

10
2ij

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN



FUNCIONES DE LOS EMULSIFICANTES EN PRODUCTOS ALIMENTICIOS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO
P R E S E N T A
SANTOS ALEJANDRO CHAVEZ CASILLAS



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E G E N E R A L

| | Página |
|--|--------|
| INDICE DE CUADROS | |
| INDICE DE FIGURAS | |
| OJETIVO Y JUSTIFICACION | 1 |
| 1. INTRODUCCION | 2 |
| 2. TIPOS DE EMULSIFICANTES | 4 |
| 2.1 Concepto de alimento, aditivo y emulsificante | 4 |
| 2.2 Definición de emulsificante de acuerdo a la regulación de la FDA | 5 |
| 2.3 Clasificaciones más difundidas | 13 |
| 2.3.1 Por su carga | 13 |
| 2.3.2 Por su solubilidad | 17 |
| 2.3.3 Por su grupo químico | 20 |
| 2.3.3.1 Definición química | |
| 2.3.3.2 Emulsificantes primarios y secundarios | |
| 2.3.3.3 Tabulación | |
| 3. PROPIEDADES FISICOQUIMICAS Y FUNCIONALES | 38 |
| 3.1 Propiedades fisicoquímicas | 38 |
| 3.2 Propiedades funcionales | 43 |
| 3.2.1 Emulsificación | 44 |
| 3.2.1.1 Formación de una emulsión | |
| 3.2.1.2 Sistema HLB | |
| 3.2.2 Formación de complejos con almidón | 54 |
| 3.2.3 Interacción con proteínas | 57 |
| 3.2.4 Modificación de la cristalización de las grasas | 62 |

| | Página |
|---|---------------|
| 4. EMULSIFICANTES UTILIZADOS EN SISTEMAS ALIMENTICIOS | 66 |
| 4.1 Mono y diglicéridos | 66 |
| 4.2 Esteres de Poliglicerol | 67 |
| 4.3 Mono y diglicéridos etoxilados | 69 |
| 4.4 Mono y diglicéridos de Acido Diacetil Tartárico | 70 |
| 4.5 Polisorbato | 71 |
| 4.6 Monoestearato de Sorbitan | 72 |
| 4.7 Estearoil Lactilato de Sodio | 73 |
| 5. APENDICES | |
| A1 Método HLB | 75 |
| A2 Marcas comerciales | 86 |
| A3 Formulaciones | 87 |
| A4 Guías de uso y aplicación | 89 |
| 6. BIBLIOGRAFIA | 95 |

INDICE DE CUADROS

| Cuadro Núm. | T í t u l o | Página |
|-------------|---|--------|
| 1 | Emulsificantes de origen natural | 6 |
| 2 | Emulsificantes sintéticos | 8 |
| 3 | Regulación del uso de emulsificantes | 10 |
| 4 | Emulsificantes regulados por la FDA | 11 |
| 5 | Dosis diaria aceptable para emulsificantes | 12 |
| 6 | Clasificación de emulsificantes por su carga | 16 |
| 7 | Clasificación de emulsificantes por su solubilidad | 19 |
| 8 | Clasificación de emulsificantes por su grupo químico | 37 |
| 9 | Valores de tensión superficial de varios productos | 46 |
| 10 | Valores HLB de diversos emulsificantes | 53 |
| 11 | Índice de complejación de almidón | 56 |
| 12 | Emulsificantes capaces de formar estructuras lamelares a 25°C | 61 |
| 13 | Productos alimenticios en que son usados los emulsificantes | 74 |
| 14 | Guías de uso y aplicación de emulsificantes en la industria alimentaria | 87 |

INDICE DE FIGURAS

| Figura Núm. | T í t u l o | Página |
|-------------|--|--------|
| 1 | Emulsificante aniónico | 13 |
| 2 | Emulsificante catiónico | 14 |
| 3 | Emulsificantes iónicos usados en alimentos | 15 |
| 4 | Solubilidad de emulsificantes | 18 |
| 5 | Grupo ácido y grupo éster | 20 |
| 6 | Bases usadas para sintetizar ésteres | 20 |
| 7 | Reacción general de síntesis de ésteres | 21 |
| 8 | Reacción con álcalis | 22 |
| 9 | Oxido de etileno | 22 |
| 10 | Reacciones del óxido de etileno | 23 |
| 11 | Polimerización de óxido de etileno | 23 |
| 12 | Formación de ésteres etoxilados | 24 |
| 13 | Alcoholes polihidroxílicos | 24 |
| 14 | Formación de éster de glicerilo | 25 |
| 15 | Compuestos presentes en un monoglicérido comercial | 26 |
| 16 | Formación del sorbitán | 27 |
| 17 | Formación de monoestearato de sorbitán | 27 |
| 18 | Ester de sorbitán | 28 |
| 19 | Formación de éster de propilenglicol | 28 |
| 20 | Dextrosa y Sorbitol | 29 |
| 21 | Formación de éster de sacarosa | 29 |
| 22 | Esterificación de un ácido por otro ácido | 30 |
| 23 | Formación del ácido estearil lactílico | 30 |
| 24 | Polímero de glicerina | 32 |
| 25 | Formación del éster de poliglicerol | 32 |
| 26 | Diestearato de diglicerol | 33 |
| 27 | Segunda esterificación | 33 |
| 28 | Lecitina | 34 |

| | Página | |
|----|---|----|
| 29 | Equilibrio en la síntesis de monoglicérido | 35 |
| 30 | Estado físico de los estimulantes | 41 |
| 31 | Inicio de la reacción entre glicerina y ácido esteárico | 41 |
| 32 | Diagrama de la esterificación | 42 |
| 33 | Líquidos inmiscibles | 44 |
| 34 | Balance de fuerzas en una molécula dentro del seno de la solución | 45 |
| 35 | Inestabilidad de las moléculas de la superficie | 45 |
| 36 | Emulsión o/w (5% aceite - 95% agua) | 47 |
| 37 | Emulsión o/w (50% aceite - 50% agua) | 47 |
| 38 | Emulsión w/o (60% aceite - 40% agua) | 47 |
| 39 | Orientación hacia la superficie de un emulsificante | 47 |
| 40 | Diagrama de monoestearato de glicerilo | 48 |
| 41 | Orientación del tensoactivo | 49 |
| 42 | Formación de monocapa | 49 |
| 43 | Migración del emulsificante al seno del líquido | 49 |
| 44 | Micelas | 49 |
| 45 | Concentración crítica micelar (CMC) | 51 |
| 46 | Formación de complejos con el almidón | 55 |
| 47 | Interacción con el glúten | 58 |
| 48 | Formación de estructuras lamelares | 59 |
| 49 | Triglicérido | 63 |
| 50 | Tipos de triglicéridos | 63 |

OBJETIVO

Reunir y organizar información actualizada sobre emulsificantes para alimentos, con el fin de ofrecer una fuente condensada y confiable a los industriales, investigadores y estudiantes - que requieran profundizar en dicho conocimiento.

JUSTIFICACION

Los emulsificantes son un grupo de compuestos indispensables para elaborar diversos alimentos. En los últimos años han tenido un uso considerable y a medida que se los estudia continúa creciendo su demanda en la industria alimenticia mundial. El campo de investigación de estos ingredientes es muy fértil debido a que todavía se desconocen muchos mecanismos de su comportamiento en presencia de otras biomoléculas. Esta área de estudio de vanguardia en las principales universidades del mundo, cuenta en nuestro país con apenas unos cuantos grupos trabajando con el fin de elucidar qué tipos de emulsificantes consume la industria nacional, su calidad, legislación, los posibles nuevos desarrollos, etc.

El presente trabajo pretende aportar un apoyo al desarrollo tecnológico de los emulsificantes en México.

1. INTRODUCCION

Los emulsificantes se encuentran en la mayoría de los alimentos procesados o naturales que conocemos en cantidades que generalmente son menores a uno por ciento, cumpliendo un papel indispensable para el mantenimiento de las características físicas. Por ejemplo, los encontramos evitando la separación de la grasa de la leche y la ruptura de la mantequilla en sus partes, facilitando la absorción de humedad a través de la cáscara cerosa de diversos frutos; en forma similar la absorción de grasa en el tracto intestinal se realiza con la ayuda de pequeñas cantidades de emulsificantes contenidos en los jugos biliares.

Desde el siglo pasado se identificó la importancia de estos compuestos pero fue hasta 1853 que se logró obtener un emulsificante por medio de síntesis química. A partir de 1921 se comenzó el uso de emulsificantes a nivel industrial, aunque realmente fue en los años 40's que se aprovecharon a gran escala. La razón de usarlos en productos industrializados es la misma que en el caso de productos naturales: conformar y mantener las características físicas de los alimentos. En el caso de las margarinas, cremas y otras emulsiones alimenticias el emulsificante mantiene unidos a los componentes; en productos horneados como pan y galletas, facilita el procesamiento y preserva la frescura de los productos terminados.

En la actualidad, el crecimiento de la industria de alimentos ha ocasionado una intensa demanda de emulsificantes a escala mundial, debido en parte a la automatización y simplifica--

ción de los procesos que constantemente están en busca de reducir los tiempos y energía requeridos para la fabricación de productos, pero también al desarrollo de nuevos productos con necesidades de vida de anaquel o propiedades fisicoquímicas muy específicas, por mencionar algunos casos.

Hoy en día se elaboran varios tipos de emulsificantes y su consumo a nivel mundial es en miles de toneladas anuales.

Este crecimiento de la demanda de emulsificantes ha hecho necesario desarrollar estándares que garanticen la seguridad a los consumidores y, en forma indirecta aseguren el crecimiento de la industria de emulsificantes pues, cada nuevo emulsificante debe ser sometido a pruebas muy intensas para determinar su viabilidad de ser usado en productos destinados al consumo humano y sólo una vez aprobado puede ser comercializado con entera confianza para el fabricante, el usuario y el consumidor final.

Se prevee en el futuro que los emulsificantes participarán en áreas que convencionalmente eran reservadas a otros aditivos como las gomas y los fosfatos, pues conforme más se investigan aquellos productos se identifican nuevas propiedades o nuevas posibilidades de uso. También es importante resaltar que muchas de las características que aportan los emulsificantes a los alimentos, conducen a mejorar las propiedades organolépticas y a reducir el costo de manufactura, por lo que también es de esperar que el mercado de los emulsificantes continúe su tendencia de crecimiento en los próximos años.

2. TIPOS DE EMULSIFICANTES

2.1 Concepto de alimento, aditivo y emulsificante

1) Definición de alimento

La definición clásica de alimento es: "Un alimento es todo aquel material nutritivo absorbido e ingerido en el cuerpo de un organismo, que genera la energía necesaria para el crecimiento, desarrollo de las actividades y reparación de tejidos encargados de realizar los procesos vitales". Esta definición si bien continúa siendo válida es limitada pues existen diversas sustancias que sin ser nutritivas son indudablemente muy parecidas a los alimentos: el chicle, bebidas no nutritivas. En 1966 se formó una comisión* para estudiar el término alimento y a raíz de esta reunión se definió: "Los alimentos pueden ser cualquier sustancia, que sea ingerida en estado fresco, semiprocada o procesada, con el fin de ser aprovechada por el género humano, incluyendo: bebidas, goma de mascar y cualquier otro producto que haya sido utilizado para el procesamiento del alimento"(18)

2) Definición de aditivo

Un aditivo alimentario es una sustancia o mezcla de sustancias, diferentes al producto alimenticio básico, las cuales son adicionadas al alimento como resultado de cualquier necesidad de producción, procesamiento, almacenamiento o empaclado. La definición no se refiere a contaminantes.

Los aditivos han sido usados desde hace mucho tiempo aunque en forma incidental -por ejemplo los productos generados du-

rante el calentamiento de carnes sobre brasas-. La sal y las especias fueron utilizados por todas las civilizaciones antiguas - probablemente desde la prehistoria. (20)

3) Definición de emulsificante

Los emulsificantes son un grupo de aditivos orgánicos de origen natural o sintético utilizado en los alimentos. La característica peculiar de este grupo de producto es que su molécula exhibe una doble solubilidad, una parte es soluble en sustancias polares y la otra en sustancias no polares. Debido a esta característica los emulsificantes son capaces de mantener unidos a dos o más compuestos inmiscibles. (por ejemplo: agua y aceite; - aire y agua; etc) (20)

2.2 Regulación de la Food and Drug Administration (FDA) *

Los emulsificantes usados en alimentos son evaluados minuciosamente a fin de definir en qué cantidades y tipos de productos pueden ser utilizados (cuadro 5).

Naturales

Los emulsificantes presentes en los alimentos en forma natural son las sales biliares que se generan en la digestión, los fosfolípidos, lecitina e inositol fosfato presentes en el huevo y en la soya. El colesterol y saponinas presentes en la carne y varios tipos de monoglicéridos procedentes de las grasas y los -

* FAO/WHO Codex Alimentarius

CUADRO 1
EMULSIFICANTES DE ORIGEN NATURAL

| | |
|------------|---|
| IONICOS | Sales biliares Lecitina Fosfato de inositol |
| NO IONICOS | Colesterol Saponinas Monoglicéridos |

sintetizados por los humanos durante el metabolismo de lípidos. (cuadro 1).

Sintéticos

Los emulsificantes sintéticos, hechos por el hombre, aprobados para usarse en alimentos incluyen los emulsificantes iónicos: Acil lactilatos, jabones y dioctilsulfosuccinato y los no iónicos: Monoesteres de propilenglicol, monoglicéridos, ésteres de sacarosa, ésteres de propilenglicol, ésteres de sorbitan, ésteres etoxilados y otros derivados de monoglicéridos. Además de éstos hay algunos otros pero muy poco usados (cuadro 2) (14, 18, 20)

La FDA incluye en su clasificación "GRAS" (generally recognized as safe) a los aditivos que pueden usarse en cualquier alimento en el cual sus estándares de identidad permitan el uso de dicho aditivo. En esta clasificación gras se encuentran los mono y diglicéridos y su derivado diacetil tartárico y la lecitina. (11)

La siguiente clasificación de la FDA es la de aquellos - productos aprobados con la condición de que sean usados con buenas prácticas de manejo (Good Manufacturing Practices); esto es - que pueden ser utilizados sólo en niveles requeridos para lograr el efecto deseado. Estos incluyen, los glicerolacto ésteres de ácido graso, monoglicéridos acetilados, lecitina hidroxilada, ésteres de propilenglicol mezclados, ésteres de propilenglicol -

* La FDA es el organismo que legisla y controla los alimentos y fármacos comercializados en los Estados Unidos. Debido a que la información que genera sirve como apoyo a otras instituciones a nivel mundial (incluyendo a la Secretaría de Salud) nos referiremos a la FDA como fuente directa.

