



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

---

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**PROGRAMA DE POSGRADO EN BIOPROCESOS**

**EFECTO DE GRASAS ALTERNATIVAS A LA  
MANTECA DE CACAO EN LA CRISTALIZACIÓN  
Y ESTABILIDAD DEL CHOCOLATE**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRA EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS**

PRESENTA:

**MARTHA CITLALI MATA LÓPEZ**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**DRA. ELENA DIBILDOX ALVARADO**

El programa de Maestría en Ciencias en Bioprocesos de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACyT, con registro 000588 en el Nivel Maestría (Consolidado)

**Con financiamiento de:**

Beca-Tesis del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT): CVU: 107727, Número de beca 784099.

**Proyecto realizado en:**

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



Efecto de grasas alternativas a la manteca de cacao en la cristalización y estabilidad del chocolate por Mata López Martha Citlali se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

El presente trabajo fue sometido a un análisis de similitud en la plataforma “turnitin”(<https://www.turnitin.com/es>). El informe de originalidad reporta un 11 % de similitud.

Efecto de grasas alternativas a la manteca de cacao en la cristalización y estabilidad del chocolate

---

INFORME DE ORIGINALIDAD

---

**11 %**

ÍNDICE DE SIMILITUD

---



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**PROGRAMA DE POSGRADO EN BIOPROCESOS**

**EFECTO DE GRASAS ALTERNATIVAS A LA  
MANTECA DE CACAO EN LA  
CRISTALIZACIÓN Y ESTABILIDAD DEL  
CHOCOLATE**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**MAESTRA EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS**

PRESENTA:  
**MARTHA CITLALI MATA LÓPEZ**

**DIRECTOR DE TESIS:**  
**DRa. ELENA DIBILDOX ALVARADO**

**SINODALES:**

**PRESIDENTE:**  
**DRa. Elena Dibildox Alvarado**

\_\_\_\_\_

**SECRETARIO:**  
**DRa. Avelina Franco Vega**

\_\_\_\_\_

**VOCAL:**  
**DR. Jaime David Pérez Martínez**

\_\_\_\_\_

SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P.

NOVIEMBRE 2022

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**PROGRAMA DE POSGRADO EN BIOPROCESOS**

**EFFECTO DE GRASAS ALTERNATIVAS A LA  
MANTECA DE CACAO EN LA  
CRISTALIZACIÓN Y ESTABILIDAD DEL  
CHOCOLATE**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**MAESTRA EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS**

PRESENTA:  
**MARTHA CITLALI MATA LÓPEZ**

**DIRECTOR DE TESIS:**  
**DRa. ELENA DIBILDOX ALVARADO**

**SINODALES:**

**DRa. Elena Dibildox Alvarado**

\_\_\_\_\_

**DRa. Avelina Franco Vega**

\_\_\_\_\_

**DR. Jaime David Pérez Martínez**

\_\_\_\_\_

**Subcomité de tesis**

**Directora de tesis**

Dra. Elena Dibildox Alvarado  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

**Asesor de tesis**

Avelina Franco Vega  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

**Asesor de tesis**

Jaime David Pérez Martínez  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

## **Agradecimientos Académicos**

A mi directora de tesis, Dra. Elena Dibildox Alvarado, gracias por todas sus aportaciones académicas. Durante mis estudios de maestría me sumergí de conocimientos, en donde cada día era una aventura nueva, agradezco su paciencia, su entrega y dedicación, la cual valoro y aprecio con mucho cariño, nuevamente infinitas gracias.

A mi comité tutorial, Dr. Jaime David Pérez Martínez y Dra. Avelina Franco Vega, agradezco de todo corazón el tiempo, sus aportaciones y sugerencias que me brindaron para enriquecer esta investigación.

A la Dra. Gabriela Ávila de la Rosa, gracias por todo tu ayuda y tus capacitaciones durante mi estancia en laboratorio, en este transcurso pude aprender mucho de ti.

A la IQ. Ana Lourdes Rodríguez Villanueva, por su asistencia en realizar las corridas de análisis de difracción de rayos X en el departamento de Rayos X de la FCQ-UASLP.

## **Agradecimientos Personales**

Primeramente, agradecer a mis padres Martha López y Humberto Mata, por siempre brindarme su amor, su apoyo incondicional y palabras de aliento que me han servido para siempre continuar, agradezco sus sacrificios porque sé que han sido muchos y que gracias a ellos he podido llegar hasta aquí, gracias por siempre sembrar en mí el ampliar mis conocimientos, los amo.

A mi compañera de aventuras, mi hermana Azalia, por siempre sacarme una sonrisa, por sus palabras que me sirvieron para creer en mí, eres una persona que siempre me inspira a continuar y ver que todo es posible, te amo Crash.

A David Castro, gracias por acompañarme en esta aventura con un sinfín de emociones, gracias por escucharme, por tu amor, paciencia, por estar ahí cuando más lo he necesitado y siempre buscar la manera de animarme cuando los días se ponían complicados, gracias infinitas, Te amo.

Al Doctor Juan Ángel, que ahora se ha convertido en un buen amigo, gracias a usted conocí este posgrado, gracias por sus consejos, su apoyo y motivación, gracias por siempre creer en mí. Lo aprecio y estimo mucho.

A mis compañeros de laboratorio de Biopolímeros Alimentarios, gracias por brindarme sus conocimientos y consejos, gracias por los momentos compartidos, me llevo muy buenos recuerdos de ustedes, los quiero.

Gracias a cada uno de ustedes, porque sin su ayuda esto no hubiera sido posible. ¡Infinitas gracias!

## ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE TABLAS.....	IV
ÍNDICE DE FIGURAS.....	V
RESUMEN.....	VII
ABSTRACT.....	IX
1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. MARCO TEÓRICO.....	4
2.1 Chocolate .....	4
2.1.1 Ingredientes del chocolate .....	4
2.1.2 Proceso de elaboración del chocolate .....	9
2.2 Cristalización y polimorfismo de grasas vegetales .....	11
2.3 Grasas alternativas de la manteca de cacao .....	15
2.3.1 Grasas equivalentes de manteca de cacao .....	15
2.3.2 Grasas sustitutas de manteca de cacao .....	16
2.3.3 Grasas reemplazantes de manteca de cacao .....	16
2.4 Diagramas de fase para la manteca de cacao .....	18
2.5 Regulación en el uso de grasas alternativas de la manteca de cacao.....	20
2.6 Análisis fisicoquímico de grasas vegetales de confitería .....	21
2.6.1 Estudio de propiedades térmicas de manteca de cacao y grasas alternativas.....	22
2.6.2 Contenido de grasa sólida .....	22
2.6.3 Difracción de rayos X.....	23
2.7 Análisis complementarios en chocolate.....	24
2.7.1 Textura .....	24
2.7.2 Desarrollo de <i>fat bloom</i> . .....	25
9. BIBLIOGRAFÍA .....	29



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2.1.</b> Estados polimórficos de la manteca de cacao, sus puntos de fusión y estabilidad .....	<b>9</b>
<b>Tabla 2.2.</b> Características polimórficas de la manteca de cacao .....	<b>14</b>
<b>Tabla 2.3</b> Propiedades de los subgrupos de grasas alternativas de manteca de cacao.....	<b>17</b>
<b>Tabla 2.4.</b> Composición % (p/p) de los principales tipos de chocolate en base seca.....	<b>21</b>
<b>Tabla 6.1.</b> Especificaciones para los chocolates y productos tipo chocolate elaborados.....	<b>29</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> Procesamiento de la mazorca de cacao para la producción de manteca de cacao y cocoa.....	<b>7</b>
<b>Figura 2.2</b> Proceso de elaboración de chocolate.....	<b>9</b>
<b>Figura 2.3</b> Estructuras típicas de empaquetamiento en TAGs .....	<b>14</b>
<b>Figura 2.4</b> Diagramas de fase de triacilglicéridos simétricos y asimétricos (a) SOS/OSO, (b) POP/OPO, (c) SOS/rac-SSO, (d) POP/rac-PPO.....	<b>19</b>
<b>Figura 2.5</b> Apariencia externa de un chocolate con fat <i>bloom</i> tipo 1.....	<b>26</b>
<b>Figura 2.6</b> Apariencia externa de un chocolate con fat <i>bloom</i> tipo 2.....	<b>27</b>
<b>Figura 2.7.</b> Apariencia externa de un chocolate con fat <i>bloom</i> tipo 3.....	<b>27</b>

## RESUMEN

Se estudiaron las propiedades fisicoquímicas de la manteca de cacao (MC) y grasas alternativas de nueva generación tanto equivalentes (ILLEXAO SC-80 e ILLEXAO CB-50) como sustitutas (CEBES LS-75 y CEBES NH-85). Así también fueron estudiadas las mezclas de manteca de cacao con la grasa alternativa MC:ILLEXAO SC-80 a seis proporciones diferentes. Para la evaluación del comportamiento de chocolates y productos tipo chocolate, fueron contempladas diferentes formulaciones. Así, se estudiaron tanto chocolates con una formulación tradicional, así como productos tipo chocolate en dos presentaciones: a base de una mezcla MC con grasa equivalente y empleando solo grasa sustituta. La caracterización de todas las grasas, incluyó análisis de perfil de ácidos grasos (AG), triacilglicéridos (TAGs), perfil térmico y contenido de sólidos grasos, mientras que los chocolates y productos tipo chocolate fueron evaluados durante su vida de anaquel por 90 días, en cuanto a su contenido de sólidos grasos, dureza, punto de fusión, polimorfismo y desarrollo de *fat bloom*. La composición en triacilglicéridos de las grasas equivalentes fue muy parecida a los de la manteca de cacao, formados principalmente por los ácidos grasos palmítico, esteárico y oleico, no así los de las grasas sustitutas, que resultaron ser ricos en los ácidos grasos de cadena corta como el láurico y mirístico. El empleo de grasas alternativas en la formulación de productos tipo chocolate tuvo un efecto positivo en su estabilidad durante su vida de anaquel.

**Palabras clave:** Cristalización, manteca de cacao, grasas alternativas, estabilidad de chocolate.

## **ABSTRACT**

The physicochemical properties of cocoa butter (MC) and new generation alternative fats, both equivalent (ILLEXAO SC-80 and ILLEXAO CB-50) and substitutes (CEBES LS-75 and CEBES NH-85), were studied. Likewise, MC:ILLEXAO SC-80 mixtures at six different proportions. For the evaluation of the behavior of chocolates and chocolate-type products, different formulations were contemplated. Thus, both chocolates with a traditional formulation were studied, as well as chocolate-type products in two presentations: based on an MC mixture with equivalent fat and using only substitute fat. The characterization of all fats included analysis of the fatty acid (FA) profile, triacylglycerides (TAGs), thermal profile, and fat solids content, while chocolates and chocolate-type products were evaluated during their shelf life for 90 days, in terms of its fat solids content, hardness, melting point, polymorphism and fat bloom development. The triacylglyceride composition of the equivalent fats was very similar to that of cocoa butter, formed mainly by palmitic, stearic and oleic fatty acids, but not those of the substitute fats, which turned out to be rich in short-chain fatty acids like lauric and myristic. The use of alternative fats in the formulation of chocolate-type products had a positive effect on their stability during their shelf life.

**Keywords:** Crystallization, cocoa butter, alternative fats, chocolate stability.

## 1. INTRODUCCIÓN

El chocolate es uno de los placeres alimentarios más populares alrededor del mundo, consumido como un aperitivo de primera calidad por su distintivo sabor (Li y *col.*, 2021; Talbot, 2012). Desde el punto de vista coloidal, el chocolate está formado por micropartículas principalmente azúcar y cocoa, dispersas en una fase grasa compuesta mayoritariamente por manteca de cacao (MC) (Sonwai y Rousseau, 2010). Fernandes y *col.* (2013) mencionan que la buena calidad de los chocolates está influenciada tanto por la composición de triacilglicéridos de la MC como por su proceso de cristalización. La MC puede presentar cristales que varían desde el polimorfo sub- $\alpha$  hasta el  $\beta_1$  o en su correspondencia, cristales de la forma I a la VI, en donde se requiere que ésta cristalice en el polimorfo  $\beta_2$  o forma V, que es alcanzado durante el proceso de temperado (Talbot, 2012). Dichos cristales se distinguen por tener una alta estabilidad termodinámica (Afoakwa y *col.*, 2007) y brindar al producto final las características físicas deseadas, tales como excelente brillo, crujido (snap), textura suave, apariencia, sabor, adecuada fusión y una buena sensación en la boca (Podchong y *col.*, 2020; Naik y Kumar, 2014; Jahurul y *col.*, 2013; Afoakwa y *col.*, 2008).

