



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Posgrado en Ciencias en Bioprocesos

**Comportamiento fisicoquímico y hábito
cristalino de nuevas grasas alternativas de la
manteca de cacao**

Tesis que para obtener el grado de:

Maestría en Ciencias en Bioprocesos

Presenta:

Gomez Mondragon Carlos Anibal

Directora de Tesis: **Dra. Elena Dibildox Alvarado**



**UASLP-Sistema de Bibliotecas
Repositorio Institucional Tesis Digitales Restricciones de Uso**

DERECHOS RESERVADOS

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en este Trabajo Terminal está protegido por la Ley Federal de Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos.

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



Comportamiento fisicoquímico y hábito cristalino de nuevas grasas alternativas de la manteca de cacao © 2024 por Gomez Mondragon Carlos Anibal is licensed under [CC BY-NC-ND 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Este proyecto se realizó en el Laboratorio de Biopolímeros Alimentarios adscrito a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí a la que está adscrito dicha instalación, en el periodo comprendido entre agosto del 2021 que inició el trabajo y julio de 2023, bajo la dirección de la Dra. Elena Dibildox Alvarado y fue apoyado por el Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) con Beca-Tesis 1142068,

El programa de Maestría en Ciencias en Bioprocesos de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Sistema Nacional de Posgrados de Calidad (SNP) del CONAHCYT, registro 000588. Número de la beca otorgada por CONAHCYT: 1142068. Número de CVU: 1142068.

Los datos del trabajo titulado *Comportamiento fisicoquímico y hábito cristalino de nuevas grasas alternativas de la manteca de cacao* se encuentran bajo el resguardo del Nombre de la entidad académica a la que está adscrito dicha instalación y pertenecen a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Posgrado en Ciencias en Bioprocesos

**Comportamiento fisicoquímico y hábito
cristalino de nuevas grasas alternativas de la
manteca de cacao**

Tesis que para obtener el grado de:

Maestría en Ciencias en Bioprocesos

Presenta:

Gomez Mondragon Carlos Anibal

SINODALES:

Presidente: Dr. Jaime David Pérez Martínez

Secretario: Dra. Elena Dibildox Alvarado

Sinodal: Dr. Jorge Fernando Toro Vazquez

Sinodal suplente: Dra. Claudia Álvarez Salas

SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P.

Agosto, 2024

INTEGRANTES DEL COMITÉ TUTORIAL ACADÉMICO

Dra. Elena Dibildox Alvarado: Directora de tesis. Adscrita al Posgrado en Ciencias en Bioprocesos de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Jorge Fernando Toro Vazquez: Tutor de tesis. Adscrito al Posgrado en Ciencias en Bioprocesos de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Jaime David Pérez Martínez: Tutor de tesis. Adscrito al Posgrado en Ciencias en Bioprocesos de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.



Carta Cesión de Derechos

San Luis Potosí SLP a 06/ agosto /2024

En la ciudad de San Luis Potosí el día 06 del mes de agosto del año 2024. El que suscribe Carlos Anibal Gomez Mondragon Alumno del programa de posgrado Maestría en Ciencias en Bioprocesos adscrito a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo terminal, realizado bajo la dirección de: Dra. Elena Dibildox Alvarado y cede los derechos del trabajo titulado Comportamiento fisicoquímico y hábito cristalino de nuevas grasas alternativas de la manteca de cacao a la **Universidad Autónoma de San Luis Potosí**, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir de forma total o parcial texto, gráficas, imágenes o cualquier contenido del trabajo si el permiso expreso del o los autores. Éste, puede ser obtenido directamente con el autor o autores escribiendo a la siguiente dirección a348453@alumnos.uaslp.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Carlos Anibal Gomez Mondragon

Nombre y firma del alumno

Carta de Análisis de Similitud

San Luis Potosí SLP a Agosto/06/2024

L.B. María Zita Acosta Nava
Biblioteca de Posgrado FCQ

Asunto: Reporte de porcentaje de similitud de tesis de grado

Por este medio me permito informarle el porcentaje de similitud obtenido mediante Ithenticate para la tesis titulada Comportamiento fisicoquímico y hábito cristalino de nuevas grasas alternativas de la manteca de cacao presentada por Carlos Anibal Gomez Mondragon. La tesis es requisito para obtener el grado de Maestría en el Posgrado en Ciencias en bioprocesos. El análisis reveló un porcentaje de similitud de 15% excluyendo referencias y metodología.

Agradezco sinceramente su valioso tiempo y dedicación para llevar a cabo una exhaustiva revisión de la tesis. Quedo a su disposición para cualquier consulta o inquietud que pueda surgir en el proceso.

Sin más por el momento, le envío un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E

Dr. Jaime David Pérez Martínez
Coordinador del Posgrado en Ciencias en Bioprocesos

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones que hicieron posible la realización de esta tesis.

En primer lugar, a mi directora de Tesis, Dra. Elena Dibildox Alvarado, por su invaluable guía, paciencia y constante apoyo a lo largo de este proyecto. Su experiencia y consejos fueron fundamentales para el desarrollo y culminación de este trabajo.

A mi comité tutorial, Dr. Jorge Fernando Toro Vazquez y Dr. Jaime David Pérez Martínez, por sus valiosas sugerencias, críticas constructivas y orientación académica que enriquecieron este trabajo.

A la Dra. Gabriela Ávila de la Rosa por su apoyo y capacitación en mi estancia en el laboratorio de Biopolímeros Alimentarios. A la M. en C. Citlali Mata por compartir información de su investigación, que fue fundamental para la realización de este trabajo. A mis compañeras de laboratorio, Dra. Sandra Araujo y M. en C. Karen Rodríguez por crear un ambiente de trabajo estimulante y acogedor.

A la Facultad de Ciencias Químicas, por proporcionarme las instalaciones y recursos necesarios para llevar a cabo esta investigación. Su compromiso con la excelencia académica fue esencial para el desarrollo de este proyecto.

Finalmente, al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnología (CONAHCYT) por el apoyo económico brindado, el cual fue crucial para la realización de este trabajo.

A todos ustedes, mi más profundo agradecimiento.

RESUMEN

Se estudió el comportamiento cristalino y las propiedades térmicas y de estructura de la manteca de cacao, grasas equivalentes ISC80 e ICB50 y grasas sustitutas CBSNH85 y CBSLS75 durante la cristalización dinámica e isotérmica. Utilizando calorimetría diferencial de barrido, resonancia magnética nuclear, difracción de rayos X y microscopía de luz polarizada, se investigaron los efectos de la composición de triacilglicéridos (TAGs), velocidades de enfriamiento de 2.5, 5 y 10 °C/min y cinco temperaturas de cristalización isotérmica híbrida. Los resultados mostraron que, en la cristalización dinámica, la velocidad de enfriamiento y la composición de TAGs influyeron en los patrones de cristalización. Las grasas sustitutas, especialmente CBSNH85, lograron mayores valores de contenido de sólidos grasos (SFC) a temperaturas más altas en comparación con la MC y las grasas equivalentes. CBSNH85, rica en TAGs trisaturados, cristalizó más rápidamente en el proceso isotérmico, con tiempos de inducción de 2 a 14 minutos y una constante de Avrami notablemente alta, indicando una cristalización esferulítica. En términos de polimorfismo, la MC y las grasas equivalentes presentaron los polimorfos α y β' con baja sensibilidad a la velocidad de enfriamiento, mientras que las grasas sustitutas mantuvieron predominantemente la forma β' . Velocidades de enfriamiento altas redujeron el SFC y afectaron la densidad cristalina, siendo mayor a menores velocidades de enfriamiento y temperaturas de cristalización más altas. Finalmente, se observó que la velocidad de crecimiento de los cristales disminuyó con el aumento de la velocidad de enfriamiento y varió con la temperatura, siendo más alta a temperaturas de cristalización menores.

Palabras clave: Cristalización; Manteca de cacao; Grasas sustitutas; Índice de Avrami; Velocidad de enfriamiento.

ABSTRACT

The crystalline behavior and thermal and structural properties of cocoa butter, equivalent fats ISC80 and ICB50, and substitute fats CBSNH85 and CBSLS75 were studied during dynamic and isothermal crystallization. Differential scanning calorimetry, nuclear magnetic resonance, X-ray diffraction, and polarized light microscopy were used to investigate the effects of triacylglyceride (TAGs) composition, cooling rates of 2.5, 5 y 10 °C/min, and five hybrid isothermal crystallization temperatures (T_c). The results showed that, in dynamic crystallization, both the cooling rate and the composition of TAGs influenced the crystallization patterns. Substitute fats, particularly CBSNH85, achieved higher solid fat content (SFC) values at higher temperatures compared to cocoa butter (MC) and equivalent fats. CBSNH85, rich in tri-saturated TAGs, crystallized more rapidly in the isothermal process, with induction times ranging from 2 to 14 minutes and a notably high Avrami constant, indicating spherulitic crystallization. Regarding polymorphism, MC and equivalent fats exhibited α and β' polymorphs with low sensitivity to cooling rate, whereas substitute fats predominantly maintained the β' form. High cooling rates reduced SFC and affected crystalline density, which was higher at lower cooling rates and higher temperatures. Finally, crystal growth rates decreased with increasing cooling rates and varied with temperature, being higher at lower temperatures.

Keywords: Crystallization; Cocoa butter; Substitute fats; Avrami index; Cooling rate.

CONTENIDO

| | |
|---|------|
| RESUMEN | viii |
| ÍNDICE DE TABLAS | xi |
| ÍNDICE DE FIGURAS | xi |
| 1. MARCO TEÓRICO | 12 |
| 1.1. Cristalización de grasas | 12 |
| 1.1.1. Aspectos termodinámicos y cinéticos de la cristalización de grasas..... | 13 |
| 1.1.2. Nucleación | 16 |
| 1.1.3. Crecimiento y agregación de cristales | 18 |
| 1.2. Factores que afectan la cinética de cristalización | 21 |
| 1.2.1. Temperatura..... | 22 |
| 1.2.2. Velocidad de enfriamiento..... | 23 |
| 1.2.3. Composición de las grasas..... | 24 |
| 1.3. Modelos matemáticos para el estudio de la cinética de cristalización | 26 |
| 1.3.1. Modelo de Gompertz | 26 |
| 1.3.2. Modelo de Foubert, Dewettinck, Jansen, and Vanrolleghem | 27 |
| 1.3.3. Modelo de Avrami | 28 |
| 1.4. Manteca de cacao y grasas alternativas | 29 |
| 1.4.1. Cinética de cristalización de la Manteca de cacao y grasas alternativas..... | 33 |
| 1.4.2. Comparativa de la cinética de cristalización entre manteca de cacao y grasas alternativas..... | 35 |
| 1.4.3. Características fisicoquímicas de la manteca de cacao y grasas alternativas..... | 36 |
| 1.5. Métodos experimentales para el estudio de la cristalización..... | 36 |
| 1.5.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)..... | 37 |
| 1.5.2. Resonancia Magnética Nuclear (NMR)..... | 39 |
| 1.5.3. Difracción de Rayos X (XRD) | 41 |
| 1.5.4. Microscopía de Luz Polarizada (PLM) | 41 |
| 2. BIBLIOGRAFÍA | 42 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 2-1. Valores del exponente de Avrami (n), crecimiento y tipo de nucleación. | 30 |
| Tabla 2-2. Principales TAGs y compatibilidad de grasas alternativas a la MC. | 32 |
| Tabla 2-3. Principales características de las formas polimórficas de la MC. ... | 34 |
| Tabla 2-4. Estados polimórficos de grasas alternativas a la MC reportadas.... | 35 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1. Formación de una red cristalina. | 13 |
| Figura 2.2. Cristalización de grasas a partir de un estado líquido. | 14 |
| Figura 2.3. Representación del cambio en la energía libre para un proceso de nucleación | 17 |
| Figura 2.4. Efecto del subenfriamiento sobre la velocidad de nucleación. | 18 |
| Figura 2.5. Procesos de cristalización de los lípidos. | 19 |
| Figura 2.6. Forma sigmoideal típica de la ecuación de Kolmogorov-Avrami | 30 |
| Figura 2.7. Estructura del triacilglicérido POS en su configuración de silla. ... | 31 |
| Figura 2.8. Componentes principales de un termograma de cristalización. | 38 |
| Figura 2.9. Curva de sólidos grasos de MC en función de la temperatura. | 40 |

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Cristalización de grasas

El proceso de cristalización de grasas y aceites comestibles desempeña un papel crucial en distintos aspectos de la ciencia de los alimentos, el desarrollo de productos y la percepción sensorial (Afoakwa, 2016). Para fabricantes, investigadores y consumidores, la comprensión de este fenómeno es esencial, ya que tiene una gran influencia en aspectos como la textura, estabilidad y calidad general de diversos productos alimentarios, como el caso particular de los chocolates, en los que un adecuado proceso de cristalización contribuye a que los cristales formados en la manteca de cacao (MC) brinden la apariencia deseada en el producto final (buen brillo, fracturabilidad y estabilidad) (Rye y col., 2005; Beckett, 2008; Metin y Hartel, 2020). La cristalización se define como la transición de una fase líquida a una sólida en la que se forman cristales sólidos de grasa dentro de una matriz lipídica, proceso que puede realizarse desde una solución o un estado fundido (Sato, 2001; De Graef et al., 2008; Hondoh et al., 2018; Peyronel et al., 2018). Existen diversos factores que afectan esta transición líquido-sólido tales como la composición de la grasa, temperatura, velocidad de enfriamiento, viscosidad y la presencia de impurezas o aditivos, y es, mediante la manipulación de estas variables, que se pueden optimizar los procesos de elaboración para conseguir los atributos deseados en el producto final.

La cristalización es un proceso crítico que está relacionado directamente con la termodinámica y cinética del sistema, lo que dará como resultado el desarrollo de algunas propiedades como la textura, comportamiento de fusión y estabilidad, mismas que a su vez, están altamente influenciadas por las características de las redes cristalinas (Rye et al., 2005; Sato et al., 2013; Hondoh et al., 2018). Dichas redes están formadas por agregados cristalinos que se entrelazan y forman racimos que se empaquetan y estructuran de forma

regular y homogénea, hasta alcanzar el mayor grado de estructuración del sistema conocido como clúster (Figura 2.1) (Mohos, 2017).

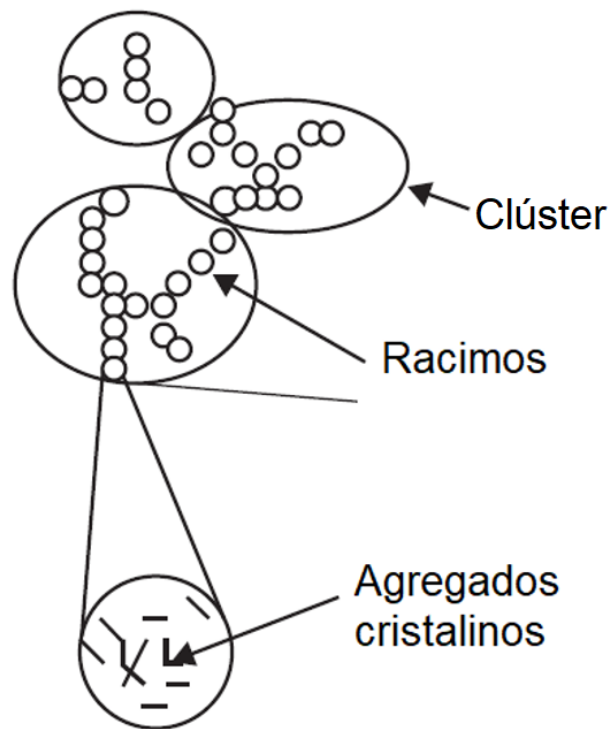


Figura 1.1. Formación de una red cristalina. Tomada de Mohos, 2017.

1.1.1. Aspectos termodinámicos y cinéticos de la cristalización de grasas.

La cristalización es un proceso sensible a los fenómenos de transferencia de calor y masa, lo que se refleja en algunos aspectos de los productos a nivel micro y macroscópico (Campos et al., 2010; Marangoni y Wedrop, 2013). En el estado líquido, los triacilglicéridos (TAGs) presentes en las grasas, poseen un grado de ordenamiento natural que, con un descenso en la temperatura, lleva a la formación de agregados cristalinos conocidos como lamelas (Figura 2.2). Conforme baja la temperatura y aumenta el tiempo, el grado de ordenamiento es mayor y se da la formación de una estructura cristalina más estable (Metin y Hartel, 2020). Como es sabido, las grasas contienen fracciones de TAGs de bajo y alto punto de fusión, qué, al enfriar el sistema a una temperatura por debajo del punto de fusión, forman estas estructuras cristalinas conforme se ven

favorecidas cinéticamente. Así, los TAGs de alto punto de fusión cristalizan primero ya que exceden su límite de solubilidad y el sistema se sobresatura en esta especie de TAGs, lo que lleva al sistema a la formación de sitios de nucleación que posteriormente determinarán las características finales de la red cristalina (Sato, 2001; Badu et al., 2018; Mahisanunt et al., 2019)

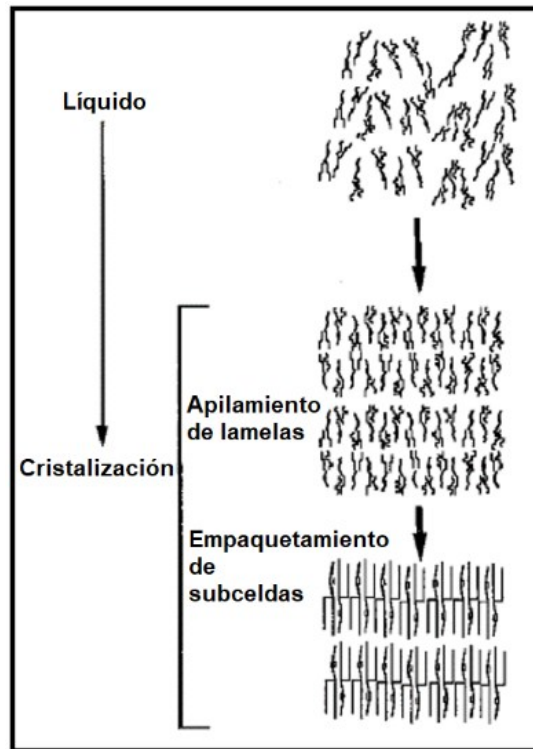


Figura 1.2. Cristalización de grasas a partir de un estado líquido. Tomada de Sato, 1999.

Para que este proceso se lleve a cabo, el sistema debe ser sometido por una fuerza que lo dirija a una transición de estado en donde ocurrirán todas las etapas previamente mencionadas, dicha fuerza es conocida como subenfriamiento, el cual se define como la fuerza motriz que impulsa el proceso de cristalización y que es la diferencia en el potencial químico ($\Delta\mu$) entre la fase líquida y la fase sólida (Himawan et al., 2006; Marangoni et al., 2006; Sangwal, 2018), este proceso se conoce como subenfriamiento relativo al sistema (ΔT) y está en función de la diferencia que existe entre la temperatura de fusión (T_M) y la temperatura de cristalización (T_C), representada con la siguiente ecuación:

$$\Delta T = T_M - T_C$$

La magnitud del subenfriamiento (ΔT) determinará la estabilidad de los cristales formados y la funcionalidad de los productos. La T_C es un factor muy importante al fijar el grado de subenfriamiento, si T_C se establece unos cuantos grados por debajo de T_M el subenfriamiento es bajo, por el contrario, si la T_C se establece muy lejos de T_M el subenfriamiento es alto. Un ΔT bajo, (entre 0 y 4 °C por debajo de T_M) provoca que la velocidad de cristalización sea lenta y que las moléculas con una orientación espacial correcta se incorporen a un cristal de forma más ordenada (Martini, 2015). A un ΔT alto (más de 10 °C debajo de T_M), la unión de las moléculas a una superficie cristalina es más rápida y provoca que la estructuración entre ellas no sea correcta por lo que los cristales formados se encuentran en un estado termodinámicamente menos estable (Martini, 2015; Metin y Hartel, 2020; Rye et al., 2020). El control del grado de subenfriamiento es un proceso esencial para alcanzar las propiedades físicas y de estabilidad deseadas en los productos, ya que tiene gran impacto sobre la difusión de los TAGs durante el proceso de cristalización, es decir, un mayor grado de subenfriamiento lleva a la formación de cristales pequeños e inestables que pueden tener un efecto adverso en la textura y estabilidad del producto final (Martini, 2015).

Las grasas están compuestas por aproximadamente 98% de triacilglicéridos (TAGs) y presentan características físicas y químicas muy diferentes comparadas con otros materiales (Marangoni, 2012). Cuando se encuentran en estado líquido, los TAGs presentan un cierto grado de ordenamiento que es conocido como memoria térmica. Es necesario fundir la grasa a una temperatura por encima de su punto de fusión para poder disociar este ordenamiento, una vez que el sistema es enfriado, los TAGs se reestructuran en una conformación diferente a la que presentaban anteriormente, esto es, en un estado termodinámicamente más estable (Wagh y Martini, 2017; Hondoh et al., 2018). En un punto del enfriamiento, inicia el proceso de cristalización que comprende tres etapas principales: la nucleación,

el crecimiento del cristal y la agregación o perfeccionamiento del cristal. Estos eventos pueden ocurrir de forma simultánea a diferente velocidad y, algunas características como el número y tamaño de cristales, distribución y estado polimórfico, pueden ser afectados por las condiciones a las que se llevó a cabo el proceso de cristalización (Toro-Vazquez et al., 2001; Timms, 2012).

1.1.2. Nucleación

Un núcleo es el cristal más pequeño formado en una grasa fundida a cierta temperatura, que sirve como punto de partida para el crecimiento de cristales en el proceso de cristalización. Durante esta etapa se da la formación de pequeñas partículas una vez que el sistema alcanza el estado termodinámico necesario para inducir la formación de núcleos cristalinos, ya que estos deben superar una barrera de energía que se opone a la formación de una nueva fase (Metin y Hartel, 2020). La disminución de la energía libre de Gibbs (ΔG) de la nueva fase emergente es la fuerza impulsora de este proceso, en general, a temperaturas más bajas ΔG tiende a disminuir provocando una caída en las tasas de difusión, esto debido a que la viscosidad del medio incrementa favoreciendo la formación de núcleos sólidos (Figura 2.3) (Himawan et al., 2006; Marangoni et al., 2006; Sangwal, 2018). Una vez esto sucede, los núcleos comienzan a formarse hasta que adoptan un tamaño determinado conocido como radio crítico (r_c), si estos núcleos no cumplen con esta condición, se funden nuevamente en la fase líquida (Hartel, 2002; Sato et al., 2013; Sangwal, 2018; Metin y Hartel, 2020). La nucleación puede ser primaria y secundaria y a su vez, la nucleación primaria puede ser homogénea y heterogénea. La nucleación homogénea se lleva a cabo por la interacción de los TAGs que componen la fase líquida, sin la influencia de partículas “externas”. Aquí, a medida que el subenfriamiento aumenta, la energía térmica de la matriz grasa disminuye y se vuelve más favorable la formación de núcleos cristalinos. A un mayor grado de subenfriamiento, las moléculas de grasa tienen una mayor tendencia a organizarse y formar núcleos sólidos. Esto se debe a que el subenfriamiento proporciona una condición termodinámica más propicia para la formación de enlaces y la ordenación molecular necesaria para la cristalización.

Por lo tanto, cuanto mayor sea el grado de subenfriamiento en la cristalización de grasas, mayor será la velocidad de nucleación, es decir, se formarán más núcleos cristalinos en un período de tiempo determinado (Figura 2.4) (Senapati et al., 2017).

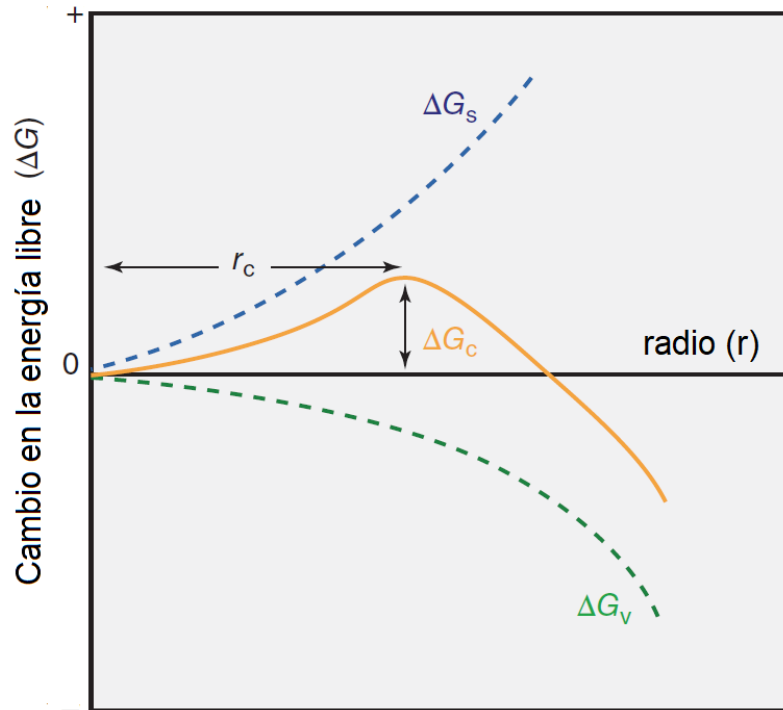


Figura 1.3. Representación del cambio en la energía libre para un proceso de nucleación. Tomada de Senapati, 2017

La nucleación heterogénea se lleva a cabo cuando existen partículas ajenas al sistema. Durante esta etapa, las superficies sólidas o interfaces interactúan con las moléculas que hay en el sistema lo que puede influir en la termodinámica del proceso, por ejemplo, las fuerzas de atracción entre las moléculas o iones y la superficie sólida pueden promover la adsorción y la alineación ordenada de los TAGs, facilitando así la formación de los cristales (Hartel, 2002; Senapati et al., 2017; Peyronel et al., 2018; Sangwal, 2018).

La nucleación secundaria es causada por fragmentos de cristales preformados, usualmente estos son generados por la agitación del sistema lo que causa colisiones entre los cristales con las paredes del contenedor, con otros cristales o con el agitador mismo provocando la fractura de estos, dando

como resultado nuevos sitios de nucleación, de igual manera, si estos trozos de cristal tienen un tamaño menor que el del radio crítico, se disolverán en el medio (Timms, 2003; Hondoh et al., 2018).

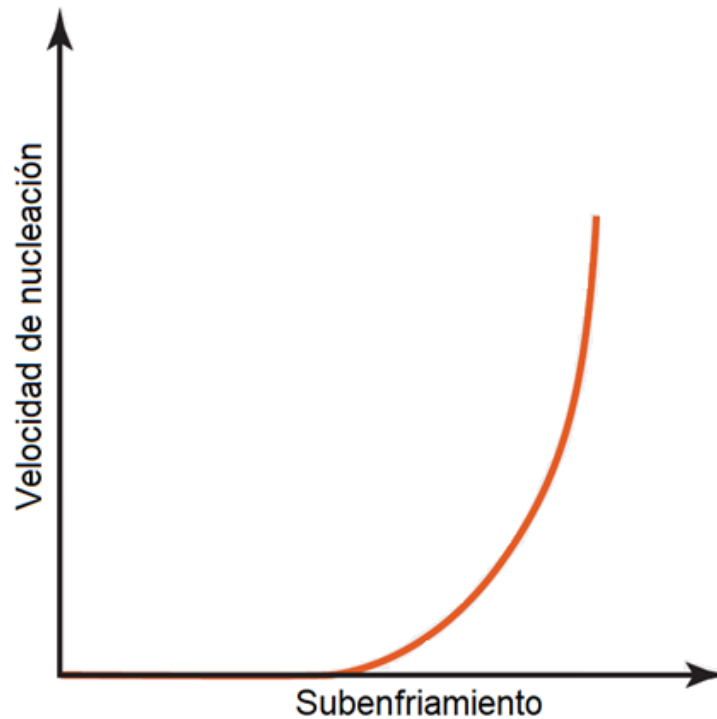


Figura 1.4. Efecto del subenfriamiento sobre la velocidad de nucleación. Tomada de Senapati, 2017.

1.1.3. Crecimiento y agregación de cristales

Una vez que se han formado núcleos cristalinos, estos comienzan a crecer y, a través de un proceso de difusión, los TAGs que se encuentran libres se unen a la superficie de estos cristales debido a un gradiente de concentración (Hondoh et al., 2018). Este proceso ocurre en sitios específicos de crecimiento en la superficie del cristal, donde las moléculas del medio se adhieren y se organizan en la estructura cristalina ordenada (Figura 2.5). El crecimiento puede ocurrir en direcciones específicas, determinadas por la estructura cristalina y la cinética del proceso. Nuevamente se enfatiza que la velocidad de crecimiento

de los cristales estará determinada por el grado de subenfriamiento al que sea sometido el sistema, esto es, a mayor subenfriamiento el crecimiento será más rápido y con mayor cantidad de imperfecciones, por el contrario, a un bajo subenfriamiento, el crecimiento es lento y con un grado mayor de estructuración (Wagh y Martini, 2017). Durante esta etapa se da la formación de la red cristalina como consecuencia de la unión o aglomeración de cristales pequeños hasta formar cristales de mayor tamaño y llegar a un nivel óptimo de estructuración (Sato, 2018; Metin y Hartel, 2020).

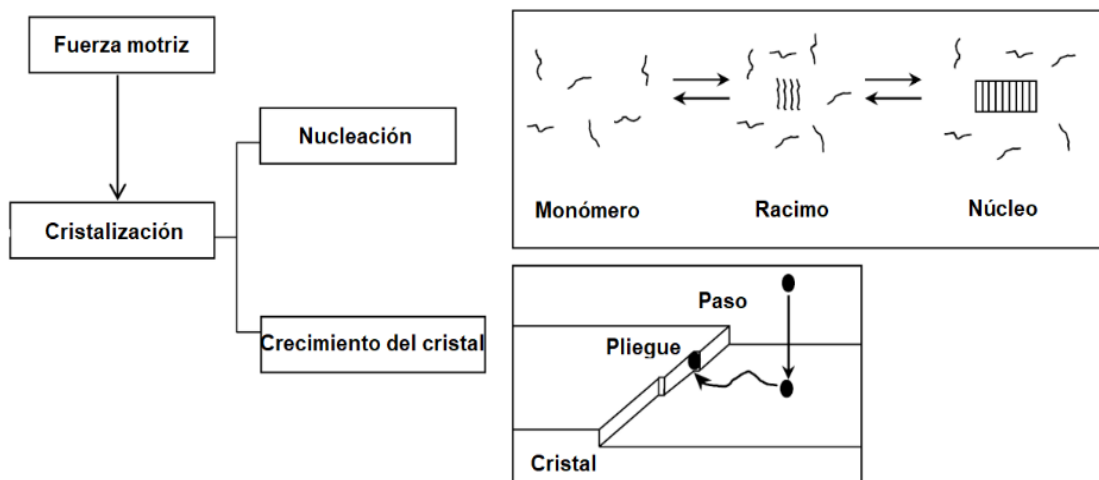


Figura 1.5. Procesos de cristalización de los lípidos. Tomada de Sato, 2018.

Durante la etapa de crecimiento, la morfología o forma externa de los cristales puede desarrollarse y modificarse. La morfología depende de varios factores, incluyendo la estructura cristalina, la cinética de crecimiento, la presencia de impurezas y la influencia de las condiciones externas. Para formar una red cristalina con características específicas, el sistema puede ser sometido a dos procesos de cristalización diferentes: cristalización dinámica y cristalización isotérmica. Ambas condiciones estarán determinadas por el grado de subenfriamiento establecido.

La cristalización dinámica es un proceso en el cual una grasa se enfría desde su estado fundido a una velocidad que puede variar, siendo una característica distintiva el alto grado de subenfriamiento ($\Delta T > 10$ °C por debajo de su punto de fusión) (Martini, 2015). Durante este proceso, la temperatura cambia de manera continua, y la velocidad de cristalización se ve influenciada por la velocidad de enfriamiento. Este fenómeno resulta en un aumento significativo en la fuerza motriz y la velocidad de formación de cristales, llevando a un proceso de nucleación espontánea. En esta cristalización dinámica, las temperaturas de enfriamiento a las que se lleva el sistema suelen ser bajas (entre -20 °C y -60 °C) para permitir que estructure todo el material cristizable posible, lo que provoca la aparición de exotermas de cristalización antes de alcanzar la temperatura final del proceso. Este método se emplea comúnmente para caracterizar grasas y aceites utilizados en procesos industriales, y su estudio reviste gran importancia en el ámbito industrial para comprender y controlar las propiedades de los productos finales. Las investigaciones de Martini (2015), Marangoni (2017), y Metin y Hartel (2020) respaldan la relevancia y aplicaciones prácticas de la cristalización dinámica en la producción a nivel industrial.

La cristalización isotérmica se lleva a cabo al enfriar un sistema unos cuantos grados por debajo de su punto de fusión, caracterizado por un bajo grado de subenfriamiento, donde en la práctica se han empleado $\Delta T < 4$ °C. En realidad, son elegidas temperaturas comprendidas entre el inicio de la cristalización y su correspondiente temperatura de fusión, obtenidas de un proceso dinámico (Martini, 2015). Este proceso destaca por mantener el sistema a una temperatura de cristalización constante durante un período determinado hasta que se forma la estructura cristalina deseada. Es crucial destacar que, durante la etapa de enfriamiento, no debería haber formación de cristales antes de alcanzar la temperatura isotérmica predeterminada. Esto se debe a que el objetivo es mantener el sistema en un estado amorfo hasta alcanzar la temperatura de cristalización específica, evitando la nucleación prematura y asegurando la formación controlada de cristales en el momento adecuado.

Igualmente, en la cristalización isotérmica la composición de la grasa desempeña un papel crucial influenciando factores clave como la morfología cristalina, la cinética de cristalización y el tiempo de inducción. La longitud y saturación de los ácidos grasos y su distribución en los triacilglicéridos, así como la presencia de impurezas y aditivos, son elementos determinantes. Ácidos grasos insaturados o impurezas pueden afectar los puntos de fusión y cristalización, mientras que aditivos como emulsionantes o antioxidantes, pueden modificar la interfaz entre las partículas de grasa, impactando la nucleación y el crecimiento de los cristales. Este entendimiento detallado es esencial para lograr una cristalización controlada y predecible, evitando la formación prematura de cristales antes de alcanzar la temperatura isotérmica. Así, se asegura una morfología cristalina deseada, una cinética de cristalización controlada y un tiempo de inducción que refleje las condiciones planificadas del proceso.

En este contexto, la determinación del tiempo de inducción (τ) es de suma importancia. Este tiempo de inducción se define como el período que el sistema tarda en cristalizar una vez alcanzadas las condiciones de subenfriamiento necesarias. La relevancia de este parámetro radica en que proporciona información sobre la velocidad de nucleación y la capacidad del sistema para iniciar la formación de cristales una vez que se ha alcanzado la temperatura isotérmica. Un tiempo de inducción más corto puede indicar una mayor eficiencia en la nucleación y una cristalización más rápida, lo cual es esencial en procesos industriales donde la precisión en el control del tiempo de cristalización es crucial para obtener productos consistentes y de alta calidad (Martini, 2015).

1.2. Factores que afectan la cinética de cristalización

La formación de una red cristalina estable está determinada por factores externos como el tratamiento térmico (velocidad de calentamiento y enfriamiento), composición, agitación y el uso de aditivos por mencionar

algunos. Los efectos que ejerzan estos factores son muy importantes en la industria de la confitería ya que los productos como el chocolate deben cristalizarse en condiciones específicas para obtener formas polimórficas específicas (Sato et al., 2013).

1.2.1. Temperatura

La cristalización de sistemas lipídicos está altamente influenciada por la temperatura. Los procesos de enfriamiento y calentamiento pueden impactar de forma directa a la formación, tamaño, distribución y estructura de los cristales afectando características como la textura, estabilidad y calidad de los productos (da Silva et al., 2017). La temperatura afecta la cristalización en diferentes formas, ya que, debido a factores de difusión, altas temperaturas provocan que los núcleos cristalinos no alcancen el tamaño de radio crítico retardando la formación de los mismos lo que se refleja en la formación de pequeños cristales dentro de la matriz líquida. En contraste, temperaturas más bajas favorecen la cristalización, propiciando la generación de cristales de mayor tamaño en un intervalo de tiempo menor (Sato et al., 2013; Sato, 2018).

Elevadas temperaturas presentan una dificultad notable en el proceso de nucleación, manifestándose en la formación de diminutos cristales incrustados en la matriz líquida. En contraste, temperaturas más bajas favorecen la cristalización, propiciando la generación de cristales de mayor tamaño en un intervalo temporal reducido.

No solo la temperatura de cristalización durante la elaboración de productos es importante, la temperatura de almacenamiento también desempeña un rol fundamental en las características de los productos (Altimiras et al., 2007). El almacenamiento de grasas a bajas temperaturas, normalmente por debajo de sus puntos de fusión, puede favorecer la formación y estabilización de cristales. Las temperaturas bajas inhiben la movilidad de las moléculas de grasa facilitando la formación de cristales pequeños y bien estructurados (Kinta y Hatta, 2012). Estos pequeños cristales contribuyen a una textura firme y proporcionan estabilidad al producto graso. Cuando el

almacenamiento se realiza a temperaturas elevadas, ya sea cercana o superior a sus puntos de fusión, puede tener diversos efectos sobre la cristalización. En algunos casos, puede provocar la fusión de los cristales existentes, dando lugar a un producto graso parcial o totalmente líquido. En el caso de las grasas con un amplio intervalo de fusión, como la manteca de cacao, las temperaturas más altas pueden provocar la fusión de algunas formas cristalinas y favorecer el crecimiento de otras, aunado a esto, condiciones de almacenamiento inadecuadas pueden provocar la aparición de manchas blanquecinas en la superficie de los chocolates, conocida como *fat bloom*, que se forma cuando los cristales formados en la parte central de la matriz, suben a la superficie y tienen un proceso de recristalización (Kinta y Hatta, 2012; da Silva et al., 2017; Škrabal et al., 2019)

1.2.2. Velocidad de enfriamiento

La velocidad de enfriamiento tiene un gran impacto sobre el comportamiento cristalino de los sistemas lipídicos. Al enfriar a una velocidad lenta, el sistema se mantiene a mayor temperatura por un tiempo prolongado lo que provoca una mejor estructuración de los TAGs en la estructura cristalina ya que tienen el tiempo suficiente para colocarse y por lo general los cristales formados son de mayor tamaño. Por el contrario, si la velocidad de enfriamiento es rápida, el sistema es dirigido a la formación de una gran cantidad de cristales pequeños lo que es resultado de un incremento en la velocidad de nucleación (Himawan et al., 2006; Hondoh et al., 2018; Metin y Hartel, 2020; Golodnizky y Davidovich-Pinhas, 2022). El efecto de la velocidad de enfriamiento sobre el comportamiento cristalino de sistemas lipídicos ha sido reportado por diferentes autores. Pérez-Martínez et al. (2007), estudiaron la evolución de la cristalización de manteca de cacao en mezcla con aceites de canola y soya bajo dos velocidades de enfriamiento (1 y 5°C/min), el grupo de investigación encontró que las distintas velocidades de enfriamiento tienen un efecto significativo sobre la organización tridimensional de la red cristalina y sobre la forma polimórfica de los cristales. Tomaszewska y Gras, (2012), estudiaron también el efecto de diferentes velocidades de enfriamiento (2, 5, 10 y 20°C/min) en grasa láctea, en

donde observaron que diferentes velocidades de enfriamiento del sistema llevaron a un comportamiento cristalino con diferencias entre tamaños y posiciones de las exotermas de cristalización, así como un mayor grado de separación entre ellas. En un estudio realizado con estearina de palma, Okur y col., (2022) evaluaron el comportamiento cristalino empleando de bajas a moderadas velocidades de enfriamiento (0.5, 3.3, 4.7 y 6.9 °C/min). Los resultados indicaron que el contenido de sólidos grasos (SFC) así como el grado de cristalinidad aumentaron conforme se incrementó la velocidad de enfriamiento. Dado a que las grasas presentan comportamientos de cristalización diferentes debido a sus perfiles de ácidos grasos y TAGs, es importante conocer estas características en las grasas que se estén procesando para controlar eficazmente su proceso de cristalización mediante la gestión de la velocidad de enfriamiento. Las condiciones de procesamiento, como la temperatura, la agitación y la velocidad de enfriamiento, pueden influir en el comportamiento de cristalización de los aceites y grasas vegetales y deben controlarse para conseguir las propiedades de cristalización deseadas (Bayés-García et al., 2020; Metin y Hartel, 2020).

1.2.3. Composición de las grasas

Las grasas están constituidas por mezclas de TAGs, los cuales están conformados por tres ácidos grasos (con características diferentes en su longitud de la cadena y grado de insaturación) que se encuentran esterificados a una molécula de glicerol. La variedad de TAGs de un sistema lipídico puede ser limitada como en el caso de la manteca de cacao, o muy amplia como en la grasa de la leche (Metin y Hartel, 2020). Esta variedad en componentes es sumamente importante debido a que determinara el comportamiento cristalino. En un sistema con una menor variación en las especies de TAGs se pueden producir cristales que presenten un mayor grado de “pureza”, mientras que en sistemas con mayor cantidad de especies de TAGs llevarían a la formación de cristales mixtos (Foubert et al., 2004; Pérez-Martínez et al., 2005; Badu et al., 2018; Metin y Hartel, 2020). Entonces, el impacto del tipo de TAGs en la cristalización estribará en el tipo de ácidos grasos esterificados a la molécula de

glicerol. De acuerdo con lo anterior, los TAGs pueden ser de dos tipos, los primeros conocidos como simples o monoácidos, en los cuales la característica principal es que los tres ácidos grasos, ya sea saturados o insaturados, son iguales, por ejemplo, trilaurina (*LaLaLa*), tripalmitina (*PPP*), triestearina (*StStSt*) y trioleína (*OOO*) (Macridachis-González et al., 2020). El segundo tipo son los TAGs mixtos, los cuales están conformados por diferentes ácidos grasos (también saturados o insaturados) en arreglos aleatorios, sin embargo, en algunas grasas vegetales suele ser común el del tipo Saturado-Insaturado-Saturado (SUS, por sus siglas en inglés), conocidos como TAGs monoinsaturados (ej., *POP*, *POSt* y *StOSt*) ya que tienen una sola insaturación en su estructura y que es común de encontrar en la manteca de cacao y en el aceite de palma (Himawan et al., 2006). Es un hecho que la presencia de estos TAGs debe tener una influencia en el comportamiento cristalino de dichas grasas, aunque también pueden tener presentes TAGs del tipo Saturado-Insaturado-Insaturado (SUU). Los TAGs SUS, presentan una mayor tendencia a cristalizar que otros, debido a que la forma en la que se encuentran ordenados sus ácidos grasos provoca que la molécula no sea simétrica, esto como resultado de las diferentes longitudes diferentes en sus cadenas carbonadas, creando una configuración no simétrica. Esta asimetría en la estructura molecular dificulta la organización ordenada de los átomos en la red cristalina, resultando en una estructura cristalina menos organizada y más propensa a la formación de cristales en comparación con moléculas más simétricas. La falta de simetría contribuye a una mayor variabilidad en la disposición de las moléculas, lo que favorece la nucleación y cristalización (Jia et al., 2019). Otro aspecto importante de este tipo de TAGs es que, debido a esta mayor tendencia a cristalizar, pueden formar núcleos cristalinos que promoverán la formación de cristales con otros TAGs que se encuentren en su entorno. Las grasas con una mayor concentración de este tipo de TAGs pueden presentar características como una menor dureza y temperaturas de fusión menores, además de una tendencia a formar polimorfos menos estables comparadas con las grasas que presentan un alto contenido de TAGs saturados (Bhaggan et al., 2018; Taguchi

et al., 2021). El efecto global de la proporción de TAGs saturados, insaturados y poliinsaturados en la cristalización de aceites y grasas vegetales depende de la composición específica de ácidos grasos de los TAGs y de las condiciones de procesamiento utilizadas (Rye et al., 2020).

1.3. Modelos matemáticos para el estudio de la cinética de cristalización

La cristalización de las grasas es un proceso complejo que implica múltiples etapas, cada una con un comportamiento cinético distinto comparado con otros sistemas. Estas etapas incluyen la nucleación, el crecimiento cristalino primario, el crecimiento cristalino secundario y la agregación final (Sangwal y Sato, 2012). Cada etapa tiene sus propios factores y mecanismos limitadores de la velocidad, lo que dificulta la aplicación de un único modelo matemático. Se han desarrollado varios modelos matemáticos y ecuaciones cinéticas para describir y predecir el comportamiento de la cristalización de las grasas. Estos modelos describen la cinética de la cristalización de la grasa teniendo en cuenta la distribución de los puntos de nucleación, las tasas de crecimiento de los cristales y la transformación global de la fase líquida de la grasa en una fase sólida cristalina. Sin embargo, es importante señalar que estos modelos son empíricos y pueden requerir datos experimentales para determinar parámetros específicos y validar su aplicabilidad a un sistema de grasa concreto. Cuando se elaboran productos a base de grasas, el correcto entendimