

Estudio del proceso de solidificación de la materia grasa láctea

J. CAMEJO CORRALES Y F. CISNEROS PESTANA

Departamento de Tecnología Láctea, Dirección de Bioingeniería, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de La Habana, Cuba

Recibido: 15 de febrero de 1985

ABSTRACT. It was studied, by means of Nuclear Magnetic Resonance, the extent of solidification of milk fat at 10; 12 and 14 °C . At each temperature, the quantity of solid fat increases with time up to a maximum equilibrium value; this value increases as temperature decreases. After 5 h it has been solidificated the 88; 94 and 98 % of the solidificable fat at 14; 12 and 10 °C respectively. It's developed the mathematical treatment of the process.

RESUMEN. Se determinaron las variaciones en el contenido de grasa solidificada, durante 5 h y 20 min a las temperaturas de 10; 12 y 14 °C mediante un equipo de Resonancia Magnética Nuclear. Se puso de manifiesto un incremento del mismo a medida que la temperatura decrecía y en cada temperatura un aumento con el decursar del tiempo. Igualmente se encontró que al final del proceso (~ 5 h) se había solidificado el 88; 94 y 98 % del total de grasa solidificable a 14; 12 y 10 °C respectivamente. Se desarrolla el proceso matemático que describe el fenómeno de la solidificación.

INTRODUCCION

En la calidad y estabilidad de la mantequilla influye un conjunto de factores externos, no intrínsecos de la materia prima, como son entre otros, los tratamientos térmicos ejercidos sobre la crema y la mantequilla los cuales favorecen el contenido de grasa sólida, así como, los tratamientos mecánicos que la mantequilla recibe durante el proceso de producción.

Tverdokhlev^{1,2} mediante ensayos difractométricos determinó la extensión de la grasa láctea solidificada cuando fue sometida a temperaturas y tiempos de enfriamiento diferentes; precisando que una efectiva solidificación de la materia grasa ocurre en los primeros 30 min de enfriamiento y que el máximo de solidificación ocurre a las 2 ó 3 h a temperaturas entre 8 y 10 °C y entre las 3 y 5 h a temperaturas mayores.

El objetivo del presente trabajo ha sido caracterizar el comportamiento del proceso de solidificación de la grasa láctea a diferentes temperaturas y su variación en el tiempo.

MATERIALES Y METODOS

La grasa láctea obtenida a partir de mantequilla fundida fue filtrada, lavada y secada al vacío. La misma se licuó a temperaturas entre 50 y 60 °C y se enfrió hasta las temperaturas estudiadas de 10; 12 y 14 °C, en un período de 45 min .

Las determinaciones se realizaron mediante un equipo de resonancia magnética nuclear (RMN) de baja resolución, New Port-Oxford, Inglés, específico para determinaciones rápidas que permite medir las relaciones sólido-líquido, haciendo uso de la resonancia del protón de hidrógeno presente en la grasa líquida al encontrarse en un campo magnético oscilatorio.

Inmediatamente se evaluó el grado de solidificación (primera determinación, tiempo = 0), posteriormente el resto de las determinaciones se hicieron a distintos intervalos de tiempo hasta alcanzar 350 min .

La señal de resonancia emitida es ampliada y medida por el equipo.

La cantidad de muestra utilizada en cada una de las determinaciones fue de alrededor de 5 a 6 g .

Con la señal emitida por la muestra y la señal del patrón de referencia (aceite de girasol, líquido a las temperaturas estudiadas) se determinó la cantidad de sólidos (%) a través de la expresión:

$$\begin{aligned} \% \text{ de sólidos a } T^{\circ}\text{C} &= \\ &= 100 \left[1 - \left(\frac{\text{señal de la grasa a } T^{\circ}\text{C}}{\text{señal de la grasa a } 50^{\circ}\text{C}} \cdot \frac{\text{señal del aceite a } 50^{\circ}\text{C}}{\text{señal del aceite a } T^{\circ}\text{C}} \right) \right] \end{aligned}$$

donde:

T temperatura

La variabilidad del método es de 2,3 % para 10 determinaciones.