Por sus características la MC es entonces el ingrediente principal en chocolates, sin embargo, es una grasa costosa en comparación a otras grasas y aceites vegetales comerciales, esto debido a la escasa producción de cacao y a la gran demanda de chocolate en el mercado (Huang y *col.*, 2021). Por ello, teniendo en cuenta criterios tanto económicos como tecnológicos, los fabricantes de chocolate y confitería han buscado otras opciones para sustituir la MC en la fabricación de chocolates (Borhan y *col.*, 2011). En este contexto, se encuentran en el mercado grasas alternativas a la manteca de cacao (AMC) que en general son hasta 40 % menos costosas que ésta (<https://www.confectioneryproduction.com>), y que provienen principalmente de grasas vegetales. Las grasas AMC pueden tener propiedades similares a la MC (ej., perfil de fusión, polimorfismo, composición química; Biswas y *col.*, 2016; Smith, 2012; Salas y

col., 2011) y, por su aplicación práctica se clasifican en tres grandes grupo o categorías conocidas como: grasas equivalentes, grasas sustitutas y grasas reemplazantes.

La compatibilidad de las grasas AMC con la MC se hace evidente con la elaboración de diagramas de fase que describen las condiciones límite de las fracciones sólido-líquidas de un sistema, en función de las temperaturas de cristalización y fusión del mismo. Dichos diagramas de fases pueden ser complementados con las fases de las formas cristalinas existentes a una dada condición (Joshi y col., 2020, Liu y col., 2018; Hendrix y col., 2016).

Es importante tomar en cuenta que el uso de una grasa AMC está limitada en las formulaciones de chocolate, esto dependiendo de las normativas de cada país (Talbot, 2012). En el caso particular de México, la NOM-186 limita la sustitución de éstas grasas a una adición no mayor al 5 % (en base a la masa total del producto final), para conservar la denominación de “chocolate”. Si la adición de la grasa AMC es mayor al porcentaje indicado, entonces el producto será denominado “tipo chocolate”.

Las grasas AMC han sido estudiadas desde hace décadas (Martin, 1988), sin embargo, es importante reconocer que estas eran producidas generalmente por procesos de hidrogenación parcial de aceites (Smith, 2012; Pease, 1985), procesos que han sido tema de estudio en donde se ha demostrado que ocasionan la presencia de ácidos grasos *trans*, caracterizados por aumentar el riesgo de enfermedades coronarias y obesidad (Li y Liu, 2019; Liu y col., 2018; Martin y col., 2013; Mozaffarian y col., 2006). Así, desde el punto de vista salud, entidades como la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Organización Panamericana de la Salud (OPS) recomiendan la eliminación de los ácidos grasos *trans* de los alimentos. Debido a esto, la industria del chocolate se ha dado a la búsqueda de grasas libres de ácidos *trans* y menor contenido de ácidos grasos saturados (también reconocidos por su efecto negativo a la salud), identificadas como grasas AMC de nueva generación, producidas preferentemente por interesterificación ya sea química o enzimática (Lee y col., 2008),

ofreciendo mejoras respecto a sus propiedades fisicoquímicas y brindando productos más estables (<https://www.aak.com>).

Publicaciones recientes como las de Syafira y *col.* (2021), Zhang y *col.*, (2020), Biswas y *col.* (2017) y Kadivar y *col.* (2016), muestran estudios acerca de grasas AMC producidas ya sea a base de aceite de girasol, aceite de palma o aceite de palmiste, sin embargo, no se han encontrado resultados de investigaciones centradas en grasas AMC de nueva generación, consideradas como aquellas grasas que son elaboradas por grasas no hidrogenadas y caracterizadas por brindar una mejora en el perfil de ácidos grasos saturados, rápida cristalización, una buena retención del brillo en las superficies del chocolate, estabilidad térmica, de *fat bloom* y buenas propiedades sensoriales.

## **2. MARCO TEÓRICO**

### **2.1 Chocolate**

El nombre chocolate proviene de la palabra náhuatl xocoatl y es considerado como una fase grasa en donde se encuentran suspensiones de partículas (alrededor del 70 % en total) como la cocoa y el azúcar (Afoakwa y *col.*, 2007). La fase grasa está compuesta principalmente por MC, la cual es la responsable de brindarle las características únicas al chocolate como el brillo, textura y su comportamiento de fusión (Verstringe y *col.*, 2012).

Existen diversos tipos de chocolate, sin embargo, las principales variedades se clasifican en tres categorías: chocolates oscuros, chocolates con leche y chocolates blancos (Afoakwa y *col.*, 2007). Syafira y *col.* (2021) mencionan que las proporciones de los ingredientes utilizados para la elaboración de cada uno de estos tipos, afecta las características sensoriales del producto final, como su textura, brillo, comportamiento de flujo y fusión (Saputro y *col.*, 2018). Una buena calidad de chocolate estará influenciada por dos factores principales: su composición (ya que ésta determina las diferentes interacciones entre todos los ingredientes) y la cristalización de la MC (etapa más importante durante la elaboración del chocolate y productos de confitería) (Fernandes y *col.*, 2013).

#### **2.1.1 Ingredientes del chocolate**

Los ingredientes del chocolate varían según del tipo que se trate (ej., chocolate con leche, blanco, negro, entre otros). En general, el chocolate negro (caracterizado por presentar una mayor concentración de sólidos totales de cacao) está formado por azúcar, lecitina, licor de cacao, cocoa y MC (NOM-186). Las características de estos ingredientes se describen a continuación:

##### Azúcar

El contenido de azúcar en el chocolate es aproximadamente del 50 %, siendo principalmente utilizada la sacarosa, aunque también se puede emplear lactosa



cuando el chocolate contiene leche. Los cristales de azúcar generalmente son muy puros (más del 99.9 %) y pueden presentar diferentes tamaños, no obstante, la mayoría de los fabricantes de chocolate utilizan azúcar con un tamaño de partícula entre 0.6 y 1.0 mm, debido a que este tamaño de cristales favorece el adecuado flujo del chocolate en la línea de producción y facilita la reducción de tamaño de partícula durante la etapa de refinado (Beckett, 2001).

### Lecitina

La lecitina está compuesta por moléculas anfifílicas, constituídas por fosfolípidos como la fosfatidilcolina, fosfatidiletanol-amina y fosfatidilinositol (Kindlein y *col.*, 2015), debido a su composición es utilizada como emulsificante en productos complejos como el chocolate. Pequeñas concentraciones de lecitina durante la elaboración del chocolate tiene funciones importantes en sus propiedades reológicas, como el provocar una reducción en la viscosidad (Hartel y *col.*, 2018) ocasionada por la interacción lecitina-azúcar. De acuerdo a la propiedad del azúcar no puede interactuar con la MC, por lo tanto el trabajo de la lecitina consiste en posicionarse en la superficie de las partículas de azúcar las cuales se relacionan con el grupo hidrofílico, mientras que su cadena alifática interactúa con la manteca de cacao (Kindlein y *col.*, 2015).

### Licor de cacao

Durante la molienda de los granos de cacao, es rota la pared celular liberándose una pasta móvil homogénea conocida como licor de cacao o bien, masa de cacao (Belitz y *col.*, 2009). El nombre licor hace referencia a una sustancia líquida o fluida constituida en un 53 % por MC, un 17 % de carbohidratos, 11 % de proteínas, 6 % de taninos y un 1.5 % de teobromina (Kamphuis, 2017). El licor de cacao es un elemento importante dentro de las formulaciones del chocolate, ya que brinda características sensoriales significativas en la textura y en la sensación bucal al consumirlo (Puchol y *col.*, 2021).

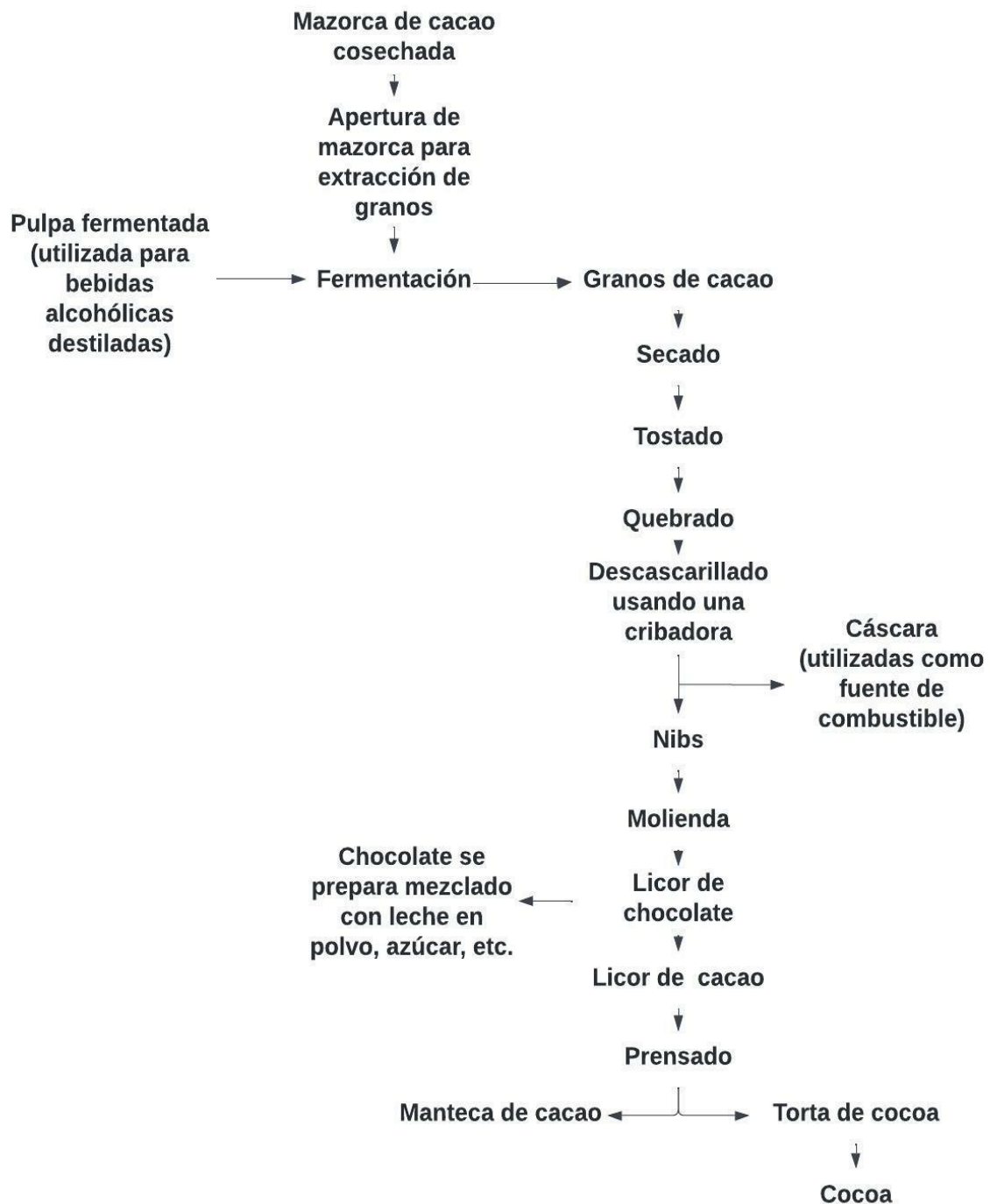
## Cocoa

La cocoa o polvo de cacao consiste en la fracción no grasa del licor de cacao (Meursing, 2009) y es utilizado ampliamente en la industria de alimentos. En su forma natural la cocoa presenta un pH del 5.5 (Belitz y *col.*, 2009), es una fuente rica en fibra (26-40 %), proteínas (15-20 %), carbohidratos (cerca del 15 %), lípidos (10- 12 %) y contiene minerales y vitaminas (Ramiro-Puig y Castell, 2009). La cocoa se obtiene de los granos del cacao (*Theobroma cacao*), en donde después de la cosecha son tratados para obtener virutas o nibs de cacao (productos que se encuentran en trozos pequeños y se consiguen después de un proceso de descascarillado) (Gibson, 2018), que son tostados y molidos, para obtener el licor de cacao, posteriormente por métodos de prensado mecánico se extrae la grasa, la porción desgrasada es conocida como cocoa (Meursing, 2009). La cocoa es muy utilizada en los chocolates ya que brinda un agradable sabor y color al producto final (Li y *col.*, 2012).

## Manteca de cacao

El árbol *Theobroma cacao* produce frutos conocidos como mazorcas de cacao, que en su interior contienen aproximadamente entre 30 y 40 semillas o granos de cacao. Por medio de una serie de procesos como la fermentación del grano, secado, tostado, descascarillado y finalmente extracción de la grasa por presión, se obtiene la MC (Naik y Kumar, 2014) (Figura 2.1). Por provenir de una fuente natural, la composición de la MC dependerá de su origen, siendo los principales países productores América del Sur y Central, África Occidental, Asia y Oceanía, en donde es notable la diferencia entre su composición química y propiedades físicas, debido a las condiciones ambientales de cada región (ej., suelo, humedad, temperatura, etc.) (Marty-Terrade y Marangoni, 2012).

