

**MARGARINAS**

1.- INTRODUCCIÓN

La margarina fue inventada y patentada por Hypolyte Mège Mouries en Francia, en 1869 [1][2]. Mège Mouries observó que las vacas, incluso tras pasar varios días de ayuno, eran capaces de secretar leche de la cual se podía fabricar mantequilla. Erróneamente pensó que la ubre era capaz de utilizar la grasa corporal del animal y transformarla en mantequilla. Por ello, su patente y sus primeras margarinas, consistían en ubre triturada de vaca, leche, cuajo y oleína extraída por presión a 32°C del sebo de vaca. Su invento recibió un premio por parte de Napoleón III ya que en 1870 un kilo de mantequilla costaba el jornal diario de un trabajador. Con la margarina de Mège Mouries costaba la mitad.

La industria de la margarina empezó con un gran empuje, utilizando en un principio sebos animales. Debido a la gran demanda (300.000 toneladas en 1900) se buscaron otras fuentes grasas alternativas [1]. El proceso de hidrogenación desarrollado a principio de siglo aumentó las posibilidades de utilización de diferentes materias primas, pudiéndose utilizar en la actualidad casi cualquier fuente grasa, dependiendo su utilización de la disponibilidad y el precio.

La margarina se define como una emulsión plástica del tipo agua en aceite, con un porcentaje mínimo de materia grasa del 80% y un contenido máximo en agua del 16%.

Las condiciones organolépticas que el consumidor exige a una margarina son:

- que sea extensible sobre el pan.
- que funda a temperatura de boca.
- que tenga un aroma similar al de la mantequilla

Respecto al primer punto hay que señalar la importancia que tiene la temperatura a que se intente extender la margarina, que está relacionada con su punto de fusión y el contenido en grasa sólida. No será lo mismo una margarina que se unte sacada del refrigerador que otra dejada a temperatura ambiente en un país cálido o un país frío...

2.- FABRICACIÓN DE MARGARINA

En la fabricación de margarinas se distinguen varios procesos

- preparación de la fase acuosa y de la fase grasa.
- pesada y mezcla de ambas fases.
- emulsionado.
- enfriado y cristalización.
- amasado.
- envasado.

2.1) Preparación de la fase acuosa y de la fase grasa.

En un tanque o depósito se pesan los ingredientes y se preparan las mezclas que integrarán cada una de las dos fases.

En la fase agua se pueden añadir sales minerales, leche desnatada, conservadores, saborizantes y cualquier otro componente permitido hidrosoluble. Dependiendo de la calidad bacteriológica del agua o del resto de ingredientes, se procede a su pasteurización o se utiliza directamente.

La fase grasa consiste en la mezcla de diferentes grasas animales o vegetales, grasas hidrogenadas, aceites, emulsionantes, colorantes, nutrientes (vitaminas), saborizantes o cualquier otro ingrediente liposoluble. Normalmente se precisa un calentamiento sobre 45-60°C para fundir las grasas y permitir una correcta mezcla de los ingredientes.

La industria de la margarina puede utilizar casi cualquier tipo de grasa para la elaboración de sus productos. La elección

de unas u otras depende de factores económicos, políticos y de disponibilidad. Para mantener las características de cada producto acabado (punto de fusión, porcentaje de sólidos, textura, sabor, etc...) y que las producciones sean homogéneas, la industria somete a las grasas a ciertas operaciones químicas como la hidrogenación e interesterificación.

- **a) HIDROGENACIÓN**

La hidrogenación es un proceso de manipulación química, a nivel de los ácidos grasos, para producir aceites o grasas con características funcionales específicas [8]. Se caracteriza por:

- la disminución del grado de insaturación de los ácidos grasos, incrementando de este modo su resistencia a la oxidación y modificando su punto de fusión, forma de cristalización y comportamiento plástico.
- la aparición de isómeros TRANS de los ácidos grasos. La finalidad de la misma es disminuir el porcentaje de ácidos grasos poliinsaturados [C18:3 (ác.linolénico)] normalmente por debajo del 3 % .

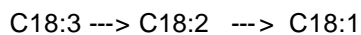
El grado y tipo de hidrogenación determinan el gradiente de fusión de la margarina, así como su estabilidad oxidativa.

