ENERO DE 2021



Influencia de la adición de hidrocoloides sobre la estructura y propiedades fisicoquímicas de emulsiones W/O: margarinas de panificación por Marisol Córdova Barragán se distribuye bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Proyecto realizado en:

Laboratorio de Biopolímeros Alimentarios de la Facultad de Ciencias Químicas de la
Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Con financiamiento de:

Beca-Tesis del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)

387530

ÍNDICE GENERAL

	Página
Artículo Científico – Original Article	2
Resumen en extenso	3
Resumen gráfico	8
Referencias bibliográficas	9

Artículo Científico – Original Article



“Crystallization Enhancement by a High Behenic Acid Stabilizer in a Palm Oil-Based Model Fat Blend and its Corresponding Fat-Reduced Water-in-Oil Emulsion”.

Marisol Cordova-Barragan, Alejandro G. Marangoni, Fernanda Peyronel, Elena Dibildox-Alvarado

Publicado en: Journal of American Oil Chemists’ Society (JAOCS*)

DOI 10.1002/aocs.12461.

Recibido: 26 de julio de 2020

Revisado: 3 de noviembre de 2020

Aceptado: 10 de diciembre de 2020

Publicado: 7 de enero de 2021

*JAOCS Online ISSN: 1558-9331

RESUMEN EN EXTENSO

El aceite de palma es una fuente natural de grasas saturadas de origen vegetal, económico y de amplia disponibilidad, que se utiliza en muchas aplicaciones alimentarias (Henson, 2012). El aceite de palma y sus derivados (ej., estearina de palma, oleína de palma y aceite de palmiste) son componentes importantes y funcionales en la fabricación de grasas de panificación y emulsiones W/O tales como margarinas y productos untables (Henson, 2012).

Si bien es utilizado ampliamente en la industria alimentaria, el aceite de palma tiene algunas carencias tecnológicas como un lento comportamiento de cristalización en comparación con otras grasas naturales, conduciendo a un post-endurecimiento durante su almacenamiento, propiciando la formación de cristales granulares de entre 20 y 50 μm que pueden causar una sensación arenosa en la boca, fraccionamiento y sinéresis en el producto terminado (de Oliveira y col., 2015; Hishamuddin y col., 2011; Nor Aini y Miskandar, 2007; Garbolino y col., 2005; Zaliha y col., 2005; Zaliha y col., 2004; Timms, 1984). Algunas estrategias utilizadas para acelerar la cristalización del aceite de palma incluyen la adición de promotores de cristalización o estabilizantes, aceites vegetales totalmente hidrogenados o triacilglicéridos fraccionados, simples, saturados, de cadena larga y con altos puntos de fusión ($>40\text{ }^{\circ}\text{C}$) (de Oliveira y col., 2015; Ribeiro y col., 2014; Basso y col., 2010). Un estabilizante avanzado empleado en los últimos años y elaborado a partir de una mezcla de aceites totalmente hidrogenados de colza y soya, provee una grasa predominantemente compuesta de ácidos esteárico y behénico, en concentraciones de $\sim 50\%$ y $\sim 40\%$ y con longitudes de cadena de 18 y 22 átomos de carbono, respectivamente. Sin embargo, y a pesar de que los efectos del HBS sobre la cristalización directamente en el aceite de palma han sido estudiados anteriormente (Kim y Marangoni, 2017; Peyronel y col., 2016), no han sido reportados los efectos de este estabilizante en la cristalización de emulsiones agua en aceite (W/O), tales como margarinas y productos untables. Aunado a lo anterior y en décadas pasadas, los alimentos elaborados a partir de emulsiones W/O contenían tradicionalmente un 80% de grasa (NMX-F-165-S-1978); no obstante, los temas de salud asociados con dietas altas en calorías han propiciado que la industria alimentaria se enfoque en desarrollar

productos reducidos en grasa (Chung y col., 2013; Lee y col., 2013; Nehir El y Simsek, 2012; van Kleef y col., 2012). No obstante, una disminución en la cantidad de grasa de las emulsiones W/O compromete la estabilidad de dichas emulsiones, que llevaría una limitada aceptación en el mercado. Por lo anterior, es bien sabido que el uso de hidrocoloides, como la pectina y la goma xantana, dispersados en la fase acuosa, puede mejorar la estabilidad de emulsiones (Ozturk y McClements, 2016; Cui y Chang, 2014; Desplanques y col., 2012; Huang y col., 2001).