CUADRO 2

EMULSIFICANTES SINTETICOS

| | |
|------------|--|
| IONICOS | Acil Lactilatos Jabones Dioctil Sulfosuccionato de sodio |
| NO IONICOS | Monoestearato de propilen glicol Mono y di gliceridos Esteres de sacarosa Esteres de sorbitan Esteres de poligricerol Esteres etoxilados Esteres complejos |

mezclados, ésteres de poliglicerol, monoglicéridos lactilados. (11)

Finalmente hay otra clasificación que es conocida como la de aditivos alimentarios regulados. Cada uno de estos emulsificantes ha sido aprobado para usarse en alimentos determinados y a cierto nivel. Dichos productos no pueden ser utilizados en aplicaciones que salgan de la regulación específica. Dentro de esta lista están los polisorbatos, lauril sulfato de sodio, monoestearato de sorbitan, monoglicéridos de ácido cítrico, estearoil 2 lactilato de calcio, dioctil sulfosuccinato de sodio, estearoil lactilato de sodio y los mono y diglicéridos etoxilados. (cuadro 3, 4) (11).

CUADRO 3

REGULACION DE USO DE EMULSIFICANTES EN ALIMENTOS (FDA*)

| Producto | Limitación | Referencia CFR 21** |
|--|------------|------------------------|
| Estearoil lactilato de sodio o calcio | 0.5% máx. | 172.844 172.846 |
| Esteres del ácido diacetil tartárico | Sin límite | 182.4101 |
| Mono y diglicéridos | Sin límite | 182.4505 |
| Monoglicéridos succinilados | 0.5% máx. | 172.830 |
| Polisorbato 60 | 0.5% máx. | 172.836 |
| Monoglicéridos etoxilados | 0.5% | 172.834 |

*FDA - Food & Durg Administration

**CFR 21 - Codex of food regulations Vol. 21

CUADRO 4
EMULSIFICANTES PARA ALIMENTOS
(REGULADOS) *

Polisorbato 65
Polisorbato 80
Lauril Sulfato de Sodio
Polisorbato 60
Estearil Fumarato de Sodio
Estearil Lactilato de Sodio y Calcio
Monoglicéridos etoxilados, citrados
o succilnados

*FDA - CFR 21 Codex of Food Regulation Vol. 21.

CUADRO 5
DOSIS DIARIA ACEPTABLE (ADI) PARA EMULSIFICANTES
(CONSUMO DIARIO) *

| E m u l s i f i c a n t e | ADI (mg/kg peso en un hombre) |
|---|-------------------------------|
| Mono y diglicéridos | no hay límite |
| Esteres de ácido diacetil tartárico de glicerol | 0 - 50 |
| Estearoil lactilato de sodio y calcio | 0 - 20 |
| Esteres de ácido graso y propilen glicol | 0 - 25 |
| Esteres de ácido graso y poliglicerol | 0 - 25 |
| Esteres de Sorbitan | 0 - 25 |
| Esteres de Sacarosa | 0 - 25 |
| Esteres de Sorbitan etoxilados a 20 moles | 0 - 25 |
| Lecitina | no hay límite |

*Extracto del reporte 17° y 18° del encuentro FAO/WHO.

2.3 Clasificaciones más difundidas

Existen diversos criterios por medio de los cuales puede clasificarse un emulsificante (14); sin embargo las clasificaciones más importantes son:

- 1) Por su carga
- 2) Por su solubilidad
- 3) Por su grupo químico

2.3.1 Clasificación por su carga (14) (cuadro 6)

De acuerdo a su estructura y comportamiento los emulsificantes pueden clasificarse en:

- 1) Iónicos
- 2) No Iónicos

1) Emulsificantes iónicos

Estos productos a su vez son divididos en aniónicos y catiónicos, dependiendo de la naturaleza iónica de la parte activa de la molécula del emulsificante.

En un emulsificante aniónico la parte activa tendrá carga negativa al dispersarlo. (fig. 1)

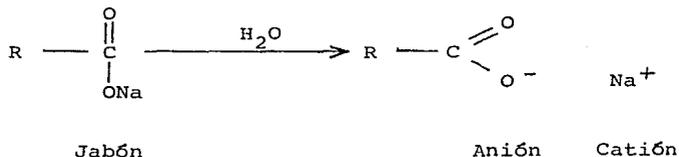


Fig. 1
Emulsificante Aniónico

Si por el contrario es clasificado como catiónico la parte activa de la molécula será positiva. (fig. 2)

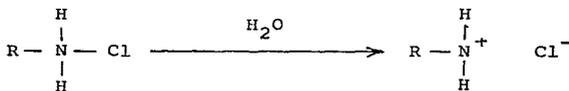


Fig. 2
Emulsificante Catiónico

Los emulsificantes iónicos no son muy comunes en los sistemas alimenticios y podemos decir que los únicos productos difundidos ampliamente son: La lecitina, las sales de ácido graso y las sales de algunos emulsificantes no iónicos. (fig.3)

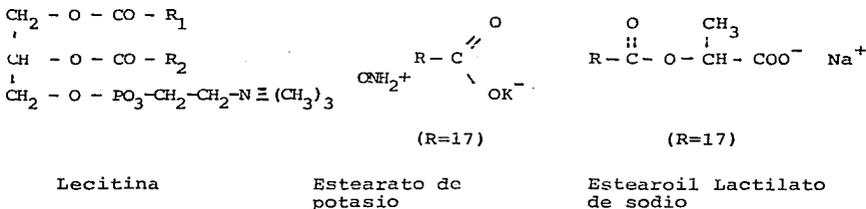


Fig. 3
Emulsificantes iónicos utilizados en alimentos

2) Emulsificantes no iónicos

Los compuestos de este grupo son completamente covalentes y no muestran tendencia a la ionización. Presentan un comporta-

miento muy estable a diferentes pH y las variaciones en el conte
nido de electrolitos no les afectan.

Este tipo de productos ocupan un lugar muy importante en la industria de alimentos. Los principales emulsificantes no - iónicos son los derivados de glicerina, sorbitol, ácidos orgánicos y algunos azúcares. Todos estos compuestos serán revisados detenidamente en la sección 2.3.3. (29, 30)

CUADRO 6
CLASIFICACION DE EMULSIFICANTES POR SU CARGA

| | | |
|------------|------------|---|
| IONICOS | Catiónicos | No se usan en alimentos |
| | Aniónicos | fosfolípidos (lecitina) jabones sales de ésteres |
| NO IONICOS | | Esteres de: Glicerilo Sorbitan Azúcares Sorbitan etoxilados |

2.3.2. Clasificación por su solubilidad (cuadro 7)

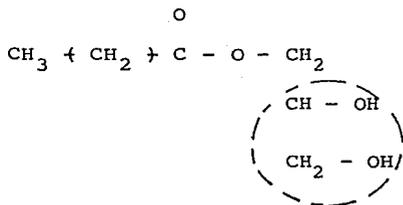
Los emulsificantes pueden ser dispersados en agua debido a que una parte de su molécula está constituida por un grupo polar; el grupo OH, por ejemplo; pero también es posible dispersarlos en aceite, debido a que la parte covalente de la molécula es un grupo no polar; el grupo $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$, por ejemplo.

Este doble comportamiento es la característica distintiva más importante de este grupo de compuestos, y también es uno de los campos en los que se ha realizado más investigación. (29)

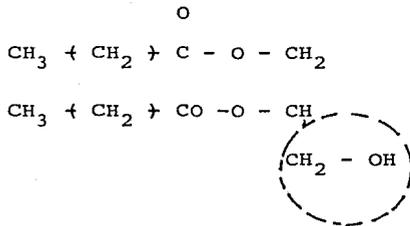
La magnitud en la que un emulsificante es más o menos dispersable en agua o en aceite puede ser conocida y está relacionada con el tipo de grupos constituyentes, su tamaño, su afinidad al aceite v/o agua.

A los compuestos con mayor afinidad por el agua que por el aceite se les denomina: Hidrofilicos; y a los más afines al aceite que al agua se les denomina Lipofilicos. (10)

La medida en que un emulsificante es más hidrofílico o lipofílico también es susceptible de ser conocida por medio del método HLB, balance hidrofílico-lipofílico; el cual nos dá la proporción de tendencia hidro y lipofílica existente dentro de un emulsificante. El valor del HLB se reporta en una escala de cero a veinte, en donde cero representa un producto 100% soluble en aceite (es decir el mismo) y 20 un producto 100% soluble en agua, pasando por el valor de 10, que representa un emulsificante cuya molécula es 50% afín al agua y 10% al aceite. (10)



Emulsificante 1
(hidrofilico)



Emulsificante 2
(lipofilico)

Fig. 4

**Solubilidad de un emulsificante en
base al tamaño de su molécula**

CUADRO 7

CLASIFICACION DE EMULSIFICANTES POR SU SOLUBILIDAD (*)

| T i p o | Valor HLE | Ej.: Emulsificante |
|--------------|-----------|---|
| Lipofílicos | 1.8 | Trioleato de Sorbi <u>tan</u> |
| | 4.3 | Monocleato de Sorbitan |
| | 4.7 | Monoestearato de Sorbitan |
| | 10.0 | Monocleato de Sorbi <u>tan</u> (4) POE* |
| Hidrofílicos | 11.0 | Trioleato de Sorbi <u>tan</u> (20) POE |
| | 14.9 | Monoestearato de Sorbitan (20) POE |
| | 15.0 | Monocleato de Sorbi <u>tan</u> (20) POE |

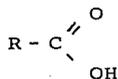
* adaptado de (10)

2.3.3 Clasificación por su grupo químico (cuadro 8)

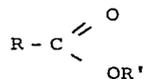
2.3.3.1 Definición química

Desde un punto de vista químico un emulsificante es un éster.

Los ésteres son considerados derivados funcionales de los ácidos carboxílicos en los que el grupo oxhidrilo (-OH) ha sido substituído por un radical (-OR')



Grupo Acido

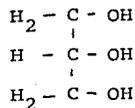


Grupo Ester

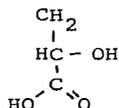
Fig. 5

Grupo Acido y Grupo Ester

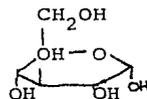
En el caso de los emulsificantes usados en alimentos el grupo ácido generalmente proviene de un ácido carboxílico de 12-18 carbonos y el radical -OH es aportado por un alcohol polihidroxílico, un ácido orgánico o un azúcar, aunque pueden usarse en otro tipo de bases. (fig. 6) (29)



Glicerol



Acido láctico



Glucosa

Fig. 6

Bases usadas para sintetizar ésteres

Con el objeto de identificar los principales grupos de emulsificantes haremos una distinción entre los que son obtenidos por la reacción de un ácido graso y una base para obtener el éster y aquéllos que toman como punto de partida el éster ya formado para hacer algunas modificaciones. A los primeros les llamaremos emulsificantes primarios y a los otros emulsificantes secundarios. (5)

2.3.3.2 Emulsificantes primarios

Los principales compuestos de este grupo son los obtenidos de la reacción de un ácido graso con alguno de los siguientes productos que actúan como bases donadoras de radicales $-OH$: (fig. 7)

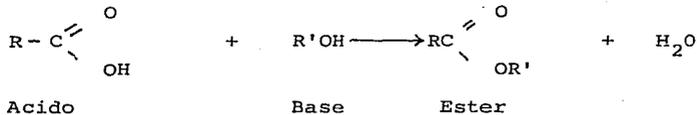


Fig. 7
Reacción General

- a) Alcalis
- b) Oxido de etileno
- c) Alcoholes polihidroxílicos
- d) Azúcares
- e) Acidos orgánicos

a) **Alcalis**

La reacción de formación de emulsificantes a partir de alcalis ha sido realizada desde tiempos remotos. En particular se sabe que los romanos neutralizaban la grasa obtenida de los animales con las cenizas de madera calcinada, obteniendo un producto como "sapo" y en la actualidad denominado jabón. (35 (fig. 8)

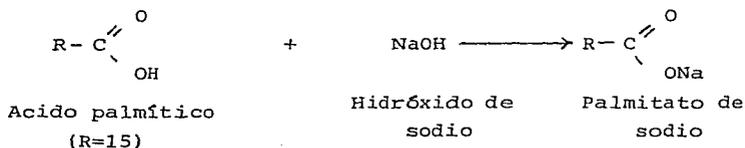


Fig. 8

Reacción con Alcalis

b) **Etoxilación (35)**

El óxido de etileno es un epóxido formado por un anillo - de 3 átomos. (fig. 9)

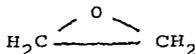
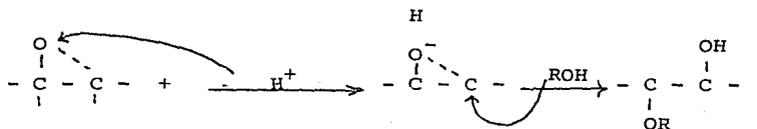


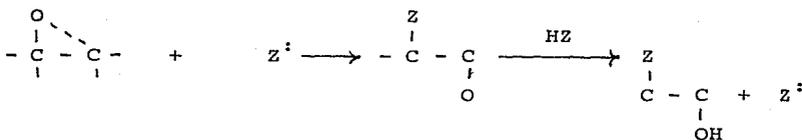
Fig. 9

Oxido de Etileno

Este compuesto es altamente reactivo debido a la apertura de un anillo que se encuentra sujeto a una gran tensión. Esta - apertura puede ser catalizada por ácidos o por bases. (fig. 10(a), 10 (b).



a) Reacción con Acidos



b) Reacción con Bases

Fig. 10

Reacciones del Oxido de Etileno

Una reacción importante de este compuesto es la que realiza entre sí, formando cadenas de 2 o más moléculas de óxido de etileno: (fig. 11)

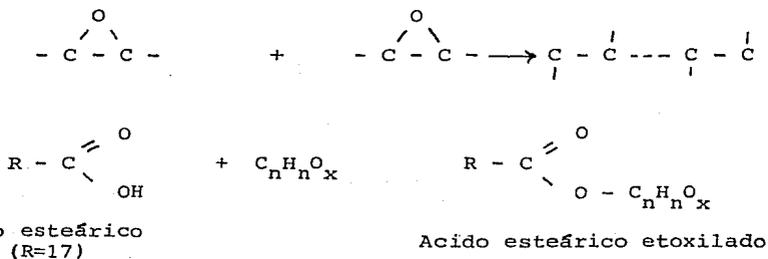
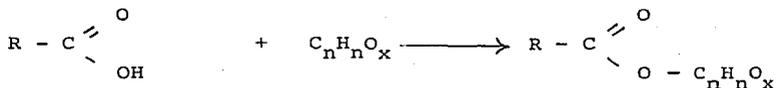


Fig. 11

Polimerización de Oxido de Etileno

El polímero de óxido de etileno, una vez formado, se hace reaccionar directamente con el ácido graso. (fig. 12) (35)



Acido esteárico
(R=17)

Acido esteárico etoxilado

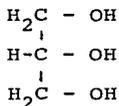
fig. 12

Formación de un Ester Etoxilado

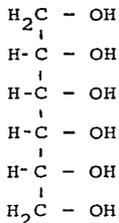
c) Alcoholes polihidroxílicos

Los emulsificantes de este grupo son con mucho los más importantes en aplicaciones alimentarias, posiblemente un 80% de los emulsificantes usados en México y en el mundo son derivados de alcoholes polihidroxílicos. (20, 21, 23, 2).