Normalmente el proceso se realiza en dos fases, controlando una serie de parámetros que son [2][6]:

- Presión de hidrógeno (entre 0,2 y 10 atm.).
- Temperatura (entre 160 y 220 °C.).
- Velocidad de agitación.
- Cantidad de catalizador (entre 0,01 y 0,2 % de Níquel).

1ª fase en condiciones no selectivas o moderadamente selectivas

Se realiza con catalizadores de níquel activo, entre 190 y 240°C a unas 0,3 atm. de presión de hidrógeno. La finalidad es transformar los ácidos grasos poliinsaturados en monoinsaturados. La reducción de los dobles enlaces no es al azar. Controlando las condiciones de reacción los ácidos grasos más insaturados y, dentro de ellos, los dobles enlaces más alejados del enlace éster del triglicérido, son los más reactivos. Esto permite el paso de 3 dobles enlaces a 2 y posteriormente a 1, evitando la formación de ácidos grasos completamente saturados [2]



deteniendo el proceso antes de llegar a la saturación total (C18:0). Normalmente el proceso se controla mediante el índice de yodo, finalizando al alcanzar valores entre 72-78. El producto así obtenido tiene un punto de fusión todavía bajo (32-34°C).

En este proceso se produce una reordenación de los dobles enlaces y se forma un alto número de enlaces tipo TRANS, pudiendo llegar incluso a un 40 %.

2ª fase en condiciones selectivas

En esta segunda fase se controlan mucho más las condiciones de reacción con el fin de obtener unas grasas con las características deseadas (punto de fusión, índice de yodo...). Se utiliza un catalizador de níquel no activo, pudiendo adicionar un 1-2 % de azufre sobre el peso del níquel para inactivarlo completamente. Las condiciones de trabajo varían entre 175-185 °C y la presión de hidrógeno entre 0,6-1 atm. El proceso se detiene al alcanzar un índice de yodo de 70-71 y se obtiene un producto de punto de fusión 38-40 °C. Los enlaces tipo TRANS pueden llegar a alcanzar valores del 50%.

Una de las grasas más ampliamente utilizadas en la fabricación de margarinas es el aceite de soja refinado [3]. Su abundante producción y disponibilidad, especialmente en EEUU, y su bajo precio la han convertido en la materia prima de elección para realizar el proceso de hidrogenación necesario para disminuir el ácido linoleico obteniendo un aumento de la estabilidad oxidativa y una textura adecuada.

Una correcta selección de las grasas utilizadas y de las condiciones de hidrogenación permiten disminuir el % de ácidos grasos con enlaces de tipo TRANS [8]. Este hecho es importante puesto que se ha relacionado la cantidad de este tipo de dobles enlaces con la aparición de enfermedades cardiovasculares.

La formación de isómeros altera la estructura espacial del triglicérido, dándole características más similares a los

saturados [8]:

C18:2(9c,12t) Cis-Trans linoleico similar al C18:1(9c) oleico

C18:1(9t) Trans oleico similar al C18:0 esteárico

En la naturaleza las grasas vegetales no presentan enlaces TRANS puesto que el paso de una forma CIS a su isómero TRANS no ocurre de forma espontánea sino que requiere de un aporte de energía [4].

La determinación de estos enlaces se realiza por espectroscopía infrarroja entre 925-1000 cm^{-1} dependiendo de las normas AOCS o IUPAC [7]. Las formas TRANS todavía son más estables que las formas CIS, por lo que, en caso de existir, no desaparecen ni varía su cantidad con el paso del tiempo [4].

La utilización de tri-estearinas evita el proceso de hidrogenación, por lo que no se producen enlaces TRANS [1], pero un exceso en su utilización da una textura arenosa debido a su elevado punto de fusión [8]. Algunas fracciones de la grasa de palma presentan un elevado contenido en ácido esteárico, lo cual la hace muy apta para la producción de margarinas con bajo contenido en enlaces TRANS. En estas fracciones las estearinas aparecen de forma natural o bien se obtienen por transesterificación. Otras características que favorecen el uso de las distintas fracciones de grasa de palma en la fabricación de margarinas son [1]:

- Textura y punto de fusión similar a la mantequilla.
- Resistencia a la oxidación.
- Tendencia a cristalizar en forma beta'
- Bajo precio.
- En la grasa no refinada existen carotenos (1000 ppm) que dan color a la margarina disminuyendo la cantidad de colorantes añadidos.
- Las diferentes fracciones presentan diferentes contenidos en sólidos según la temperatura, lo cual las hace aptas para diferentes aplicaciones.

• **b) INTERESTERIFICACIÓN**

La interesterificación es un proceso que cambia la distribución patrón de los ácidos grasos en el triglicérido, obteniéndose grasas con características de fusión y cristalización diferentes [8]. Por ejemplo, triglicéridos que funden a temperatura corporal son EEE, SEE, OSS y otros que funden a temperatura superior a la corporal son SSS y SSE. Los segundos no son adecuados para la producción de margarina puesto que no fundirán en la boca y darán una sensación desagradable.

Se habla de intraesterificación si los cambios ocurren dentro de la misma molécula. El proceso se realiza en reactores a baja temperatura (50-100°C) utilizando como catalizadores metales alcalinos [8]

2.2) Pesada y mezcla de ambas fases.

La proporción de cada una de las fases que constituirán la margarina se puede medir por peso o por volumen. Lo más exacto es pesar los ingredientes para evitar errores debidos a la variación de volumen por la temperatura.

En procesos por lotes o discontinuos se utilizan depósitos báscula para medir el peso y medidores de caudal para controlar el volumen. En el caso de disponer de dos tanques para realizar la emulsión el hecho de que sea un proceso discontinuo no afecta a la producción pues mientras se emulsiona un lote se pesa y mezcla el siguiente. Para procesos continuos se utilizan bombas dosificadoras para todos los ingredientes a la vez [5].

2.3) Emulsionado.

La emulsión se puede realizar en un tanque provisto de un potente agitador o bien mediante una bomba de alta presión. Se utilizan emulsionantes como lecitina y monoglicéridos de ácidos grasos entre otros.

2.4) Enfriado.

Una vez emulsionada, la margarina se hace pasar por enfriadores tubulares a alta presión para que solidifique. Unas

cuchillas rascan la emulsión endurecida y la hacen avanzar.

Al descender la temperatura las grasas cristalizan, pero no lo hacen todas igual, incluso una misma grasa puede cristalizar de diferentes formas según las condiciones. A este fenómeno se le llama polimorfismo [8]. En algunas ocasiones, al elevar la temperatura, una forma cristalina puede fundir pero inmediatamente convertirse en otra forma cristalina de punto de fusión más alto [2][4].

El tipo de cristalización tendrá gran importancia en las características finales de la margarina (textura, punto de fusión...) [8]. Las diferentes formas cristalinas, estudiadas por difracción de Rayos X, se clasifican, de menor a mayor estabilidad termodinámica, tal como indica la [Fig.5], aunque normalmente sólo se habla de 3 formas: alfa, beta', beta.

Al cristalizar, los grupos finales polares tienden a asociarse entre ellos por fuerzas dipolares para formar planos a lo largo de dos ejes mientras que la cadena hidrocarbonada se sitúa a lo largo de un eje perpendicular al plano. La orientación de los periodos en zig-zag de la cadena hidrocarbonada y el ángulo que forman respecto al eje determinan la estabilidad de la estructura cristalina (la forma beta, típica de ácidos grasos saturados, forma un ángulo de 60° respecto al eje perpendicular al plano) [4][8].

Otros factores que influyen en la cristalización son [8]:

- los ácidos grasos que componen los triglicéridos. Tres ácidos grasos iguales suelen cristalizar en forma beta (triestearina) mientras que tres diferentes lo suelen hacer en forma beta'.
- el tipo de ácido graso. Margarinas que tengan en su composición más de un 20% de palmítico cristalizan en forma beta' [5].
- la posición de los ácidos grasos en el triglicérido. En general, los aceites vegetales presentan los ácidos grasos saturados en posición 1 ó 1-3, mientras que la manteca de cerdo tiene el 60% del palmítico en posición 2. Al interesterificar estas grasas varían los porcentajes de situación de la saturación y se consiguen cristalizaciones en forma beta' en vez de beta.