En esta investigación fue estudiado el efecto de la adición de un estabilizante alto en ácido behénico (HBS) en la cinética de cristalización y en la micro- y macroestructura de una fase oleosa a base de aceite de palma y su emulsión W/O reducida en grasa (W/O 65/35). Así también, fue estudiado el efecto de la adición de pectina de alto metoxilo y goma xantana en la fase acuosa de dicha emulsión y de la margarina con ella elaborada sobre sus propiedades fisicoquímicas. Lo anterior, con el fin de mejorar la estructura que se ha perdido al reducir un 15% el contenido de grasa total y entonces pueda ser utilizada como margarina de panificación sin comprometer sus atributos fisicoquímicos. De esta manera, un estabilizante alto en ácido behénico (HBS) en concentraciones de 0.3, 0.6 y 0.9% p/p fue añadido a la fase oleosa de una emulsión agua en aceite reducida en grasa (W/O 35/65) para su aplicación en margarinas de panificación, cuyo contenido tradicional de grasa es del 80%. Además, fue adicionado 0.2% p/p de pectina de alto metoxilo o goma xantana en la fase acuosa de la emulsión W/O. La cinética de cristalización, el comportamiento térmico, la microestructura, el contenido de sólidos grasos (SFC), la dureza, la tensión interfacial y la estabilidad térmica fueron evaluados y comparados con aquéllos obtenidos en una emulsión W/O tradicional con 80% de grasa.

El análisis de rayos X mostró la presencia de las formas polimórficas β y β' en las fases oleosas control y adicionada de 0.9% p/p de HBS, siendo el polimorfo β' el predominante en ambos sistemas, al presentar un pico de mayor intensidad.

La calorimetría diferencial de barrido mostró que la adición del estabilizante promueve la cristalización a temperaturas más altas que la emulsión control sin HBS adicionado. Así, la adición de 0.9% p/p de estabilizante comenzó la cristalización 2.5 °C antes que cuando no se adicionó HBS, reduciendo también el tiempo necesario para estructurar el

sistema. Este aumento en la temperatura de inicio de la cristalización, aunado al incremento en la temperatura del pico correspondiente a la cristalización de los triacilglicéridos de alto punto de fusión (HMT), fue atribuido a la co-cristalización entre el HBS y los HMT de la fase oleosa a base de aceite de palma; en donde el HBS actuó como semilla heterogénea para TAGs saturados tales como PPP y SSS, ambos presentes en la fase oleosa de la emulsión W/O en concentraciones de 7.9% y 0.5% p/p, respectivamente, cristalizando primero y sirviendo como una superficie sobre la que cristalizarían estos TAGs.

Los resultados de microscopía de luz polarizada mostraron que la co-cristalización de los triacilglicéridos de alto punto de fusión de la fase oleosa con el HBS disminuyó el tamaño de los cristales de grasa e incrementó la cantidad de cristales, otorgándole una mejor estructuración al sistema. Así, la cantidad de material cristalizado aumentó de 11.9% para la emulsión W/O control a 23.8% cuando se añadió 0.9% p/p de HBS ($P < 0.05$). Asimismo, la disminución en el tamaño de los cristales de 3.0 μm a 2.6 μm con 0.9% p/p de HBS ($P < 0.05$) puede ayudar a prevenir la migración del aceite y la sensación de textura arenosa en las grasas, así como también a mejorar la funcionalidad del producto final. La dimensión fractal de las emulsiones W/O aumentó desde 1.4 para la emulsión control hasta 1.6 para la emulsión adicionada con 0.9% p/p de HBS ($P < 0.05$); comportamiento indicativo de que los cristales de grasa llenan el espacio de una manera más homogénea y densa al aumentar la cantidad de HBS. Los experimentos de tensión interfacial corroboraron que el HBS actuó sobre la fase oleosa y no en la interfase de la emulsión.

Los beneficios observados en la microestructura de las emulsiones W/O adicionadas de HBS en su fase oleosa, se vieron representados en su macroestructura. Así, el SFC se vio incrementado desde 19.4% para la emulsión control hasta 23.8% para la emulsión con 0.9% p/p de HBS. Dicho aumento en el SFC es consecuencia de la co-cristalización del HBS con los HMT de la fase oleosa mencionada anteriormente.