La MC es el principal ingrediente en las formulaciones de chocolate (Podchong y *col.*, 2020; Verstringe y *col.*, 2012) y es encargada de proveer las propiedades físicas al chocolate que están influenciadas por la composición química de la MC, formada



**Figura 2.1.** Procesamiento de la mazorca de cacao para la producción de manteca de cacao y cocoa. Tomada de Naik y Kumar, 2014.

principalmente por triacilglicéridos (TAGs) compuestos por ácidos grasos de cadena larga, como el palmítico (C<sub>16:0</sub>), esteárico (C<sub>18:0</sub>), oleico (C<sub>18:1</sub>), linoleico (C<sub>18:2</sub>) y en una menor cantidad ácidos grasos de cadena media como el láurico (C<sub>12:0</sub>) y el mirístico (C<sub>14:0</sub>) (Jahurul y col., 2013). Estos están asociados mayoritariamente en tres TAGs principales: 1,3-dipalmitoil-2-oleoil glicerol (POP), 1-palmitoil-2-oleoil-3-estearoil glicerol (POS) y 1,3-distearoil-2-oleoil glicerol (SOS), los cuales pudieran encontrarse en concentraciones de 18.27 %, 42.08 % y 26.39 % respectivamente, sin embargo, pueden variar dependiendo de su origen (Lipp y col., 2001). La MC se encuentra en estado sólido a temperatura ambiente (~25 °C) y funde alrededor de los 33-34 °C (Watanabe y col., 2021; Naik y Kumar, 2014; Verstringe y col., 2012). A diferencia de otras grasas, la MC puede cristalizar en seis estados polimórficos que pueden ser nombrados por números romanos desde la forma I hasta la forma VI (Wille y Lutton, 1966) o bien, por letras griegas desde la forma sub- $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  y  $\beta_1$  (Larsson, 1966), aumentando en estos órdenes, su estabilidad y punto de fusión derivado de la composición de ácidos grasos que conforman los TAGs presentes en la MC (Sato, 1999) (Tabla 2.1). La forma polimórfica que presenta la mayor estabilidad es la estructura VI ( $\beta_1$ ) (34-36 °C), sin embargo, no es deseada para la elaboración de chocolates ya que ocasiona una textura arenosa. La estructura cristalina V ( $\beta_2$ ) es la más deseada (Devos y col., 2021) y es alcanzada por medio de un proceso de temperado, reconocido como un proceso de precrystalización básicamente empleado para inducir este polimorfo. El temperado consiste en un manejo de temperaturas controladas para proveer la cristalización de los TAGs de la MC, haciendo que estos funcionen como “cristales semilla” para su posterior cristalización, con la finalidad de conseguir una buena calidad en el producto (Talbot, 2012). Ésta estructura es la responsable de brindarle al chocolate una buena calidad, proporcionando excelente brillo, snap, textura suave, apariencia, sabor, fusión y una adecuada sensación en la boca (Podchong y col., 2020; Naik y col., 2014; Jahurul y col., 2013; Afoakwa y col., 2008). Una mala cristalización produce defectos en la calidad del chocolate (Afoakwa y col., 2009) conocidos principalmente como *fat bloom*, defecto físico producido por factores como la recristalización de la MC por un

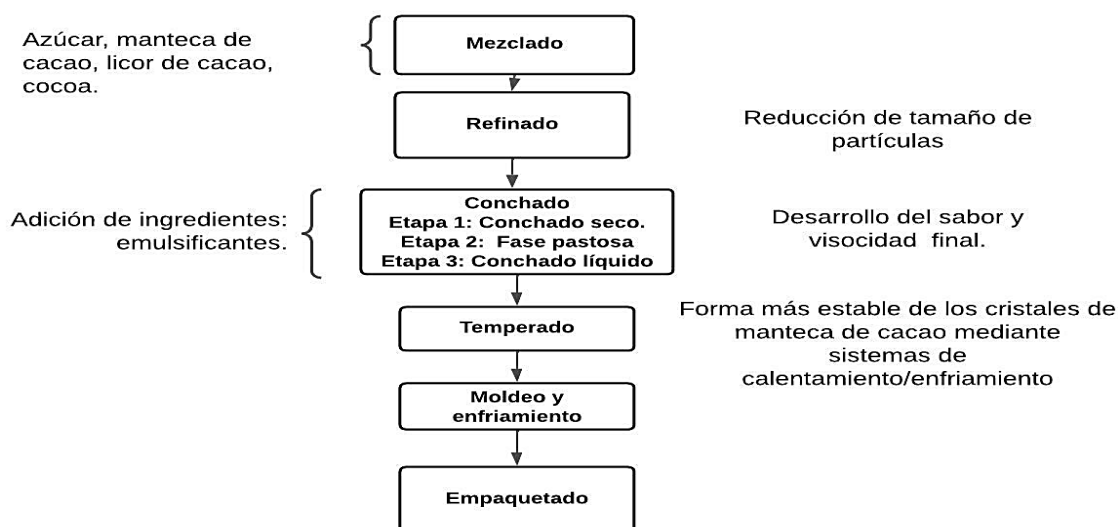
mal procedimiento durante el temperado o un mal almacenamiento, causando de esta forma una capa blanquecina o grisácea en la superficie de los chocolates, originando una textura dura y pérdida de brillo (Beckett, 2001).

**Tabla 2.1.** Estados polimórficos de la manteca de cacao, sus puntos de fusión y estabilidad (Wille y Lutton, 1966; MacMillan y col. 2003).

Estado polimórfico	Temperatura de fusión °C (°F)	Estabilidad
I/ sub- $\alpha$	17.3 (63)	Menos estable
II/ $\alpha$	23.3 (74)	Menos estable
III/ $\beta'_2$	25.5 (78)	Metaestable
IV/ $\beta'_1$	27.5 (82)	Metaestable
V/ $\beta_2$	33.8 (93)	Estable
VI/ $\beta_1$	36.4 (97)	Más estable

### 2.1.2 Proceso de elaboración del chocolate

El proceso general de elaboración de chocolate se presenta en la Figura 2.2, en donde se resumen las principales etapas involucradas.



**Figura 2.2.** Proceso de elaboración de chocolate. Tomado de Babin, 2005.

### Mezclado y refinado de ingredientes.

El azúcar y licor de cacao se añaden juntos con una porción de manteca de cacao para refinar. Un buen mezclado debe garantizar que todos los ingredientes estén perfectamente unidos, creando una pasta homogénea y uniforme. La mezcla de ingredientes se puede llevar a cabo mediante dos formas de procesamiento: la continua y la intermitente (Garrido, 2015). La pasta resultante está constituida por partículas de gran tamaño por lo que es necesario realizar una refinación, operación que consiste en reducir los fragmentos sólidos con tamaños iniciales de entre 100-150 micras, mediante una refinadora con dos a cinco rodillos los cuales ejercen presión. Las partículas se calientan y se fracturan modificando así su estructura, alcanzando un tamaño final entre 15 y 35 micras el cual es adecuado para influir positivamente en las propiedades sensoriales del chocolate (Glicerina y col., 2013; Beckett, 2001).

### Conchado

El conchado maneja temperaturas que pueden oscilar entre 50 °C y es una de las operaciones más importantes de la elaboración del chocolate (Shafi y col., 2018). Aquí, se continúa con la ruptura de los granos de cacao y conjuntamente las partículas de azúcar son recubiertas con la MC para que al ingerir el chocolate haya un derretimiento suave en la boca. Además, durante esta etapa se hace la eliminación de humedad, se mejoran los aromas deseables (pirazinas) con el calentamiento de la mezcla, así como también se logra la eliminación de aromas no deseados (ácido acético). Cuando este proceso está por finalizar, se añaden a la mezcla un poco de manteca de cacao y emulsificante (generalmente lecitina) (Gibson, 2018).

### Temperado

Para que el chocolate cristalice de forma adecuada ( $\beta_2$  o V), se requiere de un proceso de temperado. Éste consiste en un manejo de temperaturas, en donde primeramente se realiza un enfriamiento de 50 °C (temperatura manejada durante el proceso de conchado) hasta 27 °C para generar los cristales metaestables  $\beta'_1$  (con la finalidad de transformar fácilmente a cristales estables  $\beta$ ), posteriormente se eleva la

temperatura unos pocos grados centígrados entre los 31-32 °C (Rincón y Herrera, 2013) generando el desarrollo de cristales estables  $\beta_2$  y fundiendo los metaestables como  $\beta'_1$ . Los cristales  $\beta_2$  tendrán la función de “cristales semilla” para la posterior cristalización del chocolate (Garrido, 2015). Un buen temperado garantiza el desarrollo de cristales  $\beta_2$ , una rápida solidificación y contracción, textura agradable, el no derretimiento a temperatura ambiente, una superficie brillante y retardo al desarrollo de *fat bloom* durante el almacenamiento (Hartel y col., 2018). Es el temperado entonces, una etapa importante en la cristalización de la grasa del chocolate.

### Enfriamiento y empaquetado

Después de generarse los “cristales semilla” de la MC en el chocolate, se requiere de un proceso de enfriamiento para garantizar que estos solidifiquen a la MC restante en la forma cristalina adecuada ( $\beta_2$ ) (Hartel y col., 2018). El control de temperatura y velocidad de enfriamiento, son factores fundamentales para el desarrollo de una adecuada cristalización. Si la velocidad de enfriamiento es inadecuada se desarrollan cristales inestables, creando problemas en el chocolate como lo es el *fat bloom* (Garti y Hartel, 2012). Al terminar el proceso de enfriamiento el chocolate está listo para ser empaquetado.

## **2.2 Cristalización y polimorfismo de grasas vegetales**

Un factor importante dentro de la elaboración de chocolates es el proceso de cristalización. La cristalización de grasas es un proceso de transformación del estado líquido al sólido, que estará influenciada por la composición molecular y la orientación de las moléculas de TAGs que componen un sistema lipídico (Metin y Hartel, 2005). El proceso de cristalización se lleva a cabo en tres etapas: nucleación, crecimiento y maduración de cristales.

### Nucleación

Esta etapa se refiere a la aparición de los primeros núcleos de cristales hasta que estos alcancen el tamaño crítico para desarrollarse en cristales, pudiendo ser esta

de dos tipos, ya sea nucleación primaria y bien secundaria. La nucleación primaria a su vez puede ser homogénea (los TAGs se relacionan entre sí en ausencia de partículas extrañas y requiere un alto grado de subenfriamiento es decir 30 °C por debajo de su temperatura de fusión) o heterogénea (inducida por la presencia de impurezas y requiere un bajo grado de subenfriamiento 3 °C) (Shahidi, 2005). Por otro lado, la nucleación secundaria continúa con la cristalización de TAGs en los núcleos ya formados primariamente (Agrawal y *col.*, 2015).

### Crecimiento del cristal

Consiste en el desarrollo o incremento de tamaño de los núcleos cristalinos. Durante este proceso ocurre un descenso en la fuerza impulsora de la cristalización y la eliminación del calor latente, hasta que finaliza el crecimiento y toman formas estructurales cristalinas esféricas o de aguja (Hartel y *col.*, 2008; Marangoni y Rousseau, 1999).

### Maduración de cristal

En esta etapa final, los cristales desarrollados forman una red cristalina con características específicas, en donde los cristales pequeños se aglomeran o agregan en cristales más grandes, hasta alcanzar su arreglo estructural (Hartel y *col.*, 2008).

El estudio de la cristalización para la MC ha demostrado que una mayor concentración de TAGs saturados (ej. SOS) ocasionan una nucleación y crecimiento del cristal más rápido que aquellas con una mayor composición de TAGs insaturados (ej. SOO, POO) (Loisel y *col.*, 1998) sin embargo, es importante tomar en cuenta que la grasa está compuesta por material no graso (ej., minerales, humedad y sólidos de cacao) y por glicéridos (ej., monoglicéridos, diglicéridos, ácidos grasos libres), que pueden afectar la estabilidad de la cristalización, obstaculizando el crecimiento del cristal por posicionarse en las superficies del mismo, impidiendo así que este continúe con su desarrollo (Lechter, 2012).



Las características específicas del cristal pueden revelarse en el polimorfismo (Sato, 2001) que se resume como la facilidad que tienen los TAGs de cristalizar en diferentes estados o formas, manteniendo su misma composición química ( Sasaki y col., 2012 ; Sato y col., 1989). Las diferentes formas cristalinas son conocidas principalmente como  $\alpha$ ,  $\beta'$ ,  $\beta$  y tienen propiedades físicas únicas como su textura y fusión. Las condiciones de pureza, calentamiento, enfriamiento, la presencia de núcleos cristalinos, la interacción entre los diferentes TAGs involucrados en la composición de la grasa, serán factores que influirán en la formación del cristal (Badui, 2006; Nawar, 1992). Sin embargo, la tasa de nucleación (regida por factores tanto termodinámicos como cinéticos), es la principal influyente en la cristalización polimórfica. Durante este proceso, ocurre la llamada ley de Ostwald, que dice que el polimorfo generalmente menos estable cristaliza primero, siempre y cuando la nucleación se induzca bajo grandes factores cinéticos (ej., sobresaturación y subenfriamiento) siendo este último el estado termodinámico más empleado en el campo de los lípidos.), en cambio, cuando existen factores externos (ej., presión, cambios de temperatura, estimulación por ultrasonido, etc.) la ley no puede ser cumplida (Sato, 2001).

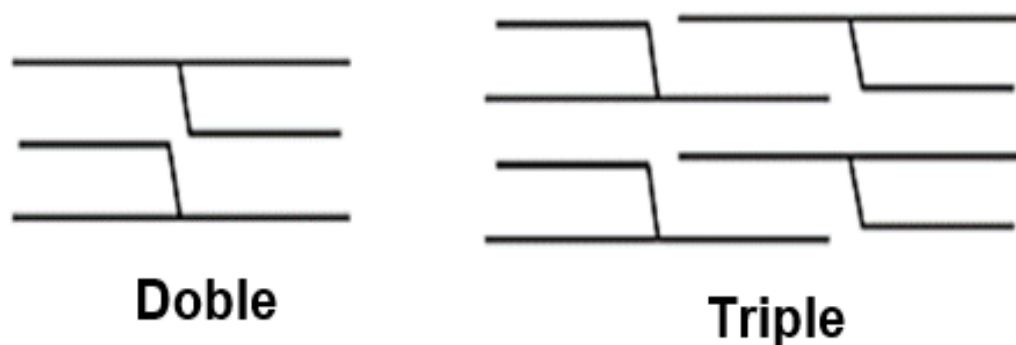
Existen diferentes técnicas que realizan el estudio del polimorfismo, tales como espectroscopia infrarroja, resonancia magnética nuclear, calorimetría diferencial de barrido y difracción de rayos X (Badui, 2006), siendo esta última la más utilizada ya que brinda mayor información. Como ya se había mencionado, la MC se caracteriza por presentar seis tipos de polimorfos (Sasaki y col., 2012). Su clasificación se realiza de acuerdo a las estructuras subcelulares que definen el tipo de empaquetamiento de acuerdo a las distancias interplanares entre las cadenas alifáticas a través de la lamela (Tabla 2.2) (Larsson, 1966). Al ser unidades repetitivas en diferentes regiones de la longitud lamelar de la celda unitaria, desempeñan un rol importante en el comportamiento de las mezclas entre diferentes tipos de TAGs en una fase sólida. Cuando los tres ácidos grasos unidos al glicerol tienen propiedades químicas iguales

o similares forman una estructura de cadena doble, sin embargo, cuando alguno de ellos es diferente a los demás, se forman estructuras de cadena triple (Figura 2.3).

**Tabla 2.2.** Características polimórficas de la manteca de cacao (Wille y Lutton, 1966; Vaeck, 1960).

Estado polimórfico	Estructura subcelular	Longitud de cadena	Distancia interplanar (nm)
I/ sub- $\alpha$	n.d*	doble	0.370-0.419
II/ $\alpha$	H	doble	0.424
III/ $\beta'_2$	O( $\perp$ ).	doble	0.386-0.425
IV/ $\beta'_1$	O( $\perp$ ).	doble	0.415-0.435
V/ $\beta_2$	T( $\parallel$ )	triple	0.398-0.367 y 0.458
VI/ $\beta_1$	T( $\parallel$ )	triple	0.370-0.459

n.d\* no determinado. H: hexagonal, O( $\perp$ ): ortorrómbico y perpendicular, T( $\parallel$ ): triclinico y paralelo.



**Figura 2.3.** Estructuras típicas de empaquetamiento en TAGs. Tomada de Sato, 1999.

La estructura polimórfica con menor estabilidad es la forma  $\alpha$  y dependiendo del tratamiento térmico a que se someta la grasa, ocurrirá una transformación a polimorfos más estables ya sea a  $\beta'$  (metaestable) o en la forma  $\beta$  (con mayor estabilidad) (Sato, 1999). El polimorfo  $\beta_2$ , se caracteriza por presentar principalmente el espacio interplanar a los 0.458-0.460 nm y presenta un empaquetamiento triclinico perpendicular (//) y es la estructura cristalina más densa (Himawan y col., 2006).

### **2.3 Grasas alternativas de la manteca de cacao**

La principal funcionalidad de grasas alternativas de manteca de cacao (AMC), es crear productos de chocolate con menores costos de producción y sostenibilidad, asimismo crear mejoras respecto a sus propiedades fisicoquímicas como la resistencia térmica y el *fat bloom* (Ewens y col., 2021). Las grasas AMC se clasifican en tres grandes grupos: grasas equivalentes de manteca de cacao (EMC), grasas sustitutas de manteca de cacao (SMC) y grasas reemplazantes de manteca de cacao (RMC); sus generalidades están descritas la Tabla 2.3.

#### **2.3.1 Grasas equivalentes de manteca de cacao**

Las grasas EMC tienen propiedades físicas y químicas similares a la MC, lo que hace que estas grasas vegetales tengan una excelente compatibilidad y puedan mezclarse con la MC sin ocasionar alteraciones en las propiedades físicas. Éstas grasas pueden clasificarse en dos subgrupos, nombradas como extensoras de manteca de cacao o bien, mejoradoras de manteca de cacao. Las grasas EMC provienen principalmente de aceites vegetales como palma (*Elaeis guineensis* y *Elaeis olifera*), illipe (*Shorea spp.*), karité (*Butyrospermum parkii*), sal (*Shorea robusta*), kokum gurgi (*Garcinia indica*) y mango kernel (*Mangifera indica*) (Jia y col., 2019). Las principales ventajas son: reducción de costos en la elaboración de chocolates, mejora la tolerancia con grasa láctea, mejor resistencia térmica y estabilidad al *fat bloom* (Shukla, 2006).

### **2.3.2 Grasas sustitutas de manteca de cacao**

Las SMC son grasas láuricas que tienen propiedades físicas similares a la MC, sin embargo, presentan diferencias respecto a sus propiedades químicas, por esta razón no es posible realizar mezclas con la MC. Las grasas SMC están compuestas por ácidos grasos de cadena media como el ácido láurico (entre un 47 % y 48 %), ocasionando que se encuentren sólidas a temperatura ambiente pero con un perfil de fusión entre los 30 y 35 °C (Biswas y col., 2018; Shukla, 2006). Hassim y Dian en 2017, reportaron que estas grasas se obtienen por procesos de fraccionamiento e interesterificación, son altamente utilizadas en productos de confitería y sus principales ventajas son presentar un solo tipo de polimorfismo  $\beta'_1$  por lo tanto, no es necesario realizar la etapa del temperado, únicamente se produce un acondicionamiento disminuyendo la temperatura para generar estos cristales metaestables y posteriormente se transformen en cristales  $\beta_2$ . Las grasas SMC presentan excelente sabor, rápida solidificación, excelente brillo y son de menor costo en comparación con la MC (Shukla, 2006).

### **2.3.3 Grasas reemplazantes de manteca de cacao**

Las grasas RMC son grasas no láuricas similares en algunas de sus propiedades composicionales con la MC, por tal motivo son compatibles en porciones pequeñas con esta grasa (Mohd Hassim y col., 2018; Lipp y Anklam, 1998). Samsudin y Pantzaris (1995) mencionan que las grasas RMC se obtienen de aceites que se encuentran líquidos a temperatura ambiente, en donde se requiere de un proceso de hidrogenación parcial para lograr la consistencia adecuada. Las fuentes de grasas no láuricas incluyen aceites como: oleína de palma, aceite de soja, aceite de algodón, aceite de colza y girasol (Hendrix y col., 2016; Smith, 2012). Una de sus principales desventajas es su elevado contenido de ácidos grasos *trans* (entre el 25 % y 55 %), como el ácido graso eláídico, conformado por 18 átomos de carbono con una insaturación en configuración *trans* (Smith, 2012), esto debido al proceso de hidrogenación requerido para su obtención.

**Tabla 2.3** Propiedades de los subgrupos de grasas alternativas de manteca de cacao (Lipp y Anklam,1998; Brinkmann, 1992).

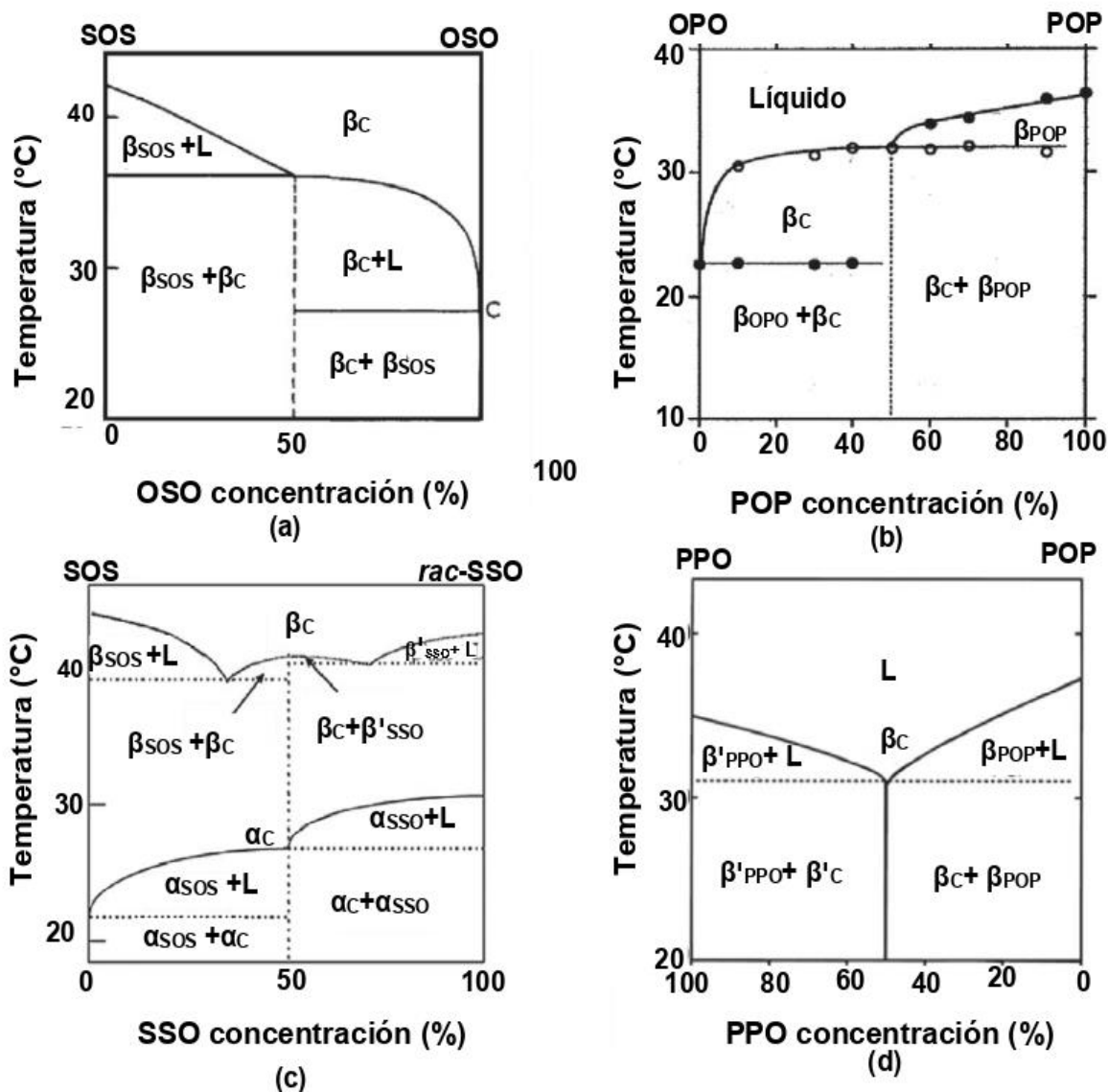
Propiedades	GRASAS ALTERNATIVAS DE MANTECA DE CACAO		
	Equivalentes	Sustitutas	Reemplazantes
Tipos de ácidos grasos	Grasas no láuricas	Grasas láuricas	Grasas no láuricas
Propiedades físicas y químicas	Ácidos grasos, TAGs, temperatura de fusión y polimorfismo, similares a la MC	Ácidos grasos y TAGs diferentes a la MC. Similares en morfología de cristales y contenido de sólidos grasos	La distribución de los ácidos grasos es similar a la de la MC, pero la estructura de los TAGs es completamente diferente
Propiedades de mezcla	Mezcla en cualquier proporción con la MC	Sustitución total de la MC	Sólo en pequeñas proporciones se puede mezclar con la MC.
Principales ácidos grasos	Palmítico (P), Esteárico (S), Oleico (O), Linoleico (L), Araquídico (A)	Láurico (L), Mirístico (M)	Elaídico (E), Esteárico (S), Oleico (O), Linoleico (L), Araquídico (A)
Principales triacilglicéridos	POP, POS, SOS	LLL, LLM, LMM	PEE, SEE

## 2.4 Diagramas de fase para la manteca de cacao

El comportamiento de fase para los alimentos con matriz lipídica suele ser muy complejo y requiere ser analizado para controlar las propiedades en estudio. Es bien conocido que la principal composición de las grasas es a base de TAGs, sin embargo, existen diferentes clasificaciones, ya que los TAGs pueden estar esterificados por ácidos grasos saturados, insaturados o bien por una mezcla de estos. En este sentido, se pueden presentar diferentes puntos de fusión. Por lo tanto, en las grasas naturales complejas, algunos TAGs son cristalinos mientras que otros pueden seguir siendo líquidos (Hartel, 2008). Al mezclarse TAGs de diferentes sistemas grasos (ej., grasas AMC), resulta importante conocer el efecto de mezclar un TAG con otro, este comportamiento puede ser estudiado mediante los diagramas de fase, que son modelos simplificados que ayudan a comprender el comportamiento de compatibilidad en un sistema graso, en donde se reflejan los cambios en el polimorfismo y en las propiedades térmicas descritos por medio de las condiciones límite de separación y partición de los componentes (Joshi y col., 2020; Zhang y col., 2018 ;Timms, 1984).

El estudio de la MC por medio de diagramas de fase ha demostrado interacciones moleculares específicas entre la composición de TAGs presentes en ella y su compatibilidad con otras grasas y aceites (ej., grasas AMC). La interacción entre TAGs simétricos como SOS/OSO y POP/OPO de mezclas binarias de la MC se muestran en la Figura 2.4. El polimorfo estable  $\beta_2$  de la MC, está representado en el diagrama de fases como  $\beta_c$ . El comportamiento de los triacilglicéridos SOS/OSO muestra dos fases monotéticas (Koyano y col., 1992), al igual que el diagrama de fases entre los TAGs de tipo POP/OPO (Figura 2.4 b) (Minato y col., 1997). Por otra parte, las interacciones entre TAGs simétricos y asimétricos como SOS/SSO y POP/PPO, presentan un polimorfo estable para SOS y POP  $\beta_2$ , mientras que en los TAGs SSO y PPO es  $\beta'$ . El diagrama de fase POP/PPO (Figura 2.4 c) presenta dos fases monotéticas de  $\beta'_{PPO}/\beta_c$  y  $\beta_c/\beta_{POP}$  (Minato y col., 1997). La interacción entre SOS/SSO (Figura 2.4 d) presenta dos fases eutécticas ( $\beta'_{SSO}/\beta_c$  y  $\beta_c/\beta_{SOS}$ ) y dos fases

monotéticas ( $\alpha_{SSO}/\alpha_c$  y  $\alpha_c/\beta_{SOS}$ ) (Takeuchi y *col.*, 2002). La mayoría de los sistemas grasos comprenden por lo menos la mezcla de diez TAGs principales, en donde la



**Figura 2.4.** Diagramas de fase de triacilglicéridos simétricos y asimétricos (a) SOS/OSO, (b) POP/OPO, (c) SOS/rac-SSO, (d) POP/rac-PPO. (P: ácido palmítico, O: ácido oleico, S: ácido esteárico). Tomada de Zhang y *col.*, 2018.

mayoría de los estudios que se han realizado son respecto a mezclas binarias (Timms, 1984). Los diagramas monotécticos de la Figura 2.4 indican que los dos componentes son miscibles en todas las concentraciones, en donde únicamente pueden existir dos fases homogéneas; líquida y sólida. La fase eutéctica se encuentra con mayor frecuencia en sistemas de mezclas binarias de TAGs, el punto eutéctico es la temperatura más baja de fusión de ambos componentes, este punto no puede descender indefinidamente, ya que este tiene un punto máximo (Hartel, 2008). Debido a que el comportamiento de fase es muy variado en los sistemas de mezclas de MC, se puede resumir que las interacciones moleculares que actúan para la estabilización de las mezclas binarias se diferencian por el empaquetamiento de cadena alifática, la conformación del glicerol y el apilamiento del grupo metilo terminal (Ghazani y Marangoni, 2019).

## **2.5 Regulación en el uso de grasas alternativas de la manteca de cacao**

Existen distintas normativas alrededor del mundo que definen la composición del chocolate siendo las más conocidas las de Estados Unidos, la Unión Europea y el Codex Alimentarius (que incluye los países de África, Asia, Europa, América Latina y el Caribe, América del Norte y Pacífico Sudoccidental) (Talbot, 2012). Para el caso de México, se rige bajo la NORMA Oficial Mexicana NOM-186, ésta define las especificaciones sanitarias y comerciales tanto del cacao, el chocolate y productos derivados del mismo, además, establece la denominación genérica y específica de dichos productos, en donde se exponen las limitaciones de adición de grasas AMC, tal como se muestra en la Tabla 2.4, en donde únicamente se presenta a manera de resumen la composición correspondiente para el chocolate amargo u oscuro, el chocolate con leche y el chocolate blanco, son diferenciados principalmente por la cantidad de cacao presente, así como también la cantidad de azúcar añadida o la presencia o ausencia de la leche en la formulación.

La adición de grasas vegetales distintas a la MC no debe exceder del 5 % de la



masa del producto terminado, de ser así, los productos podrán ser denominados chocolates siempre y cuando se les anteponga el texto “Sabor a” o productos “Tipo chocolate” (NOM-186). Además de tener que regular la adición de las grasas AMC y las materias primas utilizadas en el chocolate, es importante garantizar una buena calidad al consumidor, para ello es necesario realizar análisis que permitan estudiar las características fisicoquímicas de la fase grasa utilizada durante su elaboración.

**Tabla 2.4.** Composición % (p/p) de los principales tipos de chocolates en base seca (Norma Oficial Mexicana, NOM-186).

Producto	MC total	Cocoa desgrasada totalmente	Sólidos grasos totales del cacao	Grasa butírica total	Sólidos grasos totales de la leche	Sólidos grasos totales del cacao y leche	Grasa vegetal diferente a la MC
Chocolate amargo u oscuro	≥22	≥18	≥ 40				≤5
Chocolate con leche	≥20	≥2.5	≥25	≥2.5	≥14	≥40	≤5
Chocolate blanco	≥20		≥20	≥3.5	≥14	≥34	≤5

MC: Manteca de cacao

## 2.6 Análisis fisicoquímico de grasas vegetales de confitería

La finalidad de realizar pruebas fisicoquímicas consiste en conocer y analizar las propiedades de la MC y sus grasas alternativas (ej., equivalentes y sustitutas), así como también las formulaciones de chocolate y productos tipo chocolate. Los análisis más representativos son los siguientes:

### **2.6.1 Estudio de propiedades térmicas de manteca de cacao y grasas alternativas**

El perfil de fusión de la MC y sus grasas alternativas es un parámetro necesario a conocer para el desarrollo de chocolates (González y *col.*, 2012). Una de las técnicas más utilizadas para el estudio térmico de las grasas es la calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) en donde se obtienen termogramas de flujo de calor (J/g) en fusión de la temperatura. Las repuestas obtenidas por medio de los termogramas son los procesos exotérmicos (liberación de calor), procesos endotérmicos (absorción de calor), entalpías de fusión y de cristalización (Corradini y Peleg, 2008), respuestas que son generadas por un programa térmico al que se somete la grasa y se mide la potencia suministrada en comparación con una referencia (Grompone y *col.*, 1999). La complejidad y variedad de los perfiles térmicos está determinada principalmente por una mezcla de TAGs, debido a que son el principal constituyente de las grasas y los aceites (Himawan y *col.*, 2006; Kaisersberger, 1989).

### **2.6.2 Contenido de grasa sólida**

El contenido de grasa sólida (SFC) es un factor importante para el desarrollo de una buena textura en diversos alimentos como lo es el caso del chocolate, ya que el contenido de grasa sólida a una cierta temperatura establece su finalidad de uso (Teles y *col.*, 2012), además, el SFC a una temperatura determinada refleja los TAGs cristalinos presentes (Torbica y *col.*, 2014). La importancia de medir este parámetro radica en estudiar las propiedades estructurales de los sistemas grasos y controlar las condiciones de fabricación, dado que, durante el proceso de elaboración y almacenamiento, este puede cambiar afectando la calidad del producto final (Saggin y Coupland, 2002). Al incrementar el SFC existe un aumento en la firmeza de la grasa. Los factores que pueden afectar el contenido de SFC incluye la velocidad de enfriamiento, la agitación y el temperado, no obstante, la composición de TAGs es el principal factor que influye en el SFC. En general, los ácidos grasos de una longitud de cadena corta ej., ácido caproico (C<sub>6:0</sub>), caprílico (C<sub>8:0</sub>) y cáprico (C<sub>10:0</sub>), tendrán un menor punto de fusión y cristalización que aquellos ácidos grasos con cadenas

hidrocarbonadas más largas como el palmítico (C<sub>16:0</sub>), esteárico (C<sub>18:0</sub>) y oleico (C<sub>18:1</sub>), de tal forma que un sistema compuesto por una mayor cantidad de ácidos grasos de cadena larga, mayor será el SFC (Shahidi, 2005).

Varios métodos han sido empleados para el estudio del SFC incluidas la calorimetría diferencial de barrido y la dilatometría, en esta última se mide la dependencia del SFC respecto a la temperatura a la que se encuentra el sistema en estudio; sin embargo, en la actualidad estos métodos han sido sustituidos por técnicas más actualizadas como es el caso de la resonancia magnética nuclear pulsada (p-NMR) (Singh y *col.*, 2002), técnica no destructiva que brinda información de los sólidos existentes a diferentes temperaturas. Para poder llevar a cabo esta medición, el equipo aplica un pulso de radiofrecuencia a una muestra de grasa, en donde es medido el tiempo de relajación y el decaimiento de inducción libre (FID) de los espines atómicos. Ambas mediciones se relacionan con el estado cristalino de la materia, así las moléculas de estado cristalino se relajan más rápidamente que las moléculas en estado líquido), éstas diferencias de FID permiten determinar el contenido de grasa sólida a cualquier temperatura (Timms, 2003). Un análisis por NMR brinda información sobre la composición estructural, naturaleza química o movilidad colectiva del componente en estudio (Gouilleux y *col.*, 2019).

### **2.6.3 Difracción de rayos X**

La difracción de rayos X (XRD) es una de las técnicas más utilizadas para estudiar los TAGs en estado sólido de las grasas (Acevedo y Marangoni, 2010). Las reflexiones de ángulos cortos (SAX) o “espacios largos” corresponden a los planos formados por los grupos metilo terminales, dependientes de la longitud de la cadena y del ángulo de inclinación de los ácidos grasos de la molécula del glicerol (D’Souza y *col.*, 1990). Las reflexiones de ángulo amplio (WAX) también conocidas como “espacios cortos” de muestras policristalinas, determina los polimorfos de un sistema (Sasaki y *col.*, 2012), éstas reflexiones corresponden a la ordenación en el plano de

las cadenas de acilo de la molécula del TAG. Cuando existe una modificación en la forma y posición del pico en el perfil de difracción es indicativo de un cambio en el polimorfismo (Larsson, 1966).

## **2.7 Análisis complementarios en chocolate**

El chocolate negro está formado por una fase grasa en donde se encuentran dispersos sólidos totales de cacao  $\geq 40$  % (cocoa alcalina, cocoa natural y licor de cacao) y azúcar. Sus características sensoriales están influenciadas por factores como el perfil de fusión, comportamiento de flujo y su sabor, éste último en conjunto con el aroma (derivado de los sólidos totales y la MC) determinan en gran medida las preferencias del consumidor (NOM-186; Saputro y col., 2018), en donde su consumo en diversas regiones como América del Norte (ej. México) han hecho que sus ventas estén aumentando rápidamente (Chen y col., 2022) ocasionando a su vez una mayor demanda del producto. Para garantizar una buena calidad en estos productos deben ser estudiados parámetros como la textura y desarrollo de *fat bloom*.

### **2.7.1 Textura**

El empaquetamiento del chocolate es una estructura específica y compleja debido a la interacción entre las partículas que lo componen (azúcar y cacao dispersos en manteca de cacao). Durante el procesamiento del chocolate se determina el tamaño de las partículas, la consistencia y la viscosidad, para obtener un producto de buena calidad sensorial como la textura (Afoakwa y col., 2007), la cual es una combinación entre la dispersión, la composición de TAGs y la proporción de grasa sólida y líquida presente en el producto (Nightingale y col., 2011). La textura puede ser percibida durante y después de la masticación, mediante la visión y el tacto (Wilkinson y col., 2000) y, a pesar de ser una propiedad sensorial, puede ser determinada mediante mediciones instrumentales que se caracterizan por ser complementos eficientes en los alimentos (ej. chocolate) en donde se evalúan comportamientos como la deformación, fractura, dureza, firmeza o viscosidad (Chen y col., 2021; Lawless y Heymann, 1998) las cuales son tomadas a partir de su estructura, involucrando respuestas

a nivel macro, micro y molecular (Chen y Rosenthal, 2015). Así, la mayoría de las técnicas utilizadas se basan en principios mecánicos como en la medición de la fuerza y el esfuerzo de corte o cizalla, propiedades que pueden variar de acuerdo a la carga de muestra que sea aplicada (Lu y Cen, 2013). El texturómetro es un instrumento ampliamente manejado para este tipo de determinaciones en donde la resistencia del producto es expresada en Newtons o gramos, el comportamiento obtenido es analizado por medio de curvas de carga ya sea en función del tiempo o de la distancia (<https://es.store.brookfieldengineering.com/ct3-texture-analyzer/>)

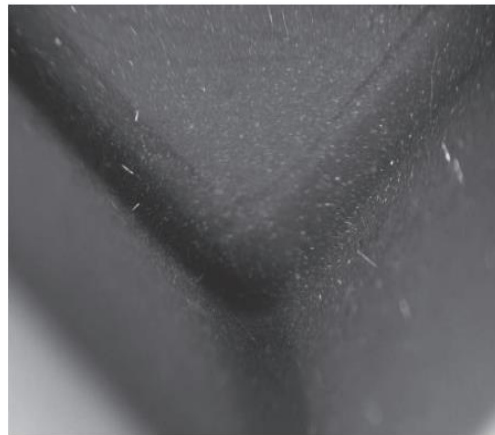
### **2.7.2 Desarrollo de *fat bloom***

El *fat bloom* es un deterioro físico que se presenta durante el almacenamiento del chocolate (Tisoncik, 2013) y es caracterizado por la aparición de una capa blanquecina o grisácea en la superficie del chocolate, debido a que la grasa líquida del chocolate migra hacia el exterior y cristaliza en la superficie del mismo por la presencia de polimorfos inestables en la MC (Beckett, 2008). Este defecto físico afecta la calidad organoléptica del chocolate, causando un derretimiento inadecuado en la boca, pérdida de aroma y sabor, suavidad y textura, ocasionando esto una dureza inadecuada y baja aceptabilidad por parte del consumidor (De Clercq y col., 2012; Kinta y Hatta, 2012). Se ha mencionado que la transición polimórfica de cristales  $\beta_2$  a  $\beta_1$  provoca la aparición del *fat bloom*, sin embargo, se ha identificado que ésta transición polimórfica no siempre indica la aparición de éste defecto físico debido a que el chocolate puede contener pequeñas proporciones del  $\beta_1$  y no manifestar *bloom* (da Silva y col., 2017; Hodge y Rousseau, 2002; Bricknell y Hartel, 1998; Adenier y col., 1993). Existen otros factores que pueden contribuir en la formación de *fat bloom*, como lo es la mezcla entre grasas incompatibles, malas prácticas de enfriamiento, fluctuaciones de temperatura, malas condiciones de almacenamiento, la presencia de centros recubiertos por el chocolate (ej., nueces, almendra, avellana, cacahuete), así como grandes concentraciones de emulsificantes utilizados en la elaboración (Lonchamp y Hartel, 2004).

El *fat bloom* puede ser clasificado en los tipos 1, 2 y 3 según su morfología:

### Tipo 1

La grasa que cristaliza en la superficie del chocolate forma cristales euhedrales (idiomorfos), provocando un aspecto blanquecino (Figura 2.5) ocasionado por las altas temperaturas durante el almacenamiento (superior a los 33 °C) y el empaquetamiento desordenado de los TAGs presentes en el chocolate (Lonchamp y Martel, 2006; Kinta y Hatta, 2012).



**Figura 2.5** Apariencia externa de un chocolate con *fat bloom* tipo 1. Tomada de Kinta y Hatta, 2012.

### Tipo 2

Presenta una superficie de color marrón claro y oscuro desarrollada por cristales en forma esférica anhedral y es producido por una inadecuada distribución de contenido de grasa (Figura 2.6), derivado a que la formación de los cristales semilla durante el temperado no fue el adecuado (aproximadamente un 3 %) (Lonchamp y Martel, 2006).



**Figura 2.6.** Apariencia externa de un chocolate con *fat bloom* tipo 2. Tomada de Kinta y Hatta, 2012.

### Tipo 3

Es ocasionado por los cambios de temperatura en el almacenamiento causando que una cantidad de TAGs fundan, generando una migración de esta grasa líquida hacia el interior del chocolate, de tal forma que se crean superficies con coloración marrón claro (Figura 2.7) (Delbaere y col., 2016 ; Kinta y Hatta, 2012).



**Figura 2.7.** Apariencia externa de un chocolate con *fat bloom* tipo 3. Tomada de Kinta y Hatta, 2012.

Distintas técnicas han sido empleadas para estudiar el *fat bloom* ya sea por medio de calorimetría diferencial de barrido, resonancia magnética nuclear, (Walter y Cornillon, 2002) o por técnicas que pueden brindar mayor información como la difracción de rayos X (Biswas y col., 2017), la formación de imágenes por microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (James y Smith, 2009). Además, autores como Briones y Aguilera (2004) han empleado la escala CIELAB (también conocida L\*a\*b) para medir la pérdida de brillo en muestras de chocolate comercial. Nopens y col. (2008) identificaron la presencia de *fat bloom* mediante análisis de diferentes imágenes en las superficies de chocolate. De acuerdo a estas investigaciones, los autores propusieron analizar el cambio de valor en el espacio de color en la superficie de una muestra por la presencia de *fat Bloom*, que se caracteriza por presentar varianzas altas debido a la existencia de puntos blancos.



### 3. BIBLIOGRAFÍA

- Acevedo, N., & Marangoni, A. (2010). Characterization of the nanoscale in triacylglycerol crystal networks. *Crystal Growth and Design*, 10(8), 3327–3333. <https://doi.org/10.1021/cg100468e>
- Adenier H, Chaveron H, Ollivon M. (1993). Mechanism of fat bloom development on chocolate. In: G. Charalambous (Ed.). *Shelf life studies of foods and beverages* (pp. 353–89). Elsevier.
- Afoakwa, E., Paterson, A., & Fowler, M. (2007). Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate - a review. *Trends in Food Science and Technology*, 18(6), 290–298. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2007.02.002>
- Afoakwa, E., Paterson, A., Fowler, M., & Vieira, J. (2008). Modelling tempering behaviour of dark chocolates from varying particle size distribution and fat content using response surface methodology. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9(4), 527–533. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2008.02.002>
- Afoakwa, E., Paterson, A., Fowler, M., & Vieira, J. (2009). Fat bloom development and structure-appearance relationships during storage of under-tempered dark chocolates. *Journal of Food Engineering*, 91(4), 571–581. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.10.011>
- Agrawal, S., & Paterson, A. (2015). Secondary nucleation: mechanisms and models. *Chemical Engineering Communications*, 202(5), 698-706. <https://doi.org/10.1080/00986445.2014.969369>
- Badui, S. (2006). *Química de los alimentos*. Pearson.
- Babin, H. (2005). *Colloidal properties of sugar particle dispersions in food oils with relevance to chocolate processing*. University of Leeds.
- Belitz, H., Grosch, W. y Schieberle, P. (2009). Coffee, Tea, Cocoa. In H. Belitz, W. Grosch, & P. Schieberle (Eds) *Food chemistry* (pp. 938-969). Springer-Verlag.
- Beckett, S. (2001). *The Science of Chocolate*. The Royal Society of Chemistry.
- Biswas, N., Cheow, Y., Tan, C., & Siow, L. (2016). Blending of Palm Mid-Fraction, Refined Bleached Deodorized Palm Kernel Oil or Palm Stearin for Cocoa Butter Alternative. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 93(10), 1415–1427. <https://doi.org/10.1007/s11746-016-2880-z>
- Biswas, N., Cheow, Y., Tan, C., & Siow, L. (2017). Physical, rheological and sensorial properties, and bloom formation of dark chocolate made with cocoa butter substitute (CBS). *LWT - Food Science and Technology*, 82 (12), 420–428. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.04.039>
- Biswas, N., Cheow, Y., Tan, C., & Siow, L. (2018). Physicochemical Properties of Enzymatically Produced Palm-Oil-Based Cocoa Butter Substitute (CBS) With

- Cocoa Butter Mixture. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 120(3), 1–9. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201700205>
- Brinkmann, B. (1992). Kakaobutter Austausch Fette. *Zucker and Stis Warenwirtschaft*, 8(11), 268-270
- Bricknell, J., & Hartel, R. (1998). Relation of fat bloom in chocolate to polymorphic transition of cocoa butter. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(11), 1609–1615. <http://doi.org/10.1007/s11746-998-0101-0>
- Briones, V., & Aguilera, J. M. (2004). Image analysis of changes in surface color of chocolate. *Food Research International*, 38(1), 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2004.09.002>
- Borhan, R., Said, M., & Mat-Sahri, M. (2011). Enzymatic interesterification of palm products for producing low calorie cocoa butter substitutes. *J. Applied Science*, 11(22), 3750-3754. <https://doi.org/10.3923/jas.2011.3750.3754>
- Chen, J., & Rosenthal, A. (2015). Food texture and structure. In A. Rosenthal, (Ed.) *Modifying food texture* (pp. 3-24). Woodhead Publishing.
- Chen, Y., Wang, Y., Jin, J., Jin, Q., Akoh, C., & Wang, X. (2022). Formation of dark chocolate fats with improved heat stability and desirable miscibility by blending cocoa butter with mango kernel fat stearin and hard palm-mid fraction. *LWT*, 156(1), 113066. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113066>
- Chen, W., Hadde, E. K., & Chen, J. (2021). Development of a ball back extrusion technique for texture analysis of fluid food. *Journal of Texture Studies*, 52(4), 461–469. <https://doi.org/10.1111/jtxs.12613>
- Corradini, M., & Peleg, M. (2008). Solid food foams. In J. Aguilera & P. Lillford (Eds.) *Food Materials Science* (pp. 169-202). Springer.
- D'Souza, V., deMan, J. M., & deMan, L. (1990). Short spacings and polymorphic forms of natural and commercial solid fats: A review. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 67(11), 835–843. <https://doi.org/10.1007/BF02540502>
- da Silva, T., Grimaldi, R., & Gonçalves, L. (2017). Temperature, time and fat composition effect on fat bloom formation in dark chocolate. *Food Structure*, 14(1), 68-75. <https://doi.org/10.1016/j.foostr.2017.06.006>
- De Clercq, N., Moens, K., Depypere, F., Vila Ayala, J., Calliauw, G., De Greyt, W., & Dewettinck, K. (2012). Influence of cocoa butter refining on the quality of milk chocolate. *Journal of Food Engineering*, 111(2), 412–419. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.01.033>
- de Oliveira, G. M., Ribeiro, A., & Kieckbusch, T. (2015). Hard fats improve technological properties of palm oil for applications in fat-based products. *Lwt*, 63(2), 1155–1162. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.04.040>

- Delbaere, C., Van de Walle, D., Depypere, F., Gellynck, X., & Dewettinck, K. (2016). Relationship between chocolate microstructure, oil migration, and fat bloom in filled chocolates. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118(12), 1800-1826. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201600164>
- Devos, N., Reyman, D., & Sanchez-Cortés, S. (2021). Chocolate composition and its crystallization process: A multidisciplinary analysis. *Food Chemistry*, 342 (3), 128301. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128301>
- Diah, K. (2021). The Comparison of the Effectiveness of Cocoa Butter (CB) and Cocoa Butter Alternatives (CBA). *Bulletin of the Transilvania University of Brasov*, 14(63) 85-98 <https://doi.org/10.31926/but.fwiafe.2021.14.63.2.8>
- Ewens, H., Metilli, L., & Simone, E. (2021). Analysis of the effect of recent reformulation strategies on the crystallization behaviour of cocoa butter and the structural properties of chocolate. *Current Research in Food Science*, 4 (3), 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2021.02.009>
- Fernandes, V., Müller, A., & Sandoval, A. (2013). Thermal, structural and rheological characteristics of dark chocolate with different compositions. *Journal of Food Engineering*, 116(1), 97–108. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.12.002>
- Garti, N. & Hartel, R. (2012). Causes and Best Manufacturing Practices to Minimize Bloom in Confections. In N. Garti, & N. Widlak (Eds.) *Cocoa butter and related compounds* (pp. 173-194). AOCS Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-9830791-2-5.50010-4>
- Garrido-Escalante, V. (2015). Entorno al chocolate.
- Ghazani, S., & Marangoni, A. (2019). The Ternary Solid State Phase Behavior of Triclinic POP, POS, and SOS and Its Relationship to CB and CBE Properties. *Crystal Growth and Design*, 19(2), 704–713. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01273>
- Gibson, M. (2018). Chocolate/Cacao. In M. Gibson (Ed) *Food science and the culinary arts*. (pp. 341-351). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-01642-X>
- Glicerina, V., Balestra, F., Rosa, M., & Romani, S. (2013). Rheological, textural and calorimetric modifications of dark chocolate during process. *Journal of Food Engineering*, 119(1), 173–179. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.05.012>
- González, Y., Pérez, E., & Palomino, C. (2012). Factores que Inciden en la Calidad Sensorial del Chocolate. *Revista Oficial de La Sociedad Argentina de Nutrición*, 13 (4), 314–331.
- Gouilleux, B., Christensen, N., Malmos, K., & Vosegaard, T. (2019). Analytical Evaluation of Low-Field 31 P NMR Spectroscopy for Lipid Analysis. *Analytical Chemistry*, 91(4), 3035–3042. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b05416>
- Kochhar, S.(2011). Minor and Speciality Oils. In F. Gunstone (Ed) *Vegetable Oils in*

*Food Technology Composition, Properties and Uses*. (pp. 347-324 ).CRC Press.  
<https://doi.org/10.1002/9781444339925.ch11>

- Grompone, M., Correa-Cabrera, R., e Irigaray, B. (1999). Calorimetría diferencial de barrido: un método moderno para la caracterización de materiales grasos. *Ingeniería química (Montevideo)*. 16(1), 45-55.
- Hachiyao, L., Koyanoa, T., & Sato, K. (1989). Seeding Effects on Solidification Behavior of Cocoa Butter and Dark Chocolate. II. Physical Properties of Dark Chocolate. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 66(12), 1763–1770. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF02660743>
- Hartel, R., von Elbe, J., & Hofberger, R. (2018). Chocolate and Compound Coatings. In R.Hartel, J. von Elbe, & R. Hofberger (Eds) *Confectionery Science and Technology*.(pp. 423-510). Springer <https://doi.org/10.1007/978-3-319-61742-8>
- Hartel, R. (2008). The crystalline state. In J. Aguilera & P. Lillford (Eds) *Food Materials Science* (pp. 45-65). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-71947-4>
- Hassim, N, & Dian, N. (2017). Usage of palm oil, palm kernel oil and their fractions as confectionery fats. *Journal of Oil Palm Research*, 29(3), 301–310. <https://doi.org/10.21894/jopr.2017.2903.01>
- Hendrix, M., Gibon, V., & Calliau, G. (2016). Los aceites de palma y de palmiste \*. *Palmas*, 37 (4), 173–183.
- Hicklin, J., Jewell, G., & Heathcock, J. (1985). Combining Microscopy and Physical Techniques in the Study of Cocoa Butter Polymorphs and Vegetable Fat Blends. *Food Microstructure*, 4(2), 241–248. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-45776-5\\_32](https://doi.org/10.1007/978-3-319-45776-5_32)
- Himawan, C., Starov, V., & Stapley, A.(2006). Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization. *Advances in Colloid and Interface Science*, 122(3), 3–33. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.06.016>
- Hodge, S., & Rousseau, D. (2002). Fat bloom formation and characterization in milk chocolate observed by atomic force microscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(11), 1115–1121. <http://doi.org/10.1007/s11746-002-0613-4>
- <https://www.aak.com> (Consultado del 06 de Julio del 2021)
- <https://www.confectioneryproduction.com> (Consultado del 08 de octubre del 2021)
- <https://www.paho.org> (Consultado el 26 enero de 2022)
- <http://www.crcfoodandhealth.com/services.php> (Consultado el 9 de febrero de 2022)
- <https://es.store.brookfieldengineering.com/ct3-texture-analyzer/> (Consultado octubre 2022)
- Huang, Z., Guo, Z., Xie, D., Cao, Z., Chen, L., Wang, H., Jiang, L., & Shen, Q. (2021).

- Rhizomucor miehei lipase-catalysed synthesis of cocoa butter equivalent from palm mid-fraction and stearic acid: Characteristics and feasibility as cocoa butter alternative. *Food Chemistry*, 343 (7), 128407. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128407>
- Jahurul, M., Zaidul, I., Norulaini, N., Sahena, F., Jinap, S., Azmir, J., Sharif, K., & Mohd Omar, A. (2013). Cocoa butter fats and possibilities of substitution in food products concerning cocoa varieties, alternative sources, extraction methods, composition, and characteristics. *Journal of Food Engineering*, 117(4), 467–476. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.09.024>
- James, B., & Smith, B. (2009). Surface structure and composition of fresh and bloomed chocolate analysed using X-ray photoelectron spectroscopy, cryo-scanning electron microscopy and environmental scanning electron microscopy. *LWT - Food Science and Technology*, 42(5), 929–937. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2008.12.003>
- Jia, C., Shin, J., & Lee, K. (2019). Evaluation model for cocoa butter equivalents based on fatty acid compositions and triacylglycerol patterns. *Food Science and Biotechnology*, 28(6), 1649–1658. <https://doi.org/10.1007/s10068-019-00630-8>
- Joshi, B., Zielbauer, B., & Vilgis, T. (2020). Comparative study on mixing behavior of binary mixtures of cocoa butter/tristearin (CB/TS) and cocoa butter/coconut oil (CB/CO). *Foods*, 9(3), 1-18. <https://doi.org/10.3390/foods9030327>
- Kadivar, S., De Clercq, N., Mokbul, M., & Dewettinck, K. (2016). Influence of enzymatically produced sunflower oil based cocoa butter equivalents on the phase behavior of cocoa butter and quality of dark chocolate. *LWT - Food Science and Technology*, 66 (1), 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.10.006>
- Kaisersberger, E. (1989). DSC investigations of the thermal characterization of edible fats and oils. *Thermochimica acta*, 151 (1), 83-90. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(89\)85339-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)85339-0)
- Kamphuis, H. (2017). Production of cocoa mass, cocoa butter and cocoa powder. In S. Beckett, M. Fowler, & G. Ziegler (Eds.) *Beckett's Industrial Chocolate Manufacture and Use* (pp. 50-71). John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9781118923597.ch>
- Kindlein, M., Greiner, M., Elts, E., & Briesen, H. (2015). Interactions between phospholipid head groups and a sucrose crystal surface at the cocoa butter interface. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(38), 384002. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/38/384002>
- Kinta, Y., & Hatta, T. (2012). Morphology of Chocolate Fat Bloom. In N. Garti, & R. Hartel (Eds) *Cocoa Butter and Related Compounds* (pp.195-212). AOCS Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-9830791-2-5.50011-6>
- Koyano, T., Hachiya, I., & Sato, K. (1992). Phase behavior of mixed systems of SOS

- and OSO. *Journal of Physical Chemistry*, 96(25), 10514–10520. <https://doi.org/10.1021/j100204a072>
- Larsson, K. (1966). Classification of glyceride crystal forms. *Acta chemica Scandinavica*, 20 (8), 2255–2260. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.20-2255>
- Lawless, H. & Heymann, H. (1998). Texture Evaluation. In H. Lawless & H. Heymann. (Eds.) *Sensory Evaluation of Food*. (pp. 259-276). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6488-5>
- Lechter, A. (2012). Effect of Minor Components on Cocoa Butter Polymorphism and Kinetics of Crystallization. In N. Garti, & N. Widlak (Eds.) *Cocoa Butter and Related Compounds*. AOCS Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-9830791-2-5.50012-8>
- Lee, J., Akoh, C., & Lee, K. (2008). Physical properties of trans-free bakery shortening produced by lipase-catalyzed interesterification. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85(1), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1155-0>
- Li, L., & Liu, G. (2019). Corn oil-based oleogels with different gelation mechanisms as novel cocoa butter alternatives in dark chocolate. *Journal of Food Engineering*, 263 (3), 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.06.001>
- Li, L., Liu, G., & Lin, Y. (2021). Physical and bloom stability of low-saturation chocolates with oleogels based on different gelation mechanisms. *Lwt*, 140 (1), 110807. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110807>
- Li, Y., Feng, Y., Zhu, S., Luo, C., Ma, J., & Zhong, F. (2012). The effect of alkalization on the bioactive and flavor related components in commercial cocoa powder. *Journal of Food Composition and Analysis*, 25(1), 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2011.04.010>
- Lipp, M., & Anklam, E. (1998). Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate - Part B. Analytical approaches for identification and determination. *Food Chemistry*, 62(1), 99–108. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(97\)00161-1](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(97)00161-1)
- Lipp, M., Simoneau, C., Ulberth, F., Anklam, E., Crews, C., Brereton, P., De Greyt, W., Schwack, W., & Wiedmaier, C. (2001). Composition of genuine cocoa butter and cocoa butter equivalents. *Journal of Food Composition and Analysis*, 14(4), 399–408. <https://doi.org/10.1006/jfca.2000.0984>
- Liu, C., Meng, Z., Cao, P., Jiang, J., Liang, X., Piatko, M., Campbell, S., Lo, S. K., & Liu, Y. (2018). Visualized phase behavior of binary blends of coconut oil and palm stearin. *Food Chemistry*, 266 (1), 66-72. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.05.118>
- Loisel, C., Lecq, G., Keller, G., & Ollivon, M. (1998). Dynamic Crystallization of Dark Chocolate as Affected by. *Journal of Food Science*, 63(1), 73–79.
- Lonchamp, P. & Hartel, R. (2004). Fat bloom in chocolate and compound coatings.

- European Journal of Lipid Science and Technology*, 106(4), 241–274.  
<https://doi.org/10.1002/ejlt.200400938>
- Lonchamp, P., & Martel, R. (2006). Surface bloom on improperly tempered chocolate. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108(2), 159–168.  
<https://doi.org/10.1002/ejlt.200500260>
- Lu, R., & Cen, H. (2013). Non-destructive methods for food texture assessment. In D. Kilcast (Ed.) *Instrumental Assessment of Food Sensory Quality* (pp. 230-255). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9780857098856.2.230>
- MacMillan, S., Roberts, K., Wells, M., Polgreen, M., & Smith, I. H. (2003). Identification of the initial nucleating form involved in the thermal processing of cocoa butter fat as examined using wide angle X-ray scattering (WAXS). *Crystal growth & design*, 3(2) 117-119. <http://10.1021/eg025533t>
- Maheshwari, B., & Yella Reddy, S. (2005). Application of kokum (*Garcinia indica*) fat as cocoa butter improver in chocolate. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(1), 135–140. <https://doi.org/10.1002/jsfa.1967>
- Marangoni, A., & McGauley, S. (2003). Relationship between crystallization behavior and structure in cocoa butter. *Crystal Growth and Design*, 3(1), 95–108. <https://doi.org/10.1021/cg025580l>
- Marangoni, A. & Rousseau D. (1999.) Plastic fat rheology is governed by the fractal nature of the fat crystal network and by crystal habit. In N. Wildak(Ed.) *Physical Properties of Fats, Oils and Emulsifiers* (pp. 96–111). AOCS Press. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-61742-8\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-61742-8_4)
- Martin, M., Goya, L., & Ramos, S. (2013). Potential for preventive effects of cocoa and cocoa polyphenols in cancer. *Food and Chemical Toxicology*, 56, 336–351. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2013.02.020>
- Martin, R. (1988). Chocolate. In C. Chichester, E. Mrak & G. Stewart (Eds) *Advances in Food Research* (pp. 213–230). Academic Press. [https://doi.org/10.1016/S0065-2628\(08\)60168-8](https://doi.org/10.1016/S0065-2628(08)60168-8)
- Marty-Terrade, S., & Marangoni, A.(2012). Impact of Cocoa Butter Origin on Crystal Behavior. In N. Garti, y N.Widlak (Eds.) *Cocoa Butter and Related Compounds*, (pp. 245–274). <https://doi.org/10.1016/B978-0-9830791-2-5.50014-1>
- Marty, S., Baker, K., Dibildox-Alvarado, E., Rodrigues, J., & Marangoni, A. (2005). Monitoring and quantifying of oil migration in cocoa butter using a flatbed scanner and fluorescence light microscopy. *Food Research International*, 38(10), 1189–1197. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2005.04.008>
- Metin, S., & Hartel, R. (2005). Fundamentals of Lipid Crystallization. In F. Shahidi (Ed.) *Bailey's Industrial Oil and Fat Products Edible Oil and Fat Products: Processing Technologies* (pp. 1-31). John Wiley & Sons.

<https://doi.org/10.1002/047167849x.bio021.pub2>

Meursing, H.E. (2009). *Cocoa and chocolate manual*. ADM.

Minato, A., Ueno, S., Yano, J., Smith, K., Seto, H., Amemiya, Y., & Sato, K. (1997). Thermal and structural properties of sn-1,3-dipalmitoyl-2-oleoylglycerol and sn-1,3-dioleoyl-2-palmitoylglycerol binary mixtures examined with synchrotron radiation X-ray diffraction. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74(10), 1213–1220. <https://doi.org/10.1007/s11746-997-0047-7>

Minato, A., Yano, J., Ueno, S., Smith, K., & Sato, K. (1997). FT-IR study on microscopic structures and conformations of POP-PPO and POP-OPO molecular compounds. *Chemistry and Physics of Lipids*, 88(1), 63–71. [https://doi.org/10.1016/S0009-3084\(97\)00045-5](https://doi.org/10.1016/S0009-3084(97)00045-5)

Mozaffarian, D., Katan, M., Ascherio, A., Stampfer, M., & Willett, W. (2006). Trans fatty acids and cardiovascular disease. *Obstetrical and Gynecological Survey*, 61(8), 525–526. <https://doi.org/10.1097/01.ogx.0000228706.09374.e7>

Naik, B., & Kumar, V. (2014). Cocoa Butter and Its Alternatives: A Review. *Journal of Bioresource Engineering and Technology*, 2 (1), 7–17.

Nawar W.(1992). Lípidos. In O. Fennema & S. Tannenbaum (Eds.), *Química de los alimentos* (pp.157-274). Acirbia

Nightingale, L., Lee, S., & Engeseth, N. (2011). Impact of Storage on Dark Chocolate: Texture and Polymorphic Changes. *Journal of Food Science*, 76(1). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2010.01970.x>

Norazlina, M., Jahurul, M., Hasmadi, M., Mansoor, A., Patricia, M., & Ramlah, M. (2022). Physicochemical properties of bambangan kernel fat and its stearin mixtures with cocoa butter. *Lwt*, 153 (3), 112556. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112556>

Nopens, I., Foubert, I., De Graef, V., Van Laere, D., Dewettinck, K., & Vanrolleghem, P. (2008). Automated image analysis tool for migration fat bloom evaluation of chocolate coated food products. *Lwt*, 41(10), 1884–1891. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2008.01.008>

NOM-186-SSA1/SCFI-2013, Cacao, chocolate y productos similares, y derivados del cacao. Especificaciones sanitarias. Denominación comercial. Métodos de prueba.(28 de marzo del 2014). [https://dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5378955&fecha=20/01/2015#gsc.tab=0](https://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5378955&fecha=20/01/2015#gsc.tab=0)

NMX-F-093-SCFI-2014 Alimentos – manteca de cacao, especificaciones. (11 de julio del 2014) [https://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5355912&fecha=11/08/2014#gsc.tab=0](https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5355912&fecha=11/08/2014#gsc.tab=0)



- Pease, J. (1985). Confectionery fats from palm oil and lauric oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 62(2), 426–430. <https://doi.org/10.1007/BF02541416>
- Podchong, P., Inbumrung, P., & Sonwai, S. (2020). The effect of hard lauric fats on the crystallization behavior of cocoa butter substitute. *Journal of Oleo Science*, 69(7), 659–670. <https://doi.org/10.5650/jos.ess19226>
- Puchol, M., Palomares, C., Barat, J., & Perez-Esteve, É. (2021). Formulation and physico-chemical and sensory characterisation of chocolate made from reconstituted cocoa liquor and high cocoa content. *Lwt*, 137 (1). 110492. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110492>
- Ramiro-Puig, E., & Castell, M. (2009). Cocoa: Antioxidant and immunomodulator. *British Journal of Nutrition*, 101(7), 931–940. <https://doi.org/10.1017/S0007114508169896>
- Rincón, J. & Herrera, M.(2013). Chocolate. *Asociación Argentina para el posgrado de las ciencias*.60(2), 55-61
- Sabariah, S., Ali, A., & Chong, C. (1998). Chemical and physical characteristics of cocoa butter substitutes, milk fat and Malaysian cocoa butter blends. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(8), 905–910. <https://doi.org/10.1007/s11746-998-0265-7>
- Saggin, R., & Coupland, J. (2002). Measurement of solid fat content by ultrasonic reflectance in model systems and chocolate. *Food Research International*, 35(10), 999–1005. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(02\)00161-8](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(02)00161-8)
- Salas, J., Bootello, M., Martínez-Force, E., & Garcés, R. (2011). Production of stearate-rich butters by solvent fractionation of high stearic-high oleic sunflower oil. *Food Chemistry*, 124(2), 450–458. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.06.053>
- Samsudin, S., & Pantzaris, T. (1995). Sustitutos de la manteca de cacao a base de aceite de palma. *Fedepalma*, 276(3), 8-9.
- Saputro, A., Van de Walle, D., Hinneh, M., Van Durme, J., & Dewettinck, K. (2018). Aroma profile and appearance of dark chocolate formulated with palm sugar–sucrose blends. *European Food Research and Technology*, 244(7), 1281–1292. <https://doi.org/10.1007/s00217-018-3043-2>
- Sasaki, M., Ueno, S., & Sato, K. (2012). Polymorphism and Mixing Phase Behavior of Major Triacylglycerols of Cocoa Butter. In N.Garti & N.Widlak (Eds) *Cocoa Butter and Related Compounds* (pp.152-172). AOCS Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-9830791-2-5.50009-8>
- Sato, K. (1999). Solidification and phase transformation behaviour of food fats — a review. *Lipid - Fett*, 101(12), 467–474. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-4133\(199912\)101:12<467::aid-lipi467>3.0.co;2-d](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-4133(199912)101:12<467::aid-lipi467>3.0.co;2-d)
- Sato, K. (2001). Crystallization behaviour of fats and lipids - A review. *Chemical*

- Engineering Science*, 56(7), 2255–2265. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00458-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00458-9)
- Sato, K., Arishima, T., Wang, Z. H., Ojima, K., Sagi, N., & Mori, H. (1989). Polymorphism of POP and SOS. *Journal of American Oil Chemists Society*, 66(5), 664–674. <https://doi.org/10.1007/BF02669949>
- Sato, K., Ueno, S., & Yano, J. (1999). Molecular interactions and kinetic properties of fats. *Progress in Lipid Research*, 38(1), 91–116. [https://doi.org/10.1016/S0163-7827\(98\)00019-8](https://doi.org/10.1016/S0163-7827(98)00019-8)
- Shafi, F., Reshi, M., & Bashir, I. (2018). Chocolate Processing. *Society for science and nature*, 8(3), 408–419.
- Shahidi, F. (2005). Fat Crystal Networks. In F. Shahidi (Ed.) *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Edible Oil and Fat Products: Processing Technologies* (pp. 121-160) John Wiley & Sons. 10.1007/978-0-387-71947-4\_17
- Shukla, V. (2006). Cocoa butter, cocoa butter equivalents, and cocoa butter substitutes. In C. Akoh (Ed.) *Handbook of functional lipids* (pp. 279-307). CRC press. <https://doi.org/10.1201/9781420039184>
- Singh, A., McClements, D., & Marangoni, A. (2002). Comparison of ultrasonic and pulsed NMR techniques for determination of solid fat content. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(5), 431–437. <https://doi.org/10.1007/s11746-002-0501-y>
- Smith, K. (2012). Confectionery Fats. In N. Garti, & N. Widlak. *Cocoa Butter and Related Compounds* (pp. 475-495). AOCS Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-9830791-2-5.50022-0>
- Sonwai, S., Podchong, P., & Rousseau, D. (2017). Crystallization kinetics of cocoa butter in the presence of sorbitan esters. *Food Chemistry*, 214 (1), 497–506. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.092>
- Sonwai, S., & Rousseau, D. (2010). Controlling fat bloom formation in chocolate - Impact of milk fat on microstructure and fat phase crystallisation. *Food Chemistry*, 119(1), 286–297. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.06.031>
- Syafira, N., Saputro, A., Khasanah, A., Oetama, T., Setiowati, A., Rahayoe, S. & Bintoro, N. (2021). Impact of Cocoa Butter Replacer (CBR) proportion on the physical characteristics of compound dark chocolate. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 653(1) 012035. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/653/1/012035>
- Takeuchi, M., Ueno, S., & Sato, K. (2002). Crystallization kinetics of polymorphic forms of a molecular compound constructed by SOS (1,3-distearoyl-2-oleoyl-sn-glycerol) and SSO (1,2-distearoyl-3-oleoyl-rac-glycerol). *Food Research International*, 35(10), 919–926. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(02\)00154-0](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(02)00154-0)

- Talbot, G. (2012). Chocolate and Cocoa Butter-Structure and Composition. In N. Garti, & N. Widlak (Eds) *Cocoa Butter and Related Compounds*, (pp. 1–33). <https://doi.org/10.1016/B978-0-9830791-2-5.50004-9>
- Teles, M.; Gerbaud, V.; Le Roux, G. (2012). Comparison of predicted and experimental DSC curves for vegetable oils. *Thermochimica Acta* 545 (1), 96- 102. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.07.007>
- Timms, R. (1984). Phase behaviour of fats and their mixtures. *Progress in Lipid Research*. 23(1), 1-38. [https://doi.org/10.1016/0163-7827\(84\)90004-3](https://doi.org/10.1016/0163-7827(84)90004-3)
- Timms, R. (2003). Confectionery fats. Bridgwater.The Oily Press.
- Tisoncik, M. (2013, Abril 15) Chocolate Fat Bloom. [http://www.blommer.com/\\_documents/Chocolate-Fat-Bloom-article.pdf](http://www.blommer.com/_documents/Chocolate-Fat-Bloom-article.pdf)
- Torbica, A., Pajin, B., Omorjan, R., Lončarević, I., & Tomić, J.(2014). Physical properties of chocolate with addition of cocoa butter equivalent of moderate hardness. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(1), 39–48. <https://doi.org/10.1007/s11746-013-2357-2>
- Vaeck, S. (1960). Cocoa butter and fat bloom. *The Manufacturing Confectioner*, 40(6), (pp. 35–74). <https://doi.org/10.2007/s11746-013-2357-2>
- Van Malssen, K., Peschar, R., & Schenk, H. (1996). Real-time X-ray powder diffraction investigations on cocoa butter. II. The relationship between melting behavior and composition of  $\beta$ -cocoa butter. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73(10), 1217–1223. <https://doi.org/10.1007/BF02525449>
- Verstringe, S., De Clercq, N., Nguyen, T, Kadivar, S., & Dewettinck, K. (2012). Enzymatic and Other Modification Techniques to Produce Cocoa Butter Alternatives. In N.Garti y N. Widlak (Eds.) *Cocoa Butter and Related Compounds*, (pp. 443–474). <https://doi.org/10.1016/B978-0-9830791-2-5.50021-9>
- Walter, P., & Cornillon, P. (2002). Lipid migration in two-phase chocolate systems investigated by NMR and DSC. *Food Research International*, 35(8), 761–767. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(02\)00072-8](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(02)00072-8)
- Wang, Q., Afshin, A., Yakoob, M., Singh, G, Rehm, C., Khatibzadeh, S., Micha, R., Shi, P., Mozaffarian, D., Ezzati, M., Fahimi, S., Wirojratana, P., Powles, J., Elmadfa, I., Rao, M., Alpert, W., Lim, S., Engell, R., Andrews, G., Zajkás, G. (2016). Impact of nonoptimal intakes of saturated, polyunsaturated, and trans fat on global burdens of coronary heart disease. *Journal of the American Heart Association*, 5(1), 002891.<https://doi.org/10.1161/JAHA.115.002891>
- Watanabe, S., Yoshikawa, S., & Sato, K. (2021). Formation and properties of dark chocolate prepared using fat mixtures of cocoa butter and symmetric/asymmetric stearic-oleic mixed-acid triacylglycerols: Impact of molecular compound crystals. *Food Chemistry*, 339 (1), 127808.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127808>

- Wilkinson, C., Dijksterhuis, G., & Minekus, M. (2000). From food structure to texture. *Food Science and Technology*, 11(12), 442–450. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(01\)00033-4](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(01)00033-4)
- Wille, R., & Lutton, E. (1966). Polymorphism of cocoa butter. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 43(8), 491–496. <https://doi.org/10.1007/BF02641273>
- Yao, Y., Liu, W., Zhang, D., Li, R., Zhou, H., Li, C., & Wang, S. (2020). Dynamic changes in the triacylglycerol composition and crystallization behavior of cocoa butter. *Lwt*, 129 (1), 109490. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109490>
- Zhang, L., Ueno, S., & Sato, K. (2018). Binary phase behavior of saturated-unsaturated mixed-acid triacylglycerols—a review. *Journal of Oleo Science*, 67(6), 679–687. <https://doi.org/10.5650/jos.ess17263>
- Zhang, Z., Song, J., Lee, W. J., Xie, X., & Wang, Y. (2020). Characterization of enzymatically interesterified palm oil-based fats and its potential application as cocoa butter substitute. *Food Chemistry*, 318(1), 126518. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126518>