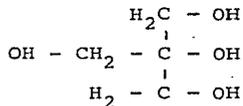
Los alcoholes utilizados para la formación de emulsificantes son: 1) la glicerina, 2) el sorbitol y 3) el propilenglicol. (fig. 13)



Glicerina



Sorbitol



Propilenglicol

fig. 13

Alcoholes Polihidroxílicos

1) Esteres de glicerilo

Los emulsificantes derivados de glicerina se forman por - la reacción de ésta con un ácido graso. (fig. 14)

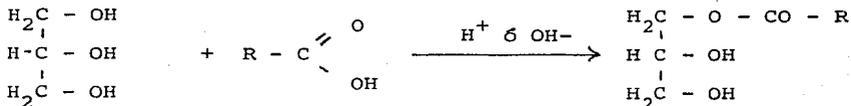


Fig. 14

Formación del Ester de Glicerilo

Desde que Berthelot produjo el primer monoglicérido por - la esterificación de ácidos grasos y glicerina en 1853, este pro- ducto ha conservado su lugar como el emulsificante más utilizado en la industria de los alimentos. Su desarrollo fue bastante - lento especialmente los primeros 50 años, y no fue hasta 1929 - que se tuvo la primera aplicación comercial de este producto en la industria alimentaria. Durante las siguientes décadas el mé- todo para fabricar monoglicéridos ha sido mejorado y en 1946 Feu- ge y Bailey publicaron estudios de alcoholisis de triglicéridos_ con glicerina en presencia de un catalizador alcalino. De acuer- do a sus experimentos la composición de monoglicéridos puede ser conocida en el equilibrio. Si la temperatura es suficientemente alta para permitir una mezcla homogénea en la reacción, la compo- sición del producto terminado dependerá directamente de la rela- ción molar de glicerina y grasa. Pero es difícil, por limitacio- nes prácticas, obtener monoglicéridos de un contenido de mono-

ter más alto que 60%, por este método y en consecuencia, se han desarrollado un sinúmero de métodos de separación de los mono, - di y triglicéridos obtenidos en la reacción. (21) (fig. 15)

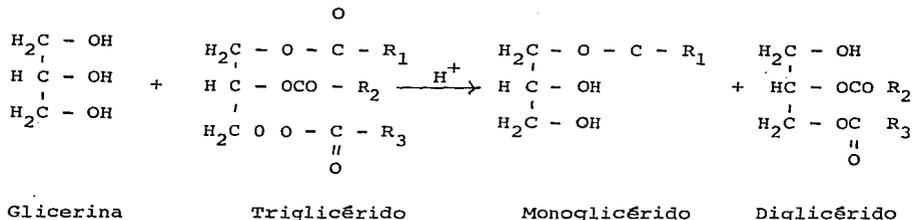


Fig. 15

Compuestos presentes en un Monoglicérido Comercial

2) Esteres de Sorbitan

Dentro de este grupo se encuentran un número amplio de emulsificantes muy versátiles que fueron desarrollados en los años 40's con el fin de satisfacer ciertas necesidades de la industria textil específicamente, pero que conforme se les ha ido estudiando han alcanzado un lugar primordial en la industria y en general incluyendo la de alimentos. (2)

La obtención de estos compuestos implica un paso intermedio entre el inicio de la reacción y de la esterificación propiamente dicha, que consiste en la formación del hemiacetal del sorbitol con pérdida de una molécula de agua. (fig. 16)

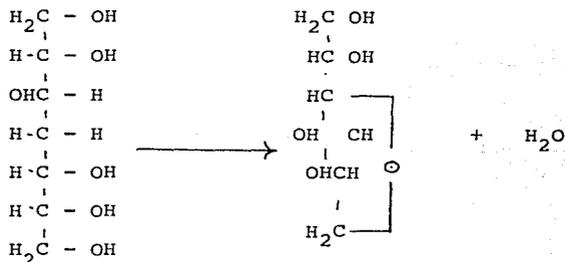


Fig. 16
Formación del Sorbitan

Este compuesto es el que realmente reacciona con el ácido graso para formar el éster de sorbitan. (fig. 17)

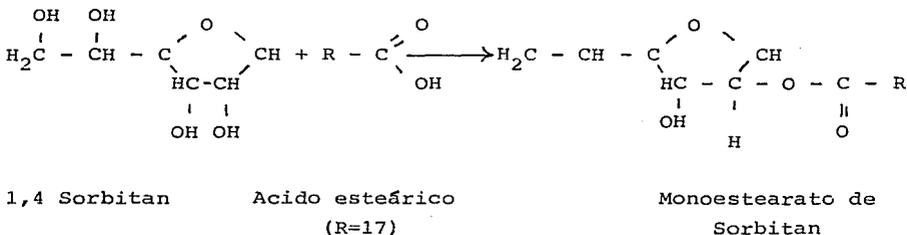


Fig. 17
Formación del Monoesteárate de Sorbitan

Al igual que los ésteres de glicerilo, en este caso también es posible obtener producto con más de un ácido graso por cada molécula de 1,4 sorbitan. (2, 26) (fig. 18)

d) Azúcares

Las reacciones de los azúcares son muy similares a las de los alcoholes polihidroxílicos, de hecho las estructuras de ambos compuestos son muy parecidos. (fig. 20)

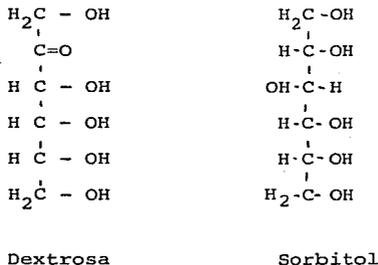


Fig. 20
Dextrosa y Sorbitol

Sin embargo, desde un punto de vista comercial los ésteres de azúcares han tenido muy poca demanda.

Dentro de este grupo de compuestos los que han tenido mayor promoción para su uso son los ésteres de sacarosa. (fig. 21)

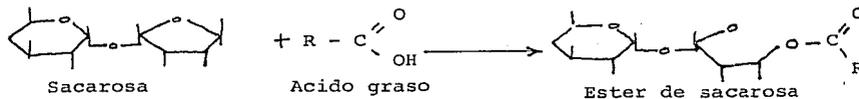


Fig. 21
Formación del Ester de Sacarosa

e) **Acidos orgánicos**

Los ácidos pueden actuar como bases debido a su grupo -OH; de esta forma son susceptibles de ser esterificados por otro ácido. (fig. 22)

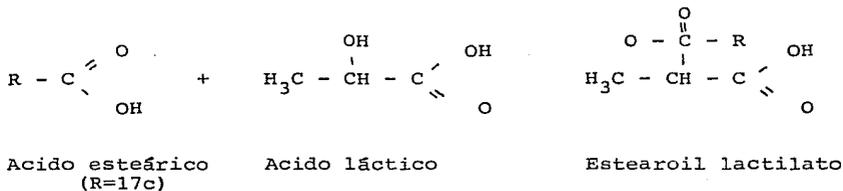


Fig. 22

Esterificación de un Acido por otro Acido

Se pueden utilizar diversos ácidos orgánicos como el tartárico, acético, láctico, fumárico y succínico, entre otros; no obstante, el único producto usado ampliamente es el estearoil lactilato neutralizado a su sal de sodio o calcio. (fig. 23)

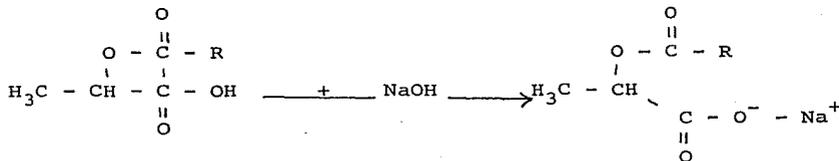


Fig. 23

Formación del Acido Estearil Láctico

En particular este producto al ser neutralizado se convierte en un producto iónico que tiene un comportamiento ligeramente diferente al grupo de emulsificantes estudiados hasta ahora. Por el momento diremos que esta característica le da posibilidades de disociarse y lo hace dependiente del pH del medio (30, 40).

2.3.3.2 Emulsificantes secundarios

El grupo de emulsificantes que hemos discutido hasta este momento comprende productos con una fuerte afinidad por los aceites, lo cual los hace apropiados para diversas aplicaciones en las que la grasa es una parte importante de la fórmula; sin embargo, hay sistemas acuosos en que este grupo de productos no son adecuados a menos que sean modificados en su estructura química para favorecer su solubilidad. (23, 29, 30)

Existen diversos métodos para lograr la afinidad por el agua, los principales son:

- a) Etoxilación
- b) Polimerización
- c) Segunda esterificación
- d) Acción coemulsificante

a) **Etoxilación**

En forma semejante a la etoxilación de ácidos grasos, es posible modificar el comportamiento de emulsificantes ya terminados por medio del tratamiento con este compuesto (óxido de etileno).

La reacción también puede orientarse hacia la obtención de productos con más de una molécula de ácido esteárico, en tal caso la afinidad por el agua se reduce. (fig. 26)

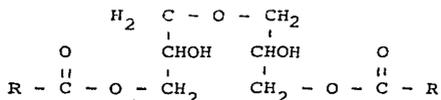


Fig. 26

Diestearato de Diglicerol

c) Segunda esterificación

Este tipo de compuestos conforman una familia bastante grande pero generalmente tienen un origen en un monoglicérido ya formado. (fig. 27)

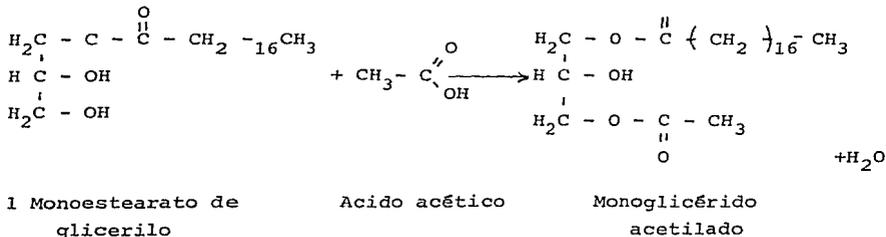


Fig. 27

Segunda Esterificación

Los productos que participan en esta síntesis son los ácidos acético, láctico, tartárico, succínico, cítrico.

Dentro de este grupo de emulsiones podemos incluir a la lecitina que es un fosfolípido presente en el huevo y la soya principalmente. (fig. 28)

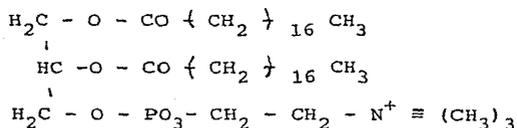


Fig. 28

Fosfoglicerido de Etanol Amina (Lecitina)

d) Acción coemulsificante

Un procedimiento para incrementar el carácter polar de los emulsificantes es la mezcla de uno lipofílico con otro altamente afín al agua, dando como resultado un producto con solubilidad intermedia: tanto en agua, como en aceite. Estrictamente hablando esta técnica no da origen a un grupo de emulsificantes diferentes desde un punto de vista químico a los compuestos previamente estudiados. Sin embargo es importante revisarlos por separado debido a que en la mayoría de los casos sus propiedades funcionales no son predecibles con respecto a los productos que les dieron origen.

Los métodos más importantes son:

- 1) Reacción con álcalis

- 2) Adición de jabones
 3) Mezcla física de emulsificantes

1) Reacción con álcalis

Cuando la reacción de formación de monoglicéridos se desarrolla con un exceso de álcali se establece el siguiente equilibrio.

El carácter iónico del jabón facilita la dispersión en agua del producto terminado, sin embargo este método tiene el inconveniente de reducir el contenido de monoglicéridos. (fig. 29)

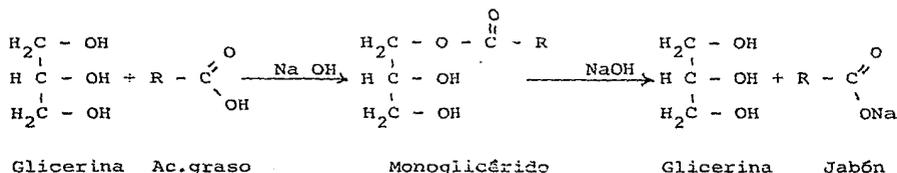


Fig. 29
 Equilibrio en la Síntesis de Monoglicérido

2) Adición de jabón

Este procedimiento realmente es una variación del anterior. En este caso la mejora en la dispersión se logra adicionando estearato de Ca, Na, K ó Mg al monoglicérido ya formado. De este modo se trata de afectar lo menos posible la calidad de éste.

3) Mezcla física

La mezcla de dos o más emulsificantes nos da la posibilidad de obtener un número ilimitado de productos; sin embargo no todas las mezclas son adecuadas funcionalmente, por lo que es necesario además de lograr las expectativas de solubilidad, realizar diversos ensayos para encontrar una buena funcionalidad en el producto terminado.

Un ejemplo de esta mezcla correctamente balanceada, lo constituye la mezcla de monoglicéridos con ésteres de sorbitan etoxilados. En este caso se logra reducir el carácter lipofílico del monoglicérido con una gran mejoría en la dispersión en agua pero además se logra combinar la funcionalidad de ambos productos. (26)

CUADRO 8
CLASIFICACION DE EMULSIFICANTES POR SU GRUPO QUIMICO

| Parte lipofílica | Parte hidrofílica | Ester formado | Derivados por reacción de: |
|---|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Acido graso de cadena de 12-18 carbonos | Alcali | Jabón | Oxido de etileno |
| | Oxido de etileno | Acido graso etoxilado | Polimerización de alcoholes |
| | Alcoholes poli-hidroxílicos | Ester del alcohol respectivo | Segunda esterificación |
| | Azúcares | Ester del azúcar | Acción coemulsificante |
| | Acidos orgánicos | Ester del ácido | |

3. PROPIEDADES FISICOCQUIMICAS Y FUNCIONALES

3.1 Propiedades fisicoquímicas (8)

Los requerimientos que debe cumplir un emulsificante de acuerdo a los organismos reguladores de diversos países varían - en función de las características de cada producto en particular, sin embargo, en todos los casos el objetivo es que el fabricante defina la cantidad de ingrediente(s) activos presentes, la cantidad de materias primas residuales y la pureza.

Las determinaciones más generalizadas para tales efectos_ son:

- a) Estado físico
- b) Solubilidad
- c) No. de ácido
- d) No. de saponificación
- e) No. de éster
- f) No. de hidroxilo
- g) Índice de yodo

a) Estado Físico (11, 18)

El estado físico de un emulsificante depende del grado de insaturación de los ácidos grasos que conforman su parte lipofílica y el tamaño de la parte hidrofílica en relación al tamaño - de la lipofílica.

Entre más saturado sea el ácido graso, más sólido será el emulsificante y entre más voluminosa sea la porción hidrofílica, más líquido será el producto. También es frecuente encontrar -

emulsificantes plásticos que combinan ambas características.

Las presentaciones encontradas en el mercado son: polvo - fino, polvo granulado, hojuelas, gel, pasta y líquido.

b) Solubilidad

La solubilidad de los emulsificantes está relacionada con su balance de grupos componentes, su estado físico y el tipo de solvente usado, todo esto siendo evaluado a una misma temperatura.

En un sentido estricto no existe un solvente ideal para ningún emulsificante pues la dualidad de éstos ocasiona que entre más afín sea una porción de la molécula por algún solvente, más rechazo tendrá la otra parte. El fenómeno observado al incorporar un emulsificante a un solvente es el de una dispersión más que una solubilización. (11, 18)

La solubilidad para diferentes productos aparece reportada como: Insoluble en agua, ligeramente soluble a 50°C, soluble en agua fría, alcohol, glicerina, aceite, mineral o vegetal (11, (18).

c) Número de Acido

El número de ácido es la cantidad de miligramos de KOH - requeridos para neutralizar la acidez de 1 g de muestra.

$$\text{No. de Acido} = \frac{\text{mg KOH}}{\text{1g mta.}} \times 100$$

d) Número de saponificación

Es la cantidad de miligramos de KOH necesarios para saponificar una cantidad definida de muestra (triglicérido o su equivalente):

$$\text{No. de saponificación} = \frac{\text{mg KOH}}{\text{g mta.}} \times 100$$

e) Número de Ester

Es la cantidad de miligramos de KOH necesarios para saponificar los ésteres en un gramo de muestra:

$$\text{No. de Ester} = \text{No. de saponificación} - \text{No. de Acidez}$$

f) Número de Hidroxilo

Representa los miligramos de KOH equivalente al hidroxilo contenido en una muestra.



Monoestearato de Glicerilo
(Sólido)



Monooleato de Glicerilo
(Pasta)



Monoestearato de Glicerilo etoxilado (20) mol.
(Líquido)

Fig. 30

Ejemplos de emulsificantes derivados de la
glicerina con diferente estado físico



Monoestearato de Glicerilo
(Sólido)



Monooleato de Glicerilo
(Pasta)

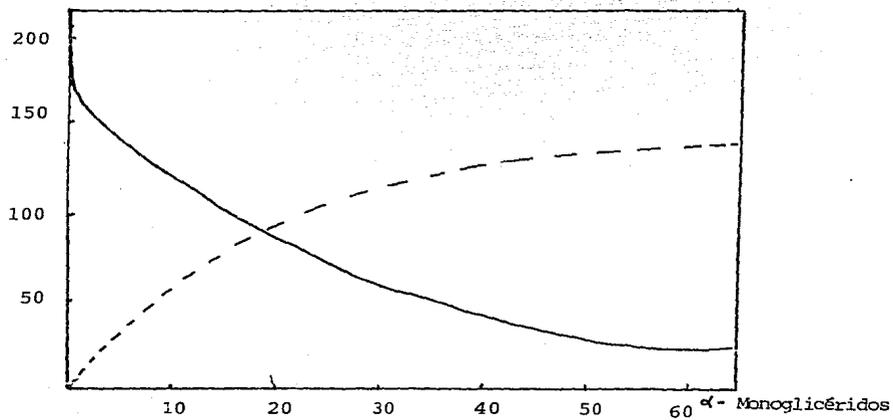


Monoestearato de Glicerilo etoxilado (20) mol.
(Líquido)

Fig. 30

Ejemplos de emulsificantes derivados de la
glicerina con diferente estado físico

Valores



— No ácido
- - - No saponificación

Fig. 32

Diagrama de la Esterificación

3.2 Propiedades funcionales

Hace unos 40 años cuando E. Griffith Et Al estudiaron las propiedades de diversos emulsificantes y obtuvieron resultados - que los llevaron a formular la teoría del balance hidrofílico-lipofílico en la cual se fundamenta la formulación de emulsiones - de tipo agua-aceite. Parecía que la mayor parte del conocimiento tecno-científico de los emulsificantes estaba definido. Poco tiempo después, al ir profundizando en el conocimiento de este - campo se fue mostrando que la teoría HLB aportaba poca ayuda - cuando los sistemas eran más complejos que las emulsiones convencionales. Poco a poco se empezaron a encontrar respuestas que - mostraban que los emulsificantes participaban en interacciones - con otros compuestos además del aceite o el agua; por ejemplo : con almidón, proteínas, etc., incluso en algunos casos se observó que este tipo de propiedades eran mucho más significativas - que las que presentaban con el aceite o el agua, esto es especialmente cierto en productos con bajo contenido de grasa, como - las pastas alimenticias, en que los emulsificantes son importantes constituyentes estructurales. (1, 14, 20, 21, 29, 30)

En la actualidad se han identificado diversas funciones - de los emulsificantes en los alimentos.

- 1) Emulsificación
- 2) Formación de complejos con almidón
- 3) Interacción con proteínas
- 4) Modificación de la cristalización

3.2.1 Emulsificación

Cuando dos líquidos inmiscibles son mezclados con agitación intensa se mantienen unidos hasta que la agitación es interrumpida en cuyo caso las moléculas de cada compuesto se reintegran a su fase original (fig. 33) (20)

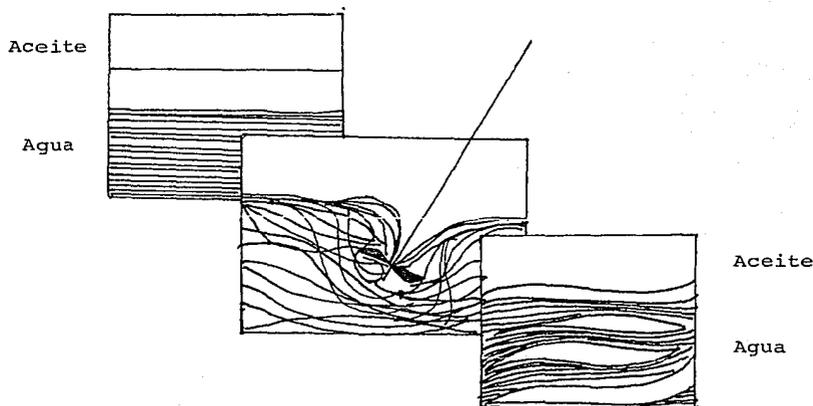


Fig. 33

Líquidos Inmiscibles

En términos energéticos es mucho más propicio para un compuesto, estar rodeado de moléculas de su mismo tipo, pues las fuerzas de atracción y repulsión están perfectamente balanceadas; las moléculas del seno de la solución están estabilizadas pues están rodeadas por moléculas idénticas (fig. 34); sin embargo, las moléculas de la superficie enfrentan mayores fuerzas de re-

pulsión y presentan una tendencia a migrar al seno del líquido -
(29). (fig. 35)

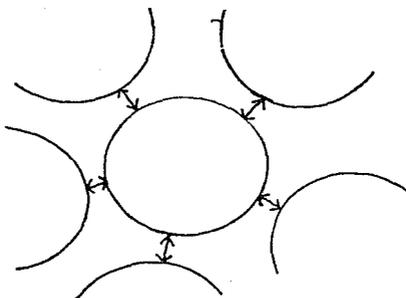


Fig. 34

Balance de fuerzas en una molécula dentro del seno de la solución

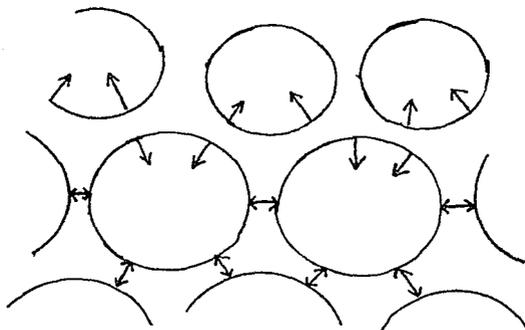


Fig. 35

Moléculas en la interfase aceite-aire

La fuerza de repulsión en la interfase de dos líquidos es medible y es conocida con el nombre de Tensión Superficial. (37).
(cuadro 9)

CUADRO 9

TENSION SUPERFICIAL DE LIQUIDOS A 20°C EN DINA/cm (43)

| | |
|--------------------|------|
| Agua | 7.28 |
| Nitrobenceno | 41.8 |
| Yoduro de Etilo | 29.9 |
| Benceno | 28.9 |
| Tolueno | 28.4 |
| Tetracloruro de C. | 26.7 |
| Alcohol Etílico | 22.3 |

La capacidad de formar emulsiones estables, o sea mantener unidos íntimamente a dos líquidos inmiscibles, es el rasgo distintivo de los emulsificantes, es lo que los define como tales. Cuando en un sistema el emulsificante es usado con el propósito de que forme una emulsión, éste dispersará en forma de gotas muy diminutas a uno de los líquidos en el otro, por ejemplo: aceite en agua (o/w) (fig. 36-38). El líquido dividido en gotitas es conocido como fase interna (discontinua o dispersa). El líquido envolvente es llamado la fase externa (continua o no dispersa). (29)

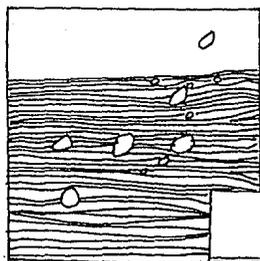


Fig. 36
Emulsión O/W
5% aceite/95%
agua

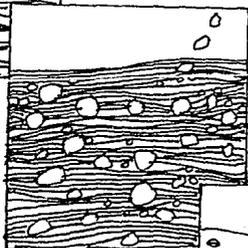


Fig. 37
Emulsión O/W
50% aceite/50% agua

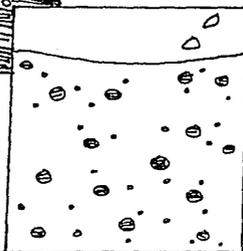


Fig. 38
Emulsión W/O
5% agua/95%
aceite.

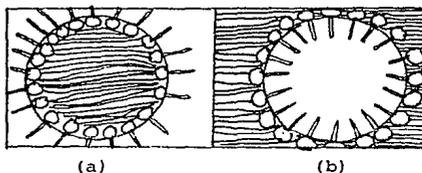


Fig. 39
Orientación
de un emulsificante en
una emulsión
(a) W/O y (b) O/W

Las emulsiones pueden ser desde transparentes hasta lechosas, dependiendo del tamaño de partícula de la fase interna (10).

| Partículas | Apariencia | Estabilidad |
|-------------------|----------------|------------------------|
| 0.05 micras | Transparente | Extremadamente estable |
| 0.05 a 0.1 micras | Translúcida | Excelente |
| 0.1 a 1 micra | Blanca-azulosa | Buena |
| 1 a 10 micras | Blanca-lechosa | Tendencia a cremar |
| 10 micras | Gruesa | Mala |

3.2.1.1 Formación de una emulsión

Con el fin de ilustrar cómo funciona un emulsificante, se supondrá que el monoestearato de glicerilo tiene su parte hidrofílica formando la cabeza de un cerillo y su parte lipofílica el cuerpo (fig. 40)

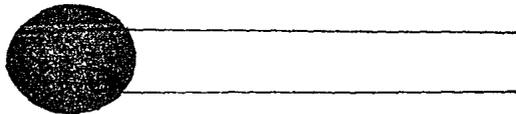
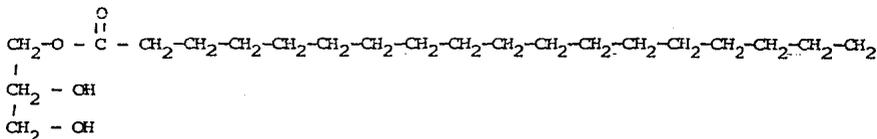


Fig. 40

Diagrama de Monoestearato de Glicerilo

Cuando el emulsificante es adicionado al agua, las moléculas se orientarán hacia la superficie. La porción hidrofílica -

es atraída hacia el seno del agua, pero la porción lipofílica es rechazada de tal forma que la molécula tendrá una orientación como la mostrada en la fig. 41.

Conforme se sigue adicionando emulsificante, la superficie empieza a cubrirse hasta formar una monocapa de emulsificante. Al final esta superficie habrá sido transformada en una superficie oleosa. (fig. 42)

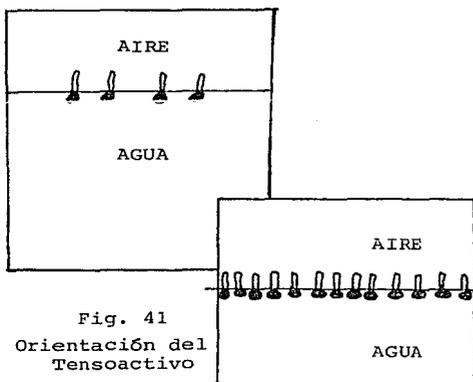


Fig. 41
Orientación del
Tensoactivo

Fig. 42
Formación de una
monocapa superficial

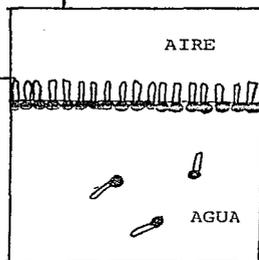


Fig. 43
Migración de
emulsificante
al seno del líquido

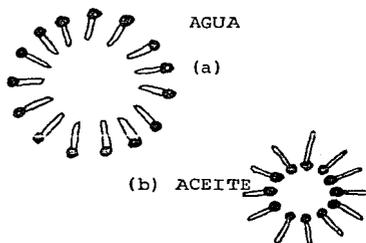


Fig. 44
Micelas

Esta es la base de una de las propiedades más útiles de los tensoactivos, la capacidad de reducir la tensión superficial del agua que permite adicionar aceite y mezclar homogéneamente hasta obtener una emulsión estable.

Si continuamos adicionando monoestearato de glicerilo, ya no habrá superficie suficiente para él y será forzado a ubicarse en el seno del agua (fig. 43). Esto es resistido por la porción hidrofóbica y representará un estado termodinámicamente inestable. Cuando se acumulen suficiente moléculas de emulsificante en la fase acuosa; se orientarán entre sí de tal manera que sus porciones lipofílicas queden asociadas en una forma más estable (fig. 44a). La porción hidrofílica seguirá en contacto con el agua. Las estructuras que permite este equilibrio son conocidas como micelas. Las micelas se forman en diferentes tamaños y formas, pero son un fenómeno general para los emulsificantes (fig. 44b).

La figura 45 muestra el fenómeno de reducción de la tensión superficial cuando un emulsificante es combinado con el agua. En esta gráfica se puede observar el punto en el que se forman las micelas, conocido como la concentración crítica micelar (CMC). Para este emulsificante en particular, polisorbato 80, la CMC es 0.003 g/dl.

En un sistema conteniendo agua, aceite y emulsificante, el tipo de emulsión formada dependerá de la naturaleza del surfactante, su HLB y la proporción relativa agua-aceite. En la figura 44a se muestra una gota de aceite estabilizada como una fase discontinua. El emulsificante es colocado de tal forma que -

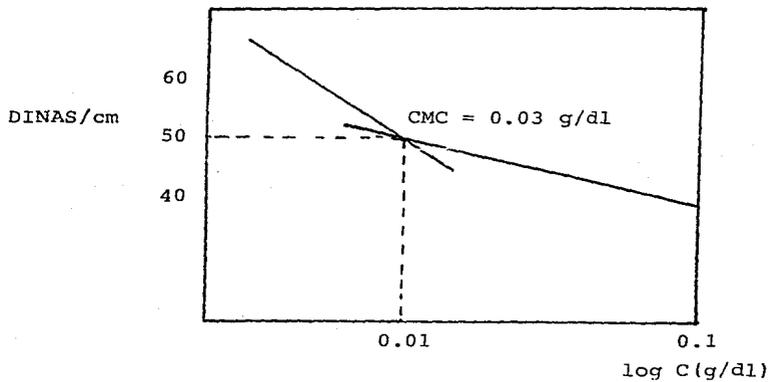


Fig. 45

Concentración Crítica Micelar
Efecto del incremento en la concentración de Polisorbato 80
sobre la tensión superficial
del agua

su parte hidrofílica se orienta al agua y su parte lipofílica al aceite. Esta es una situación muy estable y representa una emulsión aceite en agua (o/w). El proceso para formar una emulsión agua en aceite (w/o) sigue el mismo mecanismo (fig. 44b).

3.2.1.2 Sistema HLB (Ver apéndice A1)

El sistema HLB (Balance hidrofílico-lipofílico) es una herramienta para la selección de emulsificantes. Se basa en el hecho de que cada emulsificante tiene grupos hidrofílicos y lipofílicos en la misma molécula. El valor de HLB de un compuesto es un índice de la proporción y magnitud de dichos grupos.

La mayor parte de emulsificantes son no iónicos y de esta forma el HLB también representa el porcentaje en peso de la proporción hidrofílica de la molécula. Los emulsificantes lipofílicos tienen un valor de HLB bajo (menor que 9). Tienden a ser solubles en aceite. Los emulsificantes hidrofílicos tienen valores de HLB altos (11 a 20) y tienden a ser solubles en agua. Los emulsificantes con un valor de HLB medio (9-11) tienen igual afinidad por el aceite y por el agua. Mezclando los emulsificantes hidrofílicos con los lipofílicos en diversas proporciones, es posible obtener un número muy amplio de valores de HLB (1 a 20). (cuadro 10).

CUADRO 10
VALORES HLB DE ALGUNOS EMULSIFICANTES

| N o m b r e | Valor HLB |
|---------------------------------|-----------|
| Monoestearato de glicerilo | 2.8 |
| Monoestearato de sorbitan | 4.6 |
| Monoleato de sorbitan 4 POE | 6.8 |
| Triestearato de sorbitan 20 MOE | 10.0 |
| Monoestearato de sorbitan 20MOE | 14.8 |
| Monoleato de sorbitan 20 MOE | 15.0 |

3.2.2 Formación de complejos con el almidón (fig. 46)

La formación de complejos entre los emulsificantes y la -amilosa (fracción lineal del almidón) es un fenómeno bien conocido. Las primeras observaciones fueron realizadas hace 40 años -aproximadamente, cuando fue reportada la formación de un complejo entre almidón de maíz y los ácidos grasos. (37)

Generalmente se acepta que la fracción lineal de amilosa forma una estructura helicoidal en presencia de un agente complejante (yodo, butanol, ácidos grasos y emulsificantes). En el interior de la hélice se forma una zona no polar por la orientación de los grupos C - H y los átomos de oxígeno glicosídicos, -mientras que los grupos OH se ubican en la parte externa de la -hélice. La hélice es estabilizada por la presencia de largas cadenas hidrocarbonadas las cuales complementan los requerimientos energéticos. El complejo formado es insoluble en agua, y el proceso es irreversible. (29, 30)

El diámetro interno de la hélice de amilosa es 4.5 - 6.0Å^o dependiendo del número de unidades de glucosa por fracción, el -cual varía de 6-8. Las cadenas hidrocarbonadas extendidas, como las que posee un monoglicérido saturado, pueden ser fácilmente -encerradas dentro de la hélice de amilosa, pero la presencia de un doble enlace en la cadena del ácido graso, hace prácticamente imposible su incorporación dentro de la cavidad de la hélice por el cambio en la conformación espacial de la molécula. La capacidad de los emulsificantes de formar complejos insolubles con la amilosa depende de su configuración química y de su solubilidad en agua. Para medir esta propiedad se han desarrollado diversos

métodos. La reducción en la afinidad por el yodo en presencia - de emulsificantes es una técnica para medir esta propiedad. Existe otro método que consiste en medir la cantidad de complejo insoluble formado después de hacer reaccionar 5 mg de emulsifi-- cante con 100 mg de amilosa en solución a 60°C durante una hora. La cantidad de amilosa precipitada en relación a la amilosa en - solución es denominado el índice de complejación de amilosa (ACI) (29). (cuadro 11)

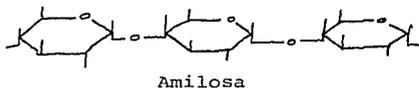
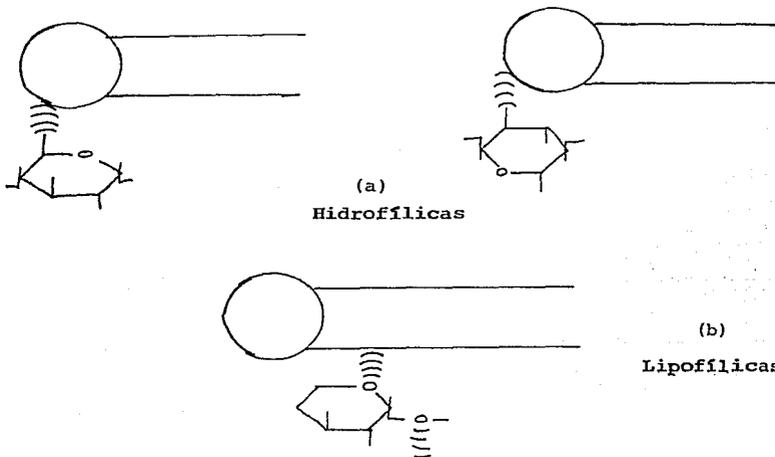


Fig. 46

Interacción de Monoestearato de Glicérido y Amilosa



CUADRO 11
INDICE DE COMPLEJACION DEL ALMIDON (29)

| Tipo de Emulsificante | ACI |
|--|------------|
| Monoglicérido saturado (85% monoestearina) | 85 |
| Monoglicérido insaturado (45% monoleína) | 35 |
| Monoglicérido acetilado | 0 |
| Mono y diglicérido saturado (50% monoéster) | 42 |
| Estearoil Lactilato de Sodio | 72 |
| Lecitina | 16 |
| Monoestearato de Sorbitan | 18 |
| Monoestearato de Sorbitan (20) POE | 32 |

3.2.3 Interacción con proteínas

Para abordar este tema nos referiremos a las interacciones de los emulsificantes con las proteínas de las masas de harina de trigo para panificación.

Esta propiedad ha sido estudiada por diversos investigadores. (24, 7, 29, 39)

Los enlaces que forman los lípidos, tanto los lípidos originales como los emulsificantes, con el gluten y almidón en las masas, ha sido estudiado inicialmente utilizando métodos de extracción con solventes. Los lípidos extraídos del gluten generalmente son clasificados como lípidos libres, fuertemente enlazados dependiendo de la polaridad del solvente usado para la extracción. Se conoce muy poco acerca de la naturaleza de la interacción molecular entre un emulsificante y las proteínas del gluten en forma individual. Basados en estudios de enlaces de lípidos, se ha sugerido que los lípidos polares libres en una harina (glicolípidos) están unidos a la glutenina por medio de enlaces hidrofóbicos y a la gliadina por medio de puentes de hidrógeno o enlaces electrostáticos. La combinación simultánea con las cadenas de gliadina y glutenina puede incrementar la capacidad del gluten para gas durante el horneado. (41)

Otra teoría considera que los lípidos están formando una capa bimolecular (teoría de la doble capa) que separa las asociaciones formadas por las proteínas. Por medio de rayos X se ha logrado medir el tamaño de las plaquetas (fig. 54) y la distancia que hay entre una y otra. Otros investigadores sugieren que algunos emulsificantes pueden ocupar el lugar de los lípidos

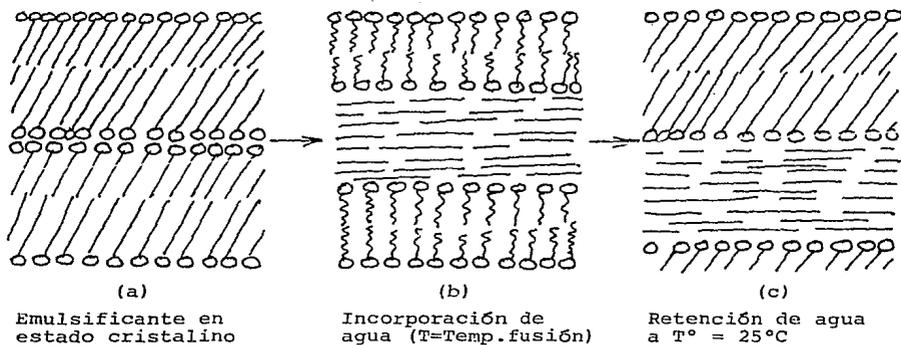
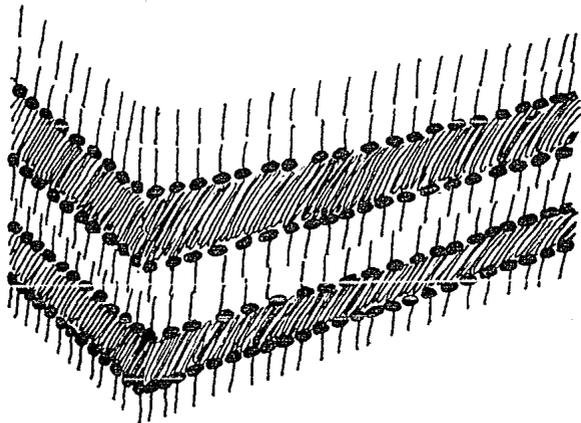


Fig. 48

Formación de estructuras "lamelares"



(d)

Modelo tridimensional de una estructura "lamelar"

Fig. 48

Formación de estructuras "lamelares"

originales , ocasionando los mismos resultados (29, 30)

Algunos estudios posteriores han mostrado que la teoría - de la doble capa no es del todo precisa y todo sugiere que los - lípidos se encuentran formando estructuras apiladas de más de - dos capas. Sin embargo, se ha demostrado que no sólo es impor-- tante la configuración de los lípidos sino también su estado fí-- sico. Por medio de la polarimetría se ha encontrado que es im-- prescindible que los lípidos se encuentren formando estructuras_ liquidocristalinas para que puedan interactuar con las protefinas. Algunas experiencias específicas han mostrado que existe una - gran relación entre la formación de una fase lamelar y la cali-- dad del pan obtenido. Esto indica que el estado líquido-crista_ lino es importante para la funcionalidad de los lípidos de la ha_ rina. (29, 30, 39, 41) (fig. 48)

Los emulsificantes con mayor influencia sobre las propie-- dades de las masas son el estearoil lactilato de sodio, los mono_ glicéridos etoxilados, los monoglicéridos del ácido diácetil tar_ tárico y los polisorbatos. Todos ellos son capaces de formar me_ sofases lamelares (o geles) en el agua a temperaturas de mezcla_ do de las masas. Muchos de los estudios realizados parecen indi_ car que la funcionalidad de los lípidos nativos y de los emulsi_ ficantes adicionados está relacionada con su capacidad de formar estructuras lamelares ordenadas, similares a las de las membra-- nas de los sistemas biológicos. (24) (cuadro 12)

CUADRO 12

**EMULSIFICANTES CAPACES DE FORMAR ESTRUCTURAS "LAMELARES" A
TEMPERATURAS DEL MEZCLADO (25°C)**

ESTEAROIL LACTILATO DE SODIO

MONO Y DIGLICERIDO DEL ACIDO DIACETIL TARTARICO

POLISORBATO 60

POLIGLICERATO 60

3.2.4 Modificación de la cristalización de grasa

Las grasas usadas en alimentos están formadas por triglicéridos (fig. 49)

Las propiedades de las grasas, así como su funcionalidad depende mucho del tipo de triglicéridos que las constituyan. Existen dos parámetros que nos ayudan a predecir el comportamiento que tendrá una grasa en determinada aplicación. Estos son:

- 1) Perfil de sólidos dilatométricos que nos da la proporción de triglicéridos en estado sólido y en estado líquido a determinada temperatura.
- 2) El hábito cristalino: forma, tamaño y polimorfismo de los triglicéridos en función de los ácidos grasos (R) constituyentes.

El estado físico depende de la proporción de saturados e insaturados presentes. Puede ser desde extremadamente firme y quebradizo hasta líquido, pasando por diversos grados de plasticidad.

Aun cuando el perfil de sólidos dilatométricos de las grasas sea similar, el comportamiento puede ser diferente debido a otros factores como son la estructura y composición de los triglicéridos. (8) (fig. 50)

Las diferencias en composición afectan la estructura cristalina y las propiedades finales del producto. (8, 22)

La forma cristalina de las grasas se refiere a la estructura que adquieren éstas en el estado sólido, las cuales pueden ser conocidas por medio de rayos X con los que se obtienen espec

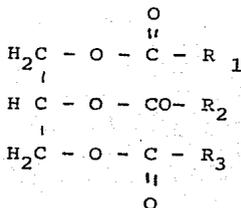
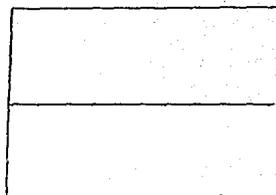
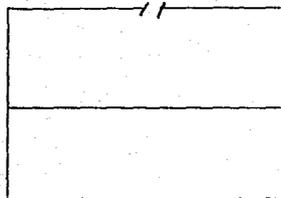


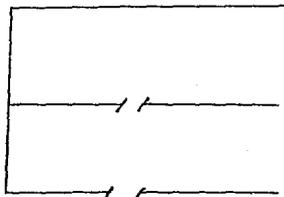
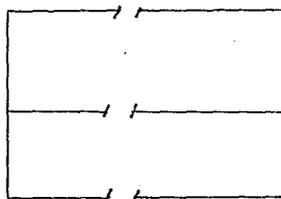
Fig. 49

Triglicérido

Trisaturados



Disaturados monoinsaturados

Monosaturado
Diinsaturado

Triinsaturado

Fig. 50

Tipos de Glicéridos

tros definidos para cada tipo de cristal. Casi todas las grasas muestran normalmente cuatro formas cristalinas: α (alfa), β' (beta prima), un punto de fusión I (intermedia) y β (beta). Cada una de estas formas muestra un punto de fusión diferente. El cristal α tiene el punto de fusión más bajo, después β' hasta β que tiene el punto de fusión más alto. Los glicéridos trisaturados simétricos y los monoinsaturados disaturados simétricos generalmente exhiben 3 ó 4 de esas formas. Los triglicéridos saturados - asimétricos y los monoinsaturados disaturados simétricos generalmente sólo muestran dos formas.

Diversos emulsificantes actúan como modificadores (o fijadores) de la estructura cristalina. En algunos estudios al respecto se ha observado que el ácido esteárico que normalmente precipita, bajo condiciones de cristalización apropiadas, en una forma de cristal denominado B es convertido a una forma C más estable cuando se adiciona 1-5% de ésteres de sorbitan o de sus etoxilados. (22, 34)

Otros emulsificantes tales como los ésteres de poliglicerol, derivados de monoglicérido, ésteres de sacarosa también son eficientes para preservar la forma C de los cristales de ácido esteárico. El mecanismo exacto de cómo actúa el emulsificante se acomoda en la matriz formada por los cristales tipo α de los triglicéridos y que por impedimento esteárico evita la formación de la forma β que está más densamente empacada. (34).

Los ácidos grasos que constituyen la porción hidrofóbica de las grasas cristalizan en diversas formas que son designadas

A, B y C. Se cree que este tipo de compuestos ayudarán a comprender el papel de los emulsificantes en la modificación de la cristalización de las grasas. (8)

4. EMULSIFICANTES UTILIZADOS EN SISTEMAS ALIMENTICIOS

En las secciones 2 y 3 se revisaron los tipos de emulsificantes existentes y las funciones genéricas en sistemas alimenticios. Ahora se revisarán las propiedades funcionales de los principales emulsificantes usados comercialmente (Apéndice A4).

4.1 Mono y diglicéridos (MG)

Los monoglicéridos (mono y di) son usados en una gran cantidad de alimentos procesados (cuadro 13) el mayor consumo lo tiene la industria panificadora.

Como ya se mencionó en la sección 2.3 Bertholet fue aún sin saberlo el que sentó las bases de la industria de emulsificantes al sintetizar por primera vez los monoglicéridos. El primer uso que se les dió fue emulsionar margarinas y formular una manteca para pan danés. En 1933 se patentó el uso de este producto en margarina y otras emulsiones. (21)

El incremento en el consumo de mantecas se debe en gran medida al lanzamiento de especialidades con alta capacidad de incorporar aire y lograr un buen cremado. Este tipo de mantecas permitieron formular pasteles con mayor contenido de azúcar sin causar detrimento en la calidad del producto terminado. Este efecto se deriva de la presencia de mono y diglicéridos en las mantecas. Aproximadamente al mismo tiempo se identificaron las propiedades acondicionadoras de los MG sobre la harina de trigo, a pesar de no conocer el mecanismo de acción. (25)

Los mono y diglicéridos incrementan la suavidad del pan,

su vida de anaquel y mejoran el volumen. Pero también son utilizados en otros productos que no son derivados de la harina de trigo como son los helados, en donde permite la dispersión de la grasa durante la primera etapa de la elaboración, y promueve la aglomeración de proteína en la parte final del proceso en combinación con otros emulsificantes (20, 21, 23). En otros productos lácteos los MG tienen propiedades emulsificantes muy aceptables, cremas vegetales, leche rehidratada, yogurth, quesos untables, margarina, sustitutos de crema para café. (20)

En productos de confitería actúa como antiespumante. Y como plastificante en otras aplicaciones como goma de mascar, chiclosos y dulces macizos. (20)

4.2 Esteres de poliglicerol (PGME)

Debido a que la glicerina tiene propiedades químicas de un alcohol, sus átomos hidrógeno del grupo hidroxilo pueden ser reemplazados por el grupo ácido para formar los ésteres (2.3.3.2) o por el óxido de etileno para formar éteres (2.3.3.2). Sin embargo la molécula de glicerina también puede condensarse para formar polímeros (2.3.3.3) (34)

Los polímeros de glicerina varían de un peso molecular de 92 para la glicerina hasta 758 para el decaglicerol. Pueden prepararse poligliceroles con un peso molecular más alto, pero la FDA* sólo acepta compuestos menores de 10 moléculas de glicerina. (18)

* FOOD & DRUG ADMINISTRATION

En el proceso de condensación, la glicerina es deshidratada internamente y condensada a diglicerol y poliglicerol (2.3). Comercialmente se elaboran calentando la glicerina con un catalizador alcalino a 200-275°C con presión reducida.

Los ésteres de poliglicerol tienen un amplio espectro de propiedades hidrofílicas y lipofílicas dependiendo de la cantidad de moles de glicerina. Su rango de valores en la escala HLB es de 4-13. (34). Debido a esto son muy útiles en diversos alimentos.

Sus usos para determinada aplicación dependen de factores tales como la longitud de su cadena, el índice de yodo y el número de ácidos grasos por molécula. (34)

La primera patente de aplicación de estos productos data de 1929 (21). Posteriormente se realizaron otras patentes que recomendaron el uso de estos productos en emulsiones, mantecas, pasteles y mezclas para pasteles. De hecho en la actualidad continúan usándose en la elaboración de pasteles. Se adicionan en cantidades de 0.5-1.0% a los monoglicéridos con el fin de mejorar su funcionalidad (15). También se han reportado buenos resultados en la elaboración de hidratos (21). Los pasteles elaborados con estos productos tienen mayor volumen, son suaves y húmedos. Otra aplicación en panificación consiste en incorporarlos en mantecas que serán usadas en decoración de pasteles, tanto en coberturas como en rellenos. En este caso el emulsificante proporciona brillo y cuerpo. También incrementa la captación de humedad y aumenta la vida de anaquel. En algunas confituras aereadas como los merengues, permiten la captación de grandes -

cantidades de aire. En chocolates, inhiben la migración de la grasa del seno del producto hacia la superficie (efecto conocido como "Anti-Blooming"). También presentan propiedades dispersantes que los hace recomendables en emulsiones como blanqueadores de café, bebidas carbonatadas, o en donde existan aceites esenciales, como estabilizante en crema de cacahuete, en helados, mayonesa, aderezos y quesos untables. (23, 15)

4.3 Mono y diglicéridos etoxilados (EOM)

Este emulsificante no iónico es realmente un éter y un éster a la vez debido a la formación de estructuras entre la glicerina y el óxido de etileno (éter) y con ácido graso (éster).

Este producto es elaborado por la condensación de aproximadamente 20 moles de óxido de etileno con una mol de monoglicérido a una temperatura de 130-165°C, bajo presión y en presencia de un catalizador alcalino. (11)

Debido a la gran cantidad de átomos de oxígeno incorporados al emulsificante se propician los enlaces con el hidrógeno del agua y de las proteínas. Esta tendencia de buscar la formación de puentes de hidrógeno hacen a los mono y diglicéridos etoxilados (EOM) unos acondicionadores de masa muy buenos. Ya que los EOM presentan un efecto limitado sobre la suavidad de la miga es necesario mezclarlos con monoglicéridos para obtener la suavidad. Esta combinación da masas para panificación marcadamente resistentes al manejo adverso y produce panes con un volumen alto, un grano homogéneo y pequeño y suavidad. En los Estados Unidos, la presencia de estos productos en el pan se declara

en la etiqueta como "Poliglicerato 60". Este producto también puede utilizarse en pasteles, cremas aereadas y postres congelados. (11)

4.4 Monoglicéridos del ácido diácetil tartárico (DATEM)

Estos productos son elaborados comercialmente por la reacción entre el ácido diácetil tartárico anhidro (21) y el monoglicérido.

No obstante que este proceso fue patentado en 1941, fue hasta 1948 que se identificaron los efectos benéficos de usar el DATEM en el pan: más tarde se elaboraron pasteles usando este producto con buenos resultados.

El DATEM es utilizado preferentemente en pan blanco (bolillo, baguete), donde se manifiestan sus propiedades acondicionadoras. Debido a que es un producto aniónico interactúa con las proteínas de la harina. Esta interacción incrementa los enlaces cruzados por un mecanismo que no es claramente conocido. No obstante que quedan muchas preguntas sin responder, se sabe que un amasijo de harina de trigo con DATEM tiene mayor tolerancia a las variaciones en la calidad de las harinas de trigo. Adicionalmente se ha observado que las masas se pueden trabajar con mayor facilidad, tienen mejor retención de gas y permiten la obtención de productos con mayor volumen y textura más fina. (23, 32)

Los productos obtenidos también son suaves porque el DATEM forma complejos con la fracción amilosa de la harina. Se ha encontrado que este tipo de productos también influyen sobre el tiempo y cantidad de gas producido por la levadura (41). Tam-

bién neutralizar el efecto detrimental que causa la adición de fibra al pan (28). Cuando son utilizados en la producción de levadura seca mejoran la actividad de ésta en el agua fría.

Debido a que el DATEM es fuertemente hidrofílico, forma emulsiones aceite en agua. Se puede utilizar en sustitutos de crema para café, aderezos, para solubilizar vitaminas, especias y sabores. En enturbiantes para bebidas gaseosas. (23)

4.5 Polisorbato 60 (PS-60)

Este emulsificante es manufacturado por la reacción del ácido esteárico (usualmente conteniendo ácidos grasos asociados, el palmítico primordialmente) con sorbitol para obtener un producto con un número ácido máximo de 10 y un contenido de agua de 0.2, el cual es entonces, hecho reaccionar con óxido de etileno. (11)

El polisorbato 60 es uno de los emulsificantes hidrofílicos más efectivos para reducir la tensión interfacial entre el agua y el aceite en presencia o ausencia de proteínas. Debido a esta propiedad, es un emulsificante muy utilizado, sólo o combinado con otros surfactantes, en diversas emulsiones alimenticias. Se puede usar en pasteles sólo o con monoestearato de sorbitan, adicionando previamente a una manteca. Sus características hidrofílicas le permiten retener grandes cantidades de humedad, lo cual se manifiesta en una textura muy suave en el producto terminado. En cremas chantilly incorpora una gran cantidad de aire. En aderezos, sustitutos de crema, chocolate instantáneo y diversos postres en polvo actúa como un eficiente dispersante de las

partículas insolubles. (20, 26)

Su carácter hidrofílico le permite actuar como acondicionador de masas. Junto con el monoestearato de glicerilo y el es tearoil lactilato de sodio (SSL) forma un sistema muy eficiente para panificación debido a que se conjugan las propiedades dispersantes del PS-60, con las acondicionantes del SSL y las suavizantes del MG. (25)

En el campo de la confitería, presenta propiedades "Anti-blooming" junto con el MSS, lo cual permite chocolates lustrosos, sin tendencia a emblanquecer y con buena dispersión de la grasa. (22)

4.6 **Monoestearato de Sorbitan (MSS)**

Este producto es obtenido comercialmente a partir de la esterificación de ácido esteárico (usualmente asociado con ácido palmítico) con sorbitol. (11)

Se usa sólo o en combinación con el polisorbato 60 para obtener el valor de HLB deseado en diversos productos como son : cremas aereadas en donde estabiliza el aire incorporado durante el batido en forma de pequeñas burbujitas (20), en pasteles y otros panecillos mejora la dispersión de la grasa (26), y en combinación con MG y PS-60 mejora la miga, suavidad y volumen. El MSS modifica el hábito cristalino del ácido esteárico (22, 8) y forma complejos con la manteca de cacao evitando el emblanquecimiento de la superficie del chocolate ("Fat Bloom"). (20, 2, 10, 26).

4.7 Estearoil lactilato de sodio (SSL)

Este producto es obtenido por la reacción de ácido estárico con ácido láctico neutralizados a su sal de sodio. (18)

Es uno de los emulsificantes más nuevos y que ha tenido mayor aceptación debido a su versatilidad de propiedades. El SSL es un emulsificante aniónico que por tanto es altamente hidrófilo. Forma dispersiones muy finas de aceite en agua, forma estructuras estables con las proteínas de la harina de trigo, que se manifiestan en un poder acondicionante durante el mezclado y en la calidad del producto terminado: regularidad del tamaño de la miga del pan, mayor vida de anaquel y volumen. Su capacidad de formar complejos con el almidón es inferior a la que presentan los monoglicéridos destilados saturados, pero es superior a la de la mayoría de los emulsificantes alimentarios; lo cual le permite influir sobre la suavidad del pan y sobre el tiempo de vida útil. (42, 41, 39, 31, 29, 30, 4)

El SSL es un emulsificante muy completo pues su estado físico a temperatura ambiente es sólido, pero su dispersabilidad en agua es muy alta, con ellos el SSL se mezclan en cualquier fase a nivel molecular con una relativa ventaja sobre otros emulsificantes que deben ser acondicionados previamente a su aplicación. (4, 29, 30)

Otros productos en los que se usa o puede ser usado este emulsificante son: cremas, helados, quesos, coberturas y rellenos para repostería, galletas y tortillas. (4, 5, 14)

CUADRO 13

PRODUCTOS ALIMENTICIOS EN QUE SON USADOS LOS EMULSIFICANTES

| | |
|---------------------|---|
| PRODUCTOS DE TRIGO: | Pan Pasteles Galletas Botanas Pastas alimenticias |
| GRASAS Y ACEITES : | Mayonesa Manteca Margarinas Crema vegetal Crema chantilly |
| PRODUCTOS LACTEOS : | Helados Leche Sustituto de crema Yogurth Queso |
| CONFITERIA : | Chocolates Caramelos Goma de mascar |

Apéndice A1

METODO HLB

EL SISTEMA HLB Y SU APLICACION

Cuando nos encontramos con el problema de hacer una emulsión, tenemos necesariamente que buscar un emulsificante o agente de emulsión. Existen en el mercado aproximadamente más de 4,000 agentes tensioactivos que como su nombre lo indica, son agentes que actúan sobre la tensión superficial de los compuestos haciendo que unos de mezclen con los otros, teniendo cada uno de ellos diferentes características.

CANAMEX tiene aproximadamente más de 100 agentes emulsificantes.

De esta variedad de compuestos se tiene la no envidiable tarea de seleccionar uno, dos o tres, los cuales emulsificarán satisfactoriamente los ingredientes escogidos.

Emulsión satisfactoria es el factor principal en la selección de un determinado emulsificante sobre otros, para ahorrar tiempo en la selección de los emulsificantes la Compañía Imperial Chemical Industries, descubrió en 1940 un plan sistemático para la selección de los emulsificantes más apropiados para una aplicación determinada y le llamó H.L.B., que significa Balance Hidrógilo Lipófilo (Hidrofílic Lipofílic Balance).

Para poder usar el sistema H.L.B. se debe establecer qué tipo de emulsión satisfactoria va a necesitar, es decir:

Si quiere una emulsión de aceite en agua AC/AG o de agua en aceite AG/AC. Qué estabilidad de la emulsión se desea, si durante el almacenaje o durante el uso.

Cuál es el límite del costo.

Si el emulsificante es estable a los álcalis o a los ácidos o a las sales.

Si debe ser no tóxico.

No irritante para la piel.

Cuál debe ser el equipo de fabricación.

Facilidad de preparación.

Dados los factores anteriores nos llevan a descartar inmediatamente cierto tipo o grupos de emulsificantes.

A cada emulsificante se le ha asignado un valor numérico al que se le llama **HLB** del producto.

El **HLB** de un emulsificante es la expresión de su balance hidrófilo-lipófilo, es decir, el balance del tamaño y fuerza de los grupos hidrófilos (afinidad hacia el agua o polares).

Y los lipófilos (afinidad hacia el aceite o no polares), del emulsificante. Todos los emulsificantes consisten de una molécula que combina ambos grupos hidrófilos y lipófilos.

Los emulsificantes que tienen carácter lipófilo tienen un número **HLB** bajo, generalmente menor de 9 y uno que tiene carácter hidrófilo tiene un número **HLB** alto, es decir mayor de 11.

Los valores entre 9 y 11 se consideran valores intermedios.

TABLA I

H.L.B.

| | |
|---------|----------------------|
| 4 - 6 | Emulsificantes AG/AC |
| 7 - 9 | Agentes penetrantes |
| 8 - 18 | Emulsificantes AC/AG |
| 13 - 15 | Detergentes |
| 10 - 18 | Solubilizantes |

La tabla anterior es una regla general, pero existen excepciones pues en vasos especiales se han encontrado excelentes detergentes entre los valores de 11 - 13.

Un emulsificante con un HLB bajo tenderá a ser óleo-soluble y uno teniendo un HLB alto tenderá a ser acuo-soluble.

A veces dos emulsificantes teniendo el mismo HLB muestran diferentes características de solubilidad. Generalmente cuando se trabaja con emulsificantes se da una cuenta rápidamente de la relación entre la solubilidad de un emulsionante y su comportamiento.

Por ejemplo: cuando queremos hacer una mezcla acuo-soluble, decimos que queremos hacer una emulsión de AC/AG, es decir, para solubilizar aceite para dar una acción detergente, etc, en otras palabras, usamos un emulsionante acuo-soluble, cuando queremos que nuestro producto final muestre características acuosas, es decir, que se diluya rápidamente en agua.

Por el contrario, si queremos hacer una emulsión AG/AC, - es decir, incorporar materiales acuo-solubles en aceites, es decir, que el producto muestre características oleosas, entonces escogeremos un emulsificante óleo-soluble.

| Muestra No. | Span 60 | Tween 60 | HLB calculado |
|-------------|---------|----------|---------------|
| 1 | 100% | -- | 4.7 |
| 2 | 87% | 13% | 6.0 |
| 3 | 68% | 32% | 8.0 |
| 4 | 48% | 52% | 10.0 |
| 5 | 28% | 72% | 12.0 |
| 6 | 6% | 94% | 14.0 |
| 7 | -- | 100% | 14.9 |

El **HLB** calculado se determinó de la siguiente forma:

| | |
|------------------------|--|
| Para el número dos: | $87\% \times 4.7 = 4.08$ |
| | $13\% \times 14.9 = \frac{1.93}{6.01}$ |
| Para el número tres: | $68\% \times 4.7 = 3.19$ |
| | $32\% \times 14.9 = 4.76$ |
| Para el número cuatro: | $48\% \times 4.7 = 2.25$ |
| | $52\% \times 14.9 = 7.75$ |
| Para el número cinco: | $28\% \times 4.7 = 1.32$ |
| | $72\% \times 14.9 = 10.72$ |
| Para el número seis: | $6\% \times 4.7 = 0.28$ |
| | $94\% \times 14.9 = 14.28$ |

Luego preparamos siete emulsiones de ensayo, usando en cada una de las diferentes combinaciones de emulsificantes. Para tal motivo usamos un exceso de emulsificante, es decir, del 10 al 20%

del peso de la fase oleosa y se disuelve íntimamente el emulsificante en la fase oleosa mezclando los ingredientes juntos.

Aunque el simple mezclado de sus ingredientes y emulsificantes probablemente sea suficiente, en este paso del ensayo, es importante que en cada una de las siete emulsiones, el método de preparación debe ser lo más idéntico posible y simulando los métodos que se usan en su propia planta.

Ya hechas las emulsiones compararemos y evaluaremos cuál de las combinaciones de emulsificantes dará una mejor emulsión que las otras seis.

Si todas las emulsiones parecen regularmente buenas y con poca diferencia notable, entonces debemos de repetir la prueba usando menos cantidad de emulsificante. Si por el contrario, todas las emulsiones son pobres y no muestran grandes diferencias debemos de repetir la prueba aumentando el contenido de emulsificante. Después de esto comparamos la dispersión y la estabilidad, esta última consiste en observar la separación de los ingredientes, tal vez en unos minutos, quizá en unas horas o tal vez después de una noche, o después de unos meses o después de ciclos de calor y congelación o descongelación.

Sin embargo el criterio de una buena emulsión, ya sea su claridad o viscosidad, facilidad de preparación o facilidad de aplicación, cualquiera que sea su índice o norma para juzgar emulsiones, estas pruebas preliminares le ayudarán a estrechar el margen de valores HLB aproximados para el sistema de emulsificantes que trabajará mejor para nuestras necesidades.

Suponiendo que encontráramos un HLB de 12 y que es óptimo -

para nuestro propósito, entonces debemos realizar más ensayos de este valor para poder establecer este valor de HLB más exactamente, entonces podemos mezclar los dos emulsificantes para tratar de obtener valores de HLB entre 11 y 13.

En este ensayo puede ser que encontremos una emulsión regularmente buena a un HLB de 4.7 y otra igual a un HLB de 12. Si esto ocurriera probablemente encontraremos que la emulsión de bajo HLB es una emulsión de agua en aceite AG/AC y la de alto HLB es una emulsión de aceite en agua AC/AG y tal vez la que necesitamos sea una emulsión de AC/AG, que es la clave usual de emulsiones, pero en última instancia se selecciona la que estamos buscando y que más convenga para nuestros fines.

Con este primer grupo de ensayo hemos establecido el margen a un campo relativamente pequeño para posteriormente hacer ensayos con otros emulsificantes o mezcla de ellos, en este caso estaremos tratando de obtener el tipo químico ideal, de otra manera si no lo hacemos de la forma anteriormente descrita estaremos mal gastando nuestro valioso tiempo.

Supongamos que ya determinamos el HLB requerido de los ingredientes que queríamos emulsionar y supongamos que es 12. Tal vez pensaríamos que el punto a seguir sería buscar todos los emulsificantes que tengan un HLB de 12 o alrededor de 12 y probarlos todos.

Si hacemos lo anterior estaremos probablemente cometiendo otro error.

Y es que asumimos que teniendo el HLB correcto ya es suficiente, sin embargo tenemos que buscar además el tipo químico -

apropiado que tenga un HLB correcto primero, y segundo que si mezclamos dos emulsificantes podemos obtener el HLB que necesitamos en lugar de hacerlo con un solo emulsificante que tenga un HLB de 12 y además que usando dos emulsificantes podemos ajustar la mezcla para hacerla apropiada a los aceites u otros ingredientes activos de acuerdo con el emulsificante.

Debemos tener presente que los sistemas de emulsiones más estables usualmente consisten en mezclas de dos o más emulsificantes, una porción que tenga tendencias lipófilas y la otra hidrófilas.

Con relación al tipo químico del que hablamos hace un momento, es justamente tan importante como el HLB.

Por ejemplo si tenemos un emulsificante del tipo éster oleato de sorbitan polioxietilénico mezclado con oleato lipofílico no saturado en el aceite, una cadena no saturada como en este caso atrae aceites teniendo enlaces no saturados.

De otra forma, cuando hay una mezcla de emulsificantes con su cadena saturada, como los estearatos o los lauratos, éstos atraen aceites de cadenas saturadas, debido a que son afines en su tipo químico, y por tener cualidades parecidas será el más efectivo.

Ya sabemos que tenemos un HLB de 12 pero ahora queremos saber qué porcentaje de uno y otro vamos a necesitar para obtener un HLB de 12.

Con la siguiente fórmula lo podemos obtener, supongamos que la mezcla es tween 80 y span 80:

$$\% (A) = \frac{100 (X - \text{HLB}_{(B)})}{\text{HLB}_{(A)} - \text{HLB}_{(B)}}$$

$$\% (B) = 100 - \% (A)$$

El HLB del tween 80 es de 15

El HLB del span 80 es de 4.3

Sustituyendo:

$$\% (A) = \frac{12 - 4.3}{15 - 4.3} = \frac{7.7}{10.7} = 72\%$$

$$\% (B) = 100 - 72\% = 28\%$$

Habiendo determinado los porcentajes para nuestro HLB requerido, procedemos a ensayar con span 60 mezclado con tween 60 y después ensayamos con span 20 y tween 20, etc. Y vamos a encontrar probablemente que los oleatos ofrecen mejor tacto, en tanto que los estearatos dan un mejor control de viscosidad y que los laureatos proporcionan una emulsión de satisfactoria estabilidad a extremadamente baja concentración del emulsificante. También se pueden obtener resultados satisfactorios mezclando un span 20 con un tween 80.

En nuestro sistema el número HLB para la mayoría de los emulsificantes no-iónicos, es solamente una indicación del porcentaje del peso de la porción hidrófila de la molécula del emulsificante no-iónico como dijimos anteriormente.

Ahora vamos a ver cómo se determina el valor del HLB del -

tween 20.

El tween 20 es un monolaurato de sorbitan polioxietilénico o dicho de otra forma, es un monolaurato de sorbitan con 20 moles de óxido de etileno. Teóricamente se calcula como sigue:

| | |
|---|------------|
| Peso molecular del sorbitan | 164 |
| Peso molecular el ácido láurico | 200 |
| Peso molecular del Óxido de etileno 44 x 20=880 | <u>880</u> |
| | 1244 |

$$1244 - 18 = 1226$$

(*18 peso molecular de un mol de agua de la esterificación)

La porción hidrófila en este caso es el sorbitan más el óxido de etileno.

$$164 + 880 = 1044$$

Por lo que tenemos:

$$\frac{1044}{1226} (100) (1/5) = 17.0$$

En la relación anterior el HLB del tween 20 será 1/5 del porcentaje del peso de la porción hidrófila, por lo que al hacer la división obtenemos 17.0.

De datos obtenidos de análisis efectuados a emulsificantes es usualmente una mejor base para determinar los valores de HLB, con estos datos podemos calcular analíticamente los valores HLB de muchos polioles ésteres de ácidos grasos por medio de la siguiente fórmula:

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right)$$

de donde:

S = número de saponificación del éster

A = número ácido del ácido recuperado

Por ejemplo en el caso anterior del tween tenemos:

S = 45.5 promedio

A = 276 para ácido láurico comercial.

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{45.5}{276} \right) = 16.7$$

En el caso de productos en los que la porción hidrófila -
consiste de óxido de etileno solo, la fórmula es:

$$HLB = \frac{B}{5} \quad \text{de donde:}$$

B = peso por ciento del contenido de óxido de etileno.

Estas fórmulas son satisfactorias para los emulsificantes no-iónicos, pero existen ciertos tipos de emulsificantes no-iónicos que exhiben un comportamiento que no está relacionado con su composición, por ejemplo: aquellos emulsificantes que contienen óxido de propileno, óxido de butileno, nitrógeno y azufre.

Lo mismo los emulsificantes iónicos no siguen la base HLB de peso por ciento de la porción hidrófila, porque ésta aún cuando es de bajo peso molecular, el hecho es que al ionizarse hace

al producto más hidrófilo.

Por tanto los valores HLB de estos emulsificantes especiales no-iónicos y de todos los iónicos, debe ser estimado experimentalmente de modo que sus valores estén alineados con los emulsificantes de Canamex no-iónicos comunes.

El método experimental para la determinación del HLB, aunque no preciso, brevemente consiste en mezclar los emulsificantes desconocidos en varias proporciones con un emulsificantes de HLB conocido y usar la mezcla de HLB requerido conocido.

La mezcla que mejor trabaje se asume que tiene un valor HLB igual al HLB requerido del aceite, de manera que el valor del HLB del desconocido puede ser calculado haciendo varias emulsiones experimentales.

Apéndice A2

MARCAS COMERCIALES

**NOMBRE DE EMULSIFICANTES, ABREVIATURAS USADAS
Y MARCA DE DIFERENTES FABRICANTES**

| Nombre | Abreviatura | Marca |
|---|-------------|---|
| Monoglicéridos Acetilados | ACMG | Cetodan (Grinsted) Myvacet (Eastman) |
| Estearil Lactilato de calcio | CSL | Artodan (Grinsted) Verv (Patco) * Lactipol C (Arancia) |
| Monoglicéridos de ácido diacetil tartárico | DATEM | Panodan (Grinsted) |
| Mono y diglicéridos etoxilados (poliglicerato) | EOM | Durfax Eom (Durkee) |
| Gliceril Lacto Esteres | GLP | Durlac (Durkee) |
| Lecitina | L | Lecidan (Grinsted) |
| Mono y diglicéridos | | * Glicepol (Arancia) * Atmos (Ici) * Atmul (Ici) Durem (Durkee) Myverol (Eastman) Dimodan (Grinsted) Monogrol (Gardahl) |
| Esteres de poliglicerol | PGME | Triodan (Grinsted) * Istemul (Arancia) Santone (Durkee) |
| Esteres de Sorbitan | SME | * Sorbac (Arancia) * Span (Ici) Famodan (Grinsted) |
| Esteres de sorbitan etoxilados (polisorbato 20, 60, 80) | PS | * Polisorbac (Arancia) * Tween (Ici) Dur Fax (Durkee) |
| Monoestearato de propilen glicol | PGMS | * Istemul (Arancia) Promodan (Grinsted) |
| Estearil lactilato de sodio | SSL | * Emplex (Patco) * Lactipol S (Arancia) |

* Fabricantes en México

Apéndice A3

FORMULACIONES

GUIAS DE USO Y APLICACION DE EMULSIFICANTES EN ALIMENTOS

| Aplicación | Producto* | Nivel de uso | F u n c i ó n |
|--------------------|--|---------------------------|---|
| Pan | Glicepol 160 Lactipol S DATEM | 0.5 a 1.0% base harina | Formación de complejos con almidón, aumentar vida de anaquel, interactuar con proteínas, reducción de costos. |
| Pasteles | Glicepol 180 Poliglicerato 60 Polisorbac 60 MEG | 2-5% base harina | Mejora distribución de grasas, retención de humedad, aereación, textura y vida de anaquel. |
| Galletas | Lactipol S Glicepol 160 | 0.5% base <u>h</u> arina | Mejorar dispersión de grasa, facilitar el proceso, mejorar vida de anaquel. |
| Pastas | Lactipol S Glicepol 160 | 0.5% base <u>h</u> arina | Mejorar maquinabilidad, presentación y vida de anaquel. |
| Botanas | Lactipol S | 0.5% base <u>h</u> arina | Interactuar con el gluten, lubricar facilitar extrusión. |
| Tortilla de harina | Lactipol S Glicepol 160 | 0.5% base <u>h</u> arina | Complejar almidón, interactuar con el gluten, dar mayor vida de anaquel. |
| Mantecas | Glicepol 160 Glicepol 180 Polisorbac 60 Poliglicerato 60 Sorbac 60 MEPG Lecitina | 2-5% | Modificar cristalización, proporcionar mayor estabilidad, mejorar plasticidad. |
| Margarina | Glicepol 160 Lecitina | 0.5% | Generar una fina dispersión, estabilidad. |
| Crema Vegetal | Glicepol 160 | 1.0% | Generar una fina dispersión, estabilidad. |

| Aplicación | Producto * | Nivel de uso | F u n c i ó n |
|-----------------------------------|--|--------------|--|
| Crema Chantilly | Glicepol 180 Polisorbac 60 Polisorbac 80 Lactipol S Glicepol 465 Monoglicéridos Lactilados | 0.5-2% | Aglomeración de proteínas, distribución homogénea de la grasa, estabilidad y gran aereación. |
| Cremas para rellenar y coberturas | Lactipol S Polisorbac 60 Sorbac 60 MEPG Monoglicéridos Lactilados | 1-2% | Aglomeración de proteínas, distribución homogénea de grasa, estabilidad. |
| Aderezos para ensaladas | Polisorbac 60 Polisorbac 80 | 0.3% | Reducción tensión superficial entre agua y aceite. Estabilidad. |
| Sustituto de crema para café | Glicepol 60 Lactipol S Polisorbac 60 | 0.5% | Estabilizar emulsión, dispersión de grasa, instantaneización. |
| Leche | Glicepol 160 Lecitina | 0.5% | Estabilidad en proceso y en modo. |
| Chocolate en polvo | Lecitina Polisorbac 60 | 1.0% | Humectación y dispersión de cocoa |
| Chocolate macizo | Glicepol 160 Polisorbac 60 Sorbac Ester hexaglicol Lecitina | 1.0% | Mejorar proceso, reducción de viscosidad y mejor presentación del producto terminado. |
| Cobertura de chocolate | Sorbac 65 Sorbac 60 | 1.0% | Modificar cristalización de grasa, mejor presentación |
| Goma de mascar | Glicepol 160 | 1.0% | Plastificante |
| Caramelo y chiclosos | Glicepol 160 | 1.0% | Pastificante, evitar cohesión a las planchas |
| Sabores | Polisorbac 80 Polisorbac 20 | 0.5-2% | Solubilidad y estabilidad. |
| Levaduras | Sorbac 20 Sorbac 60 | 1-2% | Compactación y ayuda de rehidratación. |

* Información cortesía de ARANCIA.

Apéndice A4

GUIAS DE USO Y APLICACION

FORMULA "PAN DE CAJA" (28)

| Ingrediente | g Base harina |
|-----------------------------|------------------|
| Harina de trigo | 100.0 |
| Azúcar | 6.0 |
| Sal | 1.5 |
| Leche en polvo descremada | 4.0 |
| Manteca | 3.0 |
| Malta | CBP* |
| Bromato de potasio | CBP* |
| Agua | CBP* |
| Estearil Lactilato de sodio | 0.25-0.5 |

FORMULA "SUSTITUTO DE CREMA PARA CAFE"

(12)

| Ingrediente | % |
|----------------------------|---------------------|
| Grasa | 16.0 |
| Proteína | 6.0 |
| Sólidos de jarabe de maíz | 26.8 |
| DATEM | 0.2 |
| Monoestearato de Glicérido | 0.6 |
| Carragenina | 0.25 |
| Fosfato di Potásico | 0.30 |
| Sabor | cbp |
| Color | cbp |
| Agua | <u>cbp</u> 100.0 |

FORMULA "BASE PARA CREMA CHANTILLY" (9)

| Ingrediente | % |
|----------------------------------|---------------------|
| Grasa de coco (pf. 31°C) | 50.0 |
| Monoestearato de Propilen Glicol | 10.0 |
| Caseinato de Sodio | 8.0 |
| Maltodextrinas | <u>32.0</u> |
| | <u><u>100.0</u></u> |

**FORMULA "SUSTITUTO DE CREMA SECADO
POR ASPERSION" (20)**

| Ingrediente | % |
|-------------------------------------|----------------------|
| Grasa vegetal | 35 - 40 |
| Sólidos de jarabe de maíz (42 D.E.) | 55 - 60 |
| Caseinato de Sodio | 4.5 -5.5 |
| Fosfato dipotásico | 1.2 -1.8 |
| Monoestearato de Glicérido | 0.15 -0.3 |
| Triestearato de Sorbitan (20) ETO | 0.05 -0.1 |
| Color | cbp |
| Sabor | cbp |
| Agente Anti-apelmazante | <u>cbp</u> 100.00 |

FORMULA "PASTEL" (20)

| Ingredientes | % |
|---------------------------------------|----------------------|
| Harina de trigo | 22.47 |
| Azúcar | 29.30 |
| Sólidos de leche ng. | 2.25 |
| Sal | 0.55 |
| Polvo de hornear | 1.22 |
| Cremor tártaro | 0.30 |
| Manteca plástica | 9.70 |
| Monoestearato de Glicerilo (42% alfa) | 0.90 |
| Agua | 16.47 |
| Huevo entero | 1.64 |
| Yema de huevo | <u>15.17</u> |
| | <u><u>100.00</u></u> |

FORMULA "MANTECA LIQUIDA" (20)

| Ingrediente | % |
|----------------------------------|---------------|
| Grasa y aceite | 89.75 |
| Monoglicéridos | 5.00 |
| Polisorbato 60 | 0.25 |
| Gliceril Lacto Palmitato | 2.00 |
| Acido Estearoil lactilico | 1.50 |
| Monoestearato de propilen glicol | 1.50 |
| | <u>100.00</u> |

BIBLIOGRAFIA

1. ANDRES, Cal. "Emulsifier permits reduction in fat content of food". Food Processing, Nov. 80:58 (1980).
2. ARANCIA Comercial "Tensoactivos" Catálogos de Productos.
3. ARANCIA Comercial "Arancia en la Panificación". Catálogo de Productos.
4. ARANCIA Comercial. "Lactipol". Catálogo de Productos.
5. BIRNBAUMH, "Surfactants in Snack Foods". Bakers Digest 53:12 (1979).
6. BURT, D.J. "Use of Emulsifiers in short dough biscuits". Trade Rev. 51:344 (1981).
7. BASIL H. Thewlis. "The fate of stearyl lactylates when used in breadmaking. J.S. Ci. Food Agric. 32:125 (1981).
8. BAILEY, A.E. "Aceites y Grasas Industriales". Ed. Reverte (1951).
9. BARFOD and N. Krog: "Destabilization and fat crystallization of whippable emulsions (toppings) studied by pulsed NMR". Jaocs Vol. 64, No. 1 (Jan 1987).
10. CANAMEX: "El método HLB y su aplicación". Apuntes de Conf.(1984).
11. CODEX of Food Regulations. No. 21 FDA pp. 68-75, 336-407.
12. CHOI Y. R., Lusas, E.W. "Formulation on nondairy coffee whiteners with cottonseed protein isolates". Jaocs Vol. 59, No. 12 (1982).
13. CHUNG O.K., Pomeranz and Finney. "Relation of polar lipid content to mixing requirements and loaf volume potential of hard red winter wheat flour. Cereal Chemm. 59:14 (1982).

14. DEL Vecchio, Anthony, "Emulsifiers and their use in soft wheat products". Baker Digest 49:28 (1975).
15. DURKEE. "Food Emulsifiers". Catálogo de Productos.
16. DANNOG and Hosenev, R.C. "Effect of sodium chloride and sodium dodecyl sulfate on mixograph properties. Cereal Chem. 59:202 (1982).
17. DANNO G., and Hosenev. "Change in flour proteins during dough mixing". Cereal Chem 59:249 (1982).
18. FOOD Chemical Codex, pp. 160-161, 268-269, 632-637, 538-539, 784-787.
19. FOOD Ind. Limited "The application of admul W.O.L. in chocolate manufacture". Technical boletin.
20. FURIA. "Handbook of foof aditives". Ed. CRC.
21. FRIBERG Stig. "Food emulsions". Marcel Deker: Food Science Vol. 5 (1976).
22. GARTI, Wellner, Sarig. "Effect of food emulsifiers on crystal structure and habit of stearic acid". Jaocs (1980).
23. GRINSTED "Grinsted emulsifiers for food". Catálogo de Productos.
24. GROSSKREUTZ, J.G. "A lipoprotein model o wheat gluten structure". Cereal Chem 38:336 (1961).
25. HARTNETT, Deborah. "Cake emulsifiers". AIB, Tech. Bolle tin Vol. II, Issue I (1980).
26. ICI. "Status of ICI Surfactants for foods". Catálogo de Productos.
27. JUNGE, Hosenly and Varriano: "Effect of surfactants on air incorporation in dough and the crumb grain of bread".

- Cereal Chem. 58(5) 338 (1981).
28. JUNGE and Hoseny. "Mechanism by which shortening and certain surfactants improve loaf volume in bread". Cereal Chem. 58(5) 408 (1981).
 29. KROG, N. "Functions of food emulsifiers in food systems". Jaocs 54:124 (1977).
 30. KROG, N. "Theoretical aspects of surfactants in relation to their use in breadmaking". Cereal Chemistry 58:158(1981).
 31. KNIGHTLY, W.H. "The evolution of softener".
 32. LORENZ, K. "Diacteyl tartaric acid esters of monoglycerides as emulsifiers in breads and buns". Baker Digest 57:6(1983).
 33. LAURIDSEN, Birk. "Food emulsifiers: Surface activity, edibility, manufacture, composition and applications. Jaocs. 53:400 (1976).
 34. LON, L. Wilson. "Using polyglycerol esters as an aerating agent in lipid-based confections". Candy and Snack ind. Feb:34 (1980).
 35. MORRISON and Boyd, "Química Orgánica". Fondo Educ. Inter. 3a. Ed. (1973).
 36. PETROWSKI, Gari. "Food grade emulsifiers". Food Teach. Jul: 52:62 (1975).
 37. P. Sherman. "Food emulsions". Food Teach. 15, 394 (1961).
 38. RAKOFF, Rose; Química Orgánica Fundamental: Ed. Limusa 1a. Ed. (1971).
 39. STAUFFER, C.E. "Dough conditioners". Cereal Foods World 28:730 (1983).
 40. STUTZ, R.L., Del Vecchio, A.L. and Tenney, R.J.: "The

role of emulsifiers and dough conditioners in foods. Food Prod. Develop. 10:52 (1973).

41. TSEN and Weber, "Dough properties and proof times of yeasted doughs affected by surfactants". Cereal Chem. 58(3): 180 (1981).
42. THOMPSON, J.B. and Buddemeyer, B.D. "Improvement of flour mixing characteristics by a stearyl lactylate acid salt. Cereal Chem. 38:296 (1954).
43. SONESA & Ander. "Principios de Química". Ed. W. Limusa 3a. Ed. (1975).