De los resultados obtenidos utilizando 0.2% p/p de pectina de alto metoxilo o goma xantana en la fase acuosa de la emulsión, se observó un aumento significativo en el contenido de sólidos y en la dureza debido al aumento de la viscosidad proporcionado

por la adición de dichos hidrocoloides. Así, la emulsión W/O adicionada con pectina de alto metoxilo incrementó su contenido de sólidos en 2.0%, mientras que la emulsión con goma xantana incrementó este contenido de sólidos en 2.8%, ambas con respecto al control. De la misma manera, la dureza se vio incrementada de 16.7 N a 19.4 N y 20.5 N para las emulsiones adicionadas de pectina de alto metoxilo y goma xantana en su fase acuosa, respectivamente ($P < 0.05$). Para el caso de la tensión interfacial, el uso de pectina de alto metoxilo no generó ningún cambio en la tensión interfacial del sistema, mientras que la adición de goma xantana a la fase acuosa de la emulsión W/O incrementó significativamente la tensión interfacial de 2.1 a 6.2 dinas/cm ($P < 0.05$), sugiriendo la migración de parte de este hidrocoloide a la interfase de la emulsión W/O.

Las margarinas de panificación adicionadas con hidrocoloides en su fase acuosa mostraron un comportamiento similar al observado en sus respectivas emulsiones W/O, aunado a una mejor estabilidad térmica en el caso de la margarina elaborada con goma xantana, representada como una menor sinéresis a 40 °C, simulando condiciones extremas. Derivado de estos resultados, se recomienda, en futuras investigaciones, estudiar el efecto de la viscosidad y del tamaño de gota con diferentes concentraciones de pectina de alto metoxilo y goma xantana en la fase oleosa de las emulsiones W/O y de las margarinas de panificación, para aunar más sobre el comportamiento observado.

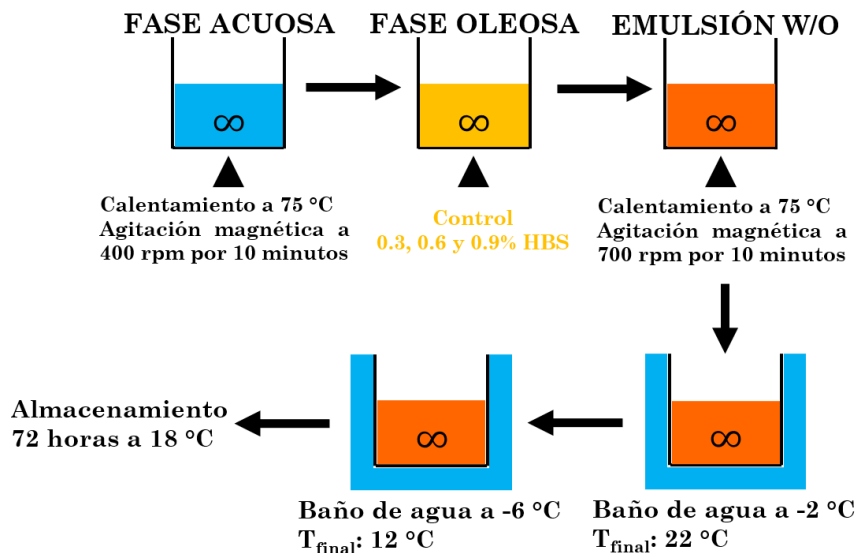
La presente investigación sugiere que el contenido de grasa total puede disminuirse de 80% a 65% en la emulsión W/O y en la margarina de panificación sin cambiar su funcionalidad añadiendo entre 0.3% p/p y 0.9% p/p de HBS en su fase oleosa o bien, 0.3% p/p de HBS en la fase oleosa en conjunto con 0.2% p/p de pectina de alto metoxilo o goma xantana en la fase acuosa. La emulsión W/O reducida en grasa adicionada con 0.3% p/p de HBS en la fase oleosa y con 0.2% p/p de goma xantana en la fase acuosa igualó el contenido de sólidos y mejoró la dureza en relación con la emulsión W/O tradicional con 80% de grasa. Concordantemente, la margarina de panificación adicionada con estos mismos componentes fue la mejor evaluada al obtener un incremento significativo en el contenido de sólidos y en la dureza, así como una mejor estabilidad térmica.

La presente investigación fortaleció la información referente al empleo de

estabilizantes o promotores de cristalización en grasas y proveyó información novel sobre el efecto de éstos en emulsiones W/O reducidas en grasa. Adicionalmente, generó información sobre el uso de agentes estabilizantes tanto en la fase oleosa (HBS) como en la fase acuosa (hidrocoloides) de emulsiones tales como margarinas de panificación, con el fin de mejorar sus propiedades fisicoquímicas; información anteriormente no reportada.

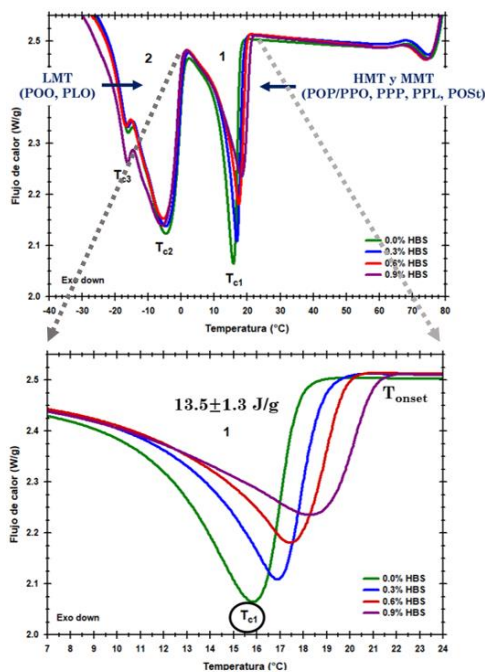
RESUMEN GRÁFICO

PREPARACIÓN DE LAS EMULSIONES W/O



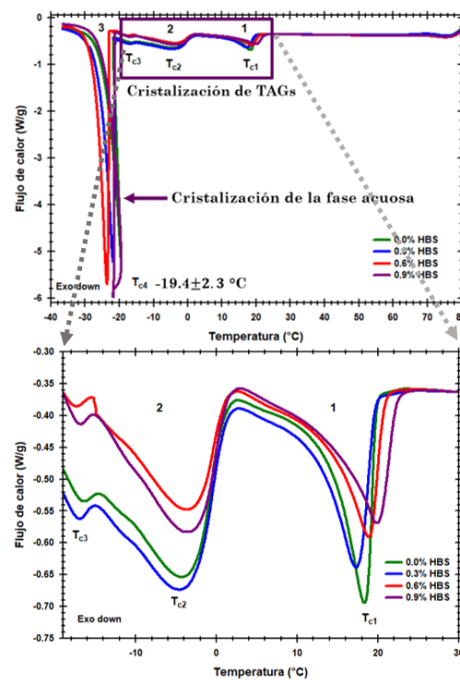
FASES OLEOSAS CON HBS

Perfil de cristalización por DSC



EMULSIONES W/O CON HBS

Perfil de cristalización por DSC



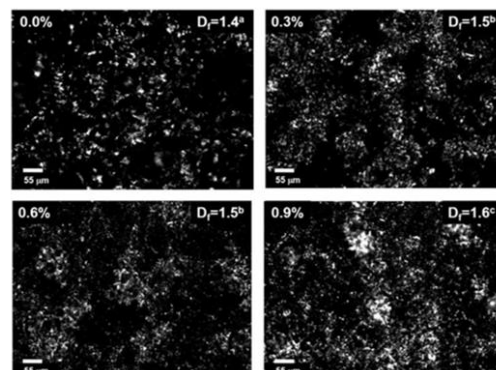
EMULSIONES W/O CON HBS

Contenido de sólidos grasos (SFC)

Emulsión W/O	SFC a 18 °C (%)
Control	19.4 ± 0.4 ^a
0.3% HBS	21.3 ± 0.4 ^b
0.6% HBS	22.4 ± 0.4 ^c
0.9% HBS	23.8 ± 0.2 ^d
Tradicional	22.0 ± 0.5 ^b

EMULSIONES W/O CON HBS

Microestructura por PLM



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Basso, R. C.; Ribeiro, A. P.; Masuchi, M. H.; Gioielli, L.A.; Gonçalves, L. A.; dos Santos, A.; Cardoso, L.; Grimaldi, R. (2010). Tripalmitin and monoacylglycerols as modifiers in the crystallisation of palm oil. *Food Chemistry*, 122:1185-1192.
- Chung, C.; Degner, B.; McClements, D. (2013). Designing reduced-fat food emulsions: Locust bean gum-fat droplet interactions. *Food Hydrocolloids*, 32:263-270.
- Cui, S.; Chang, Y. (2014). Emulsifying and structural properties of pectin enzymatically extracted from pumpkin. *Food Science and Technology*, 58:396-403.
- de Oliveira, G.; Ribeiro, A.; dos Santos, A.; Cardoso, L.; Kieckbusch, T. (2015). Hard fats as additives in palm oil and its relationships to crystallization process and polymorphism. *Food Science and Technology*, 63:1163-1170.
- de Oliveira, G.; Ribeiro, A. P.; Kieckbusch, T. G. (2015). Hard fats improve technological properties of palm oil for applications in fat-based products. *Food Science and Technology*, 63:1155-1162.
- Desplanques, S.; Renou, F.; Grisel, M.; Malhiac, C. (2012). Impact of chemical composition of xanthan and acacia gums on the emulsification and stability of oil-in-water emulsions. *Food Hydrocolloids*, 27:401-410.
- Garbolino, C.; Bartoccini, M.; Flöter, E. (2005). The influence of emulsifiers on the crystallisation behaviour of a palm oil-based blend. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107:616-626.
- Henson, I. E. (2012) A brief story of the oil palm. In O. M. Lai, C. P. Tan, & C. Akoh (Eds.), *Palm oil, production, processing, characterization and uses*. Urbana, IL: AOCS Press.
- Hishamuddin, E.; Stapley, A. G. F.; Nagy Z. K. (2011). Application of laser blackscattering for monitoring palm oil crystallisation from melt. *Journal of Crystal Growth*, 335:172-180.
- Huang, X.; Kakuda, Y.; Cui, W. (2001). Hydrocolloids in emulsions: particle size distribution and interfacial activity. *Food Hydrocolloids*, 15:533-542.
- Kim, G. Y.; Marangoni, A. G. (2017). Engineering the nucleation of edible fats using a high behenic stabilizer. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 119:1-13.
- Lee, I.; Lee, S.; Lee, N.; Ko, S. (2013). Reduced fat mayonnaise formulated with gelatinized rice starch and xanthan gum. *Cereal Chemistry*, 90:29-34.

- Nehir El, S.; Simsek, S. (2012). Food technology applications for optimal nutrition: an overview of opportunities for the food industry. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 11:2-12.
- NMX-165-S-1978. Margarina y oleomargarina para uso industrial comestible.
- Nor Aini, I.; Miskandar, M. S. (2007). Utilization of palm oil and palm products in shortenings and margarines. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109:422-432.
- Ozturk, B.; McClements, D. J. (2016). Progress in natural emulsifiers for utilization in food emulsions. *Current Opinion in Food Science*, 7:1-6.
- Peyronel, F.; Campos, R.; Marangoni, A. G. (2016). Prevention of oil migration in palm mid fraction and palm olein using a stabilizer rich in behenic acid. *Food Research International*, 88:52-60.
- Ribeiro, A. P.; Masuchi, M. H.; Miyasaki, E. K.; Domingues, M. A.; Stroppa, V. L.; de Oliveira, G.; Kieckbusch, T. G. (2014). Crystallization modifiers in lipid systems. *Journal of Food Science*, 52:3925-3946.
- Timms, R. E. (1984). Phase behaviour of fats and their mixtures. *Progress in Lipid Research*, 23:1-38.
- van Kleef, E.; van Trijp, J.; van den Borne, J.; Zondervan, C. (2012). Successful development of satiety enhancing food products. Towards a multidisciplinary agenda of research challenges. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 52:611-628.
- Zaliha, O.; Chong, C. L., Cheow, C. S.; Norizzah, A. R.; Kellens, M. J. (2004). Crystallisation properties of palm by dry fractionation. *Food Chemistry*, 86:245-250.
- Zaliha, O.; Chong, C. L., Cheow, C. S., Norizzah, A. R. (2005). Crystallisation and rheological properties of hydrogenated palm oil and palm oil blends in relation to crystal networking. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107:634-640.