RESULTADOS Y DISCUSION

Al analizar los resultados que se presentan en la Tabla I, se pone de manifiesto, un incremento del contenido de grasa sólida a medida que la temperatura decrece y en cada temperatura un aumento con el decursar del tiempo, resultados éstos que coinciden con los encontrados por otros investigadores^{3,4}.

El análisis estadístico de los resultados reveló diferencias significativas ($p = 0,05$) entre el contenido de grasa sólida a las 3 temperaturas estudiadas. Para ello se realizó en cada tiempo un análisis de varianza de clasificación simple entre las 3 temperaturas y posteriormente se le aplicó a los resultados la prueba de Duncan.

Como puede apreciarse al final del proceso (5 h), se encontró a 10 °C un mayor contenido de grasa solidificada, 98 % del total de grasa solidificable, sin embargo, el contenido a 12 °C fue sólo un 4 % menor, mientras que a 14 °C la diferencia fue de un 10%.

En la figura 1 se muestran las curvas de comportamiento del incremento de grasa solidificada con respecto al tiempo, donde se puede apreciar que la velocidad en el proceso de solidificación de la grasa láctea no es uniforme en el tiempo.

Tverdokhlev y col.⁴ aplicando la difracción al estudio de la solidificación de la grasa láctea encontraron curvas de solidificación en función del tiempo a temperaturas constantes entre 0 y 10 °C, en las cuales se distinguieron dos zonas de aumento de cantidad de fase sólida,

separadas por un período de inducción que duraba entre 15 y 20 min. Estas zonas fueron interpretadas como correspondientes a la solidificación de glicéridos de alto y bajo punto de fusión respectivamente.

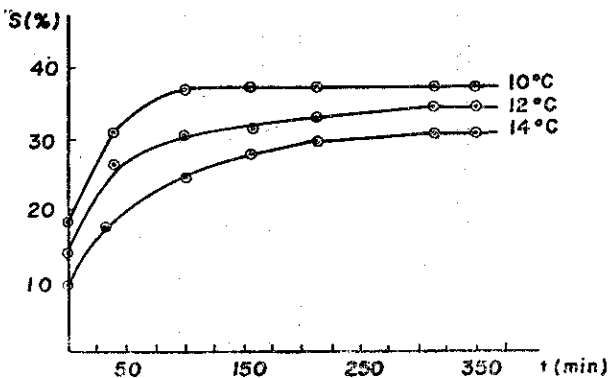


Fig. 1. Variaciones del contenido de grasa sólida en el tiempo

En los resultados (Fig. 1) no se evidenció la existencia de estas zonas. Se observa un comportamiento similar a las 3 temperaturas estudiadas, incrementándose el contenido de sólidos en los primeros 100 a 150 min para mantenerse posteriormente prácticamente constante, lo cual pudiera estar relacionado con el rango de temperaturas estudiado o con la técnica experimental utilizada.

Modelo cinético del proceso de solidificación. Solidificación máxima

El proceso de cristalización ha sido estudiado por diversos autores, utilizando técnicas difractométricas³⁻⁵. De Man⁵ planteó que la solidificación de la grasa a temperatura constante respondía a un modelo cinético de primer orden.

Los resultados obtenidos en este trabajo, no se ajustaron a la cinética de primer orden, y en su lugar se consideró el proceso de solidificación como un fenómeno transiente en el cual coexisten dos procesos físicos opuestos, donde uno de ellos es la incorporación de moléculas de la fase líquida a la fase sólida con una cinética de orden cero y una velocidad determinada exclusivamente por la temperatura. El segundo proceso es el escape de moléculas de la fase sólida siguiendo una cinética de primer orden, cuya velocidad depende del nivel de temperatura y de la cantidad de fase sólida presente.

La velocidad de este segundo proceso crece a medida que aumenta la cantidad de fase sólida hasta llegar a un estado de equilibrio cuando se igualan las velocidades de los dos procesos, implicando ello un valor definido de la cantidad de fase sólida correspondiente al equilibrio para cada nivel de temperatura.

TABLA I

Variaciones del contenido de grasa sólida a diferentes temperaturas durante el tiempo de enfriamiento

Temperatura (°C)	Tiempo (min)						
	0	30	100	155	210	310	350
10	18,31 ± 0,69	31,52 ± 0,77	36,86 ± 0,35	36,81 ± 0,55	37,59 ± 0,49	37,80 ± 0,32	37,79 ± 0,46
12	13,97 ± 0,62	26,44 ± 0,63	30,37 ± 0,28	31,44 ± 0,45	32,99 ± 0,40	34,74 ± 0,26	34,49 ± 0,35
14	9,19 ± 0,69	17,57 ± 0,80	24,24 ± 0,40	27,61 ± 0,55	29,25 ± 0,49	30,73 ± 0,32	30,24 ± 0,40

Valores medios ± límite de confianza al 95 %

n = 3

Desarrollo matemático

Fase líquida

$$dS_e = k'_1 dt$$



$$dS_e = K_2 S_t dt$$

Fase sólida

En un diferencial de tiempo

Donde:

S_t = Contenido de grasa solidificada en el tiempo = t

S_0 = Contenido de grasa solidificada en el tiempo t = 0

$$S_t = S + S_0$$

Donde:

$$dS_e = dS_s + dS$$

$$k'_1 dt = k_2 S_t dt + dS$$

$$k'_1 dt = k_2 S_0 dt + k_2 S dt + dS$$

$$\frac{dS}{dt} = k'_1 - k_2 S_0 - k_2 S \quad k'_1 - k_2 S_0 = k_1$$

$$k_1 = \frac{dS}{dt} + k_2 S \tag{1}$$

Ecuación diferencial lineal de primer orden cuya solución se realizó mediante el factor de integración $C^{k_2 t}$; quedando:

$$S e^{k_2 t} = \frac{k_1}{k_2} C^{k_2 t} + C \tag{2}$$

Para evaluar C recordando que $S = 0$ cuando $t = 0$,

$$C = - \frac{k_1}{k_2}$$

Por otra parte, mediante una expansión en serie de Taylor se tiene:

$$C^{k_2 t} = 1 + k_2 t + \dots$$

Sustituyendo la ecuación 2 resulta que:

$$S + k_2 t S = \frac{k_1}{k_2} + K_1 t - \frac{k_1}{k_2}$$

$$S (1 + k_2 t) = k_1 t$$

$$S = \frac{k_1 t}{1 + k_2 t}$$

Ecuación que describe el proceso de solidificación

O sea:

$$S k_2 t + S = k_1 t$$

Dividiendo por $k_1 S$ se tiene:

$$\frac{k_2}{k_1} t + \frac{1}{k_1} = \frac{t}{S}$$

Esta es la expresión de una línea recta a la cual se han ajustado perfectamente los resultados encontrados en las experiencias a 10; 12 y 14 °C (Fig. 2 y Tabla II) y a partir de los cuales se puede hallar k_1 y k_2 .

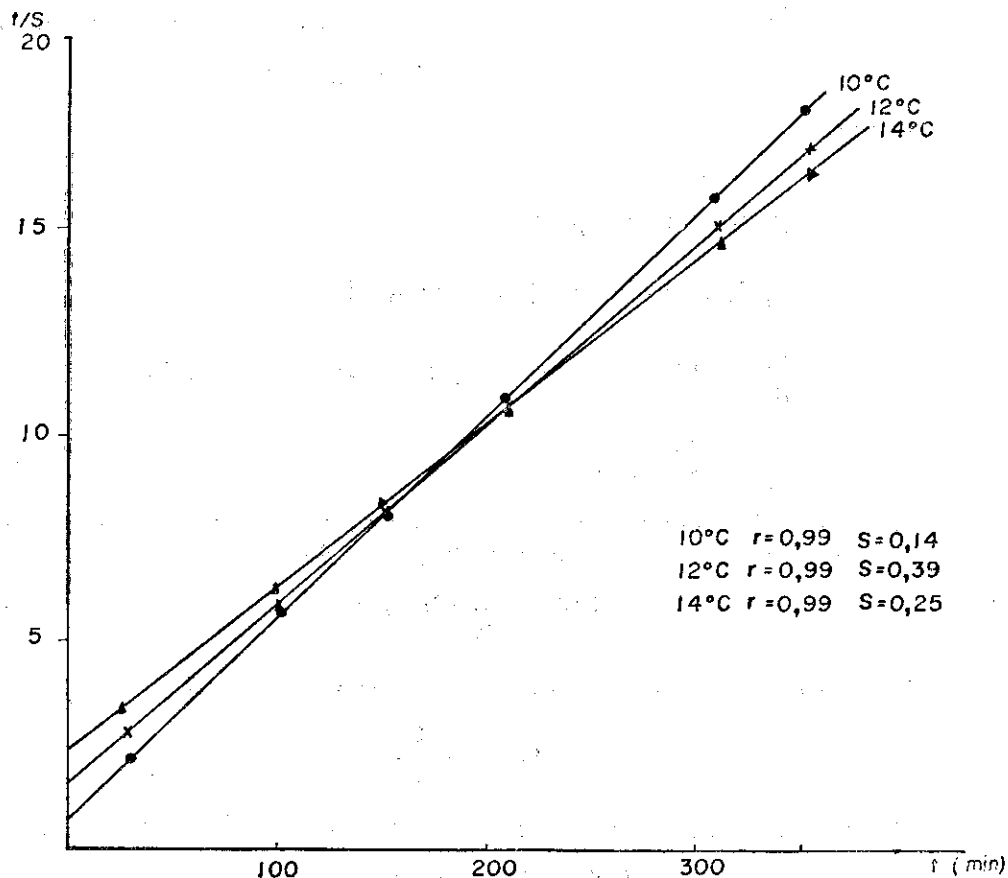


Fig. 2. Transformación lineal de la expresión cinética del proceso de solidificación

Por otra parte, reconsiderando la ecuación 1 se tiene:

$$\frac{dS}{dt} + k_2 S = k_1$$

Cuando S se haga máximo $\frac{dS}{dt} = 0$ y entonces:

$$S_{max} = k_1/k_2$$

k_1/k_2 pudiera ser la constante de equilibrio del sistema, una pseudo-constante de equilibrio, desde el momento que se presenta un fenómeno físico. Siendo esta la constante de equilibrio del sistema, es posible aplicar la relación de Arrhenius:

$$k_1/k_2 = Ae^{-E/RT}$$

$$\log k_1/k_2 = \log A - \frac{E}{2,303 R} \cdot \frac{1}{T}$$

TABLA II

Modelos de correlación

Temperatura (°C)	Modelos	r	F
14	$t/S = 0,040 t + 2,35$	0,998*	1 322,18*
12	$t/S = 0,044 t + 1,51$	0,997*	669,83*
10	$t/S = 0,049 t + 0,65$	0,999*	6 098,45*

t = tiempo

S = (S_t - S₀)

S_t = grasa solidificada (%)

* Valor altamente significativo

A partir de los resultados encontrados a las diferentes temperaturas estudiadas para k_1/k_2 , k_1 y k_2 (Tabla III) se tiene:

T (°C)	$\log k_1$	$\log k_2$	T K	1/T
14	$\bar{1},628 9$	$\bar{2},230 4$	287	$3,48 \cdot 10^{-3}$
12	$\bar{1},820 3$	$\bar{2},460 4$	285	$3,51 \cdot 10^{-3}$
10	$\bar{0},181 5$	$\bar{2},875 6$	283	$3,53 \cdot 10^{-3}$

El gráfico de $\log k_1/k_2$ como función de $1/T$ a las tres temperaturas estudiadas se muestra en la figura 3.

La expresión para la línea recta encontrada fue:

$$\log \frac{k_1}{k_2} = 7,55 - \frac{1767,5}{T}$$

con un coeficiente de correlación de:

$$r = 0,988$$

Esta expresión permite determinar la cantidad de fase sólida correspondiente al equilibrio para cada temperatura, siendo de la forma:

$$S_{\max} = A C^{k/t} \quad \text{donde } k = -E/R$$

TABLA III

Constantes de equilibrio del sistema

Temperatura (°C)	k_1/k_2	k_1	k_2
14	25,00	0,425 5	0,017 0
12	22,72	0,662 2	0,029 1
10	20,32	1,529 0	0,075 2

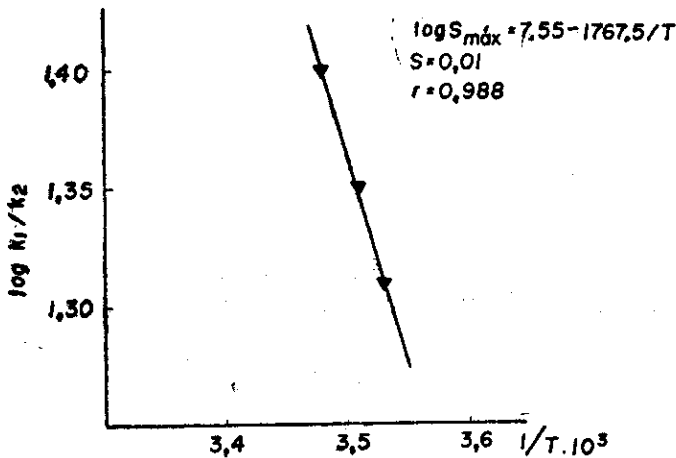


Fig. 3. Dependencia de la pseudoconstante de equilibrio (k_1/k_2) con la temperatura

Este tipo de análisis para el fenómeno de solidificación no ha sido descrito, ni utilizado con anterioridad, por tanto, el modelo desarrollado, así como su tratamiento matemático pudiera resultar de utilidad para estudios más detallados en este campo; siendo necesario extender este análisis a un rango mayor de temperaturas.

A través de estas expresiones se encontró que a 14; 12 y 10 °C el contenido de grasa sólida obtenido al cabo de 5 h fue del 88; 94 y 98 % respectivamente del máximo solidificable a cada temperatura. Como se

puede apreciar a 12 y 10 °C prácticamente toda la grasa solidificable, se ha solidificado en este tiempo, momento a partir del cual el proceso se hace extremadamente lento.

CONCLUSIONES

El proceso de solidificación de la materia grasa durante el enfriamiento puede ser descrito por la relación $S = k_1 t / k_2 t + 1$ y el mecanismo cinético correspondiente, el cual permite también expresar el máximo de solidificación a cada temperatura por una expresión de la forma:

$$S_{max} = A C^{k/t}$$

Se precisó que al cabo de las 5 h de enfriamiento a 10; 12 y 14 °C se había solidificado el 98; 94 y 88 % respectivamente de la grasa solidificable.

REFERENCIAS

1. TVERDOKHLEV G.V. *Dairy Sci. Abstr.* 20, 757, 1958.
2. TVERDOKHLEV G.V. 16th Int. Dairy Cong., 155, 1962.
3. ERESKO G.A. *Dairy Sci. Abstr.* (5965), 36, 672, 1974.
4. TVERDOKHLEV G.V. AND GULYAEV-ZAITSEV. XVII th Int. Dairy Cong., Section C2, 283, 1966.
5. MAN J.M. DE. Referido por Brenner, J.R. *Fund. of Dairy Chem.* Chapter 10, 474, 1963.