2 estearoil dipalmitato ---> beta'
2 palmitoil diestearato ---> beta

- la forma en que el triglicérido se coloca espacialmente. En la cristalización tipo beta la cadena en posición 2 o central se alinea en la misma dirección que una de las cadenas de los extremos, 1 ó 1', mientras que la otra se dispone paralela ella tomando la forma de silla. El empaquetamiento de los triglicéridos determina formas más o menos compactas de cristales tipo beta. En la cristalización tipo beta' la cadena central se dispone en sentido opuesto a la 1 y 1', tomando la forma de horca o diapasón. La forma alfa es mucho más inestable y variable [2].

El aceite de soja hidrogenado tiende a cristalizar en forma beta. Esto es deseable en margarinas no plásticas (para fritura) puesto que es una forma cristalina más estable, pero es contraproducente en margarinas plásticas (de mesa, para pastelería...) donde se prefiere la cristalización beta'. Adicionando un 5-10 % de aceite de semilla de algodón o de grasa de palma tiende a cristalizar en forma beta'.

Además de la forma de cristalización es de suma importancia el contenido en grasas sólidas (CGS) es decir, el porcentaje de grasa sólida o cristalizada respecto al contenido total de grasa a una temperatura dada, que determina junto con el tipo de cristalización las características de plasticidad de la margarina (extensibilidad, consistencia y fusión) [8]. El CGS se determina por RMN, como mínimo a cuatro temperaturas (10, 20, 30 y 40°C) en Europa y cinco (10, 21, 1, 26,7, 33,3 y 40°C) en E.E.U.U. [6]. Estos valores permiten elaborar una curva o perfil de fusión característica de cada margarina y el "plastic range" o rango de temperatura en el cual una margarina mantiene sus características plásticas [8].

Finalmente, las características plásticas de la margarina también se pueden alterar mediante el uso de aditivos [6]:

- lecitina en dosis bajas disminuye la viscosidad.
- lecitina en dosis altas aumenta la viscosidad.
- ésteres de poliglicerina disminuyen la viscosidad, dan brillo e inhiben la cristalización.
- ésteres de sorbitano aumentan el brillo y la palatabilidad.

2.5) Amasado.

El amasado, de hecho, no es imprescindible para la obtención de margarinas. Se realiza para mejorar la textura de la margarina. En una cristalización en reposo se forma una estructura cristalina primaria que presenta una textura dura y

frágil. Si esta estructura primaria se destruye mediante un amasado se forma una estructura cristalina secundaria más débil y plástica, capaz de recuperarse rápidamente tras un posterior amasamiento [5].

Cada tipo de grasa precisa de un diferente tiempo de reposo y de amasamiento ya que cristalizan a diferente velocidad (grasa de coco cristaliza rápido y la grasa de palma lento). Por ello es necesario disponer de una instalación versátil en cuanto a temperatura, tiempo e intensidad de amasamiento, para poder procesar cualquier tipo de grasa.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- BERGER, K.G.; TEAH, Y.K. (1988) Palm oil: the margarine potential. Food Manufacture International 6-88
- 2.- COULTATE, T.P. Lípidos. En: Alimentos: química de sus componentes (1984) Editorial Acribia. Zaragoza.
- 3.- ERICKSON, D.R. (1990) Formulación de shortenings y margarinas con aceite de soja utilizando un programa de bases hidrogenadas en stock. Alimentación, Equipos y Tecnología. IX (5)
- 4.- MEAD, J.F.; ALFIN-SLATER, R.B.; HOWTON, D.R.; POPJÁK, G. Fatty acids: crystals, monomolecular films and soaps. En: Lipids. Chemistry, biochemistry and nutrition (1986) Editor Plenum Press, New York.
- 5.- PEDERSEN, A.; PARRES, A. (1987) La fabricación de margarina. Tecnología y proceso. Alimentación, Equipos y Tecnología. VI (5)
- 6.- REGUTTI, R. (1988) Fabricación de margarinas y grasas anhidras derivadas del aceite de soja. Alimentación, Equipos y Tecnología. VII (5)
- 7.- ULBERTH, F.; HAIDER, H.J. (1992) Determination of low trans unsaturation in fats by Fourier transform infrared spectroscopy. Journal of Food Science. 57 (6)
- 8.- WONG, D.W.S. Lipids. En: Mechanism and theory in food chemistry (1989) Editor Van Nostrand Reinhold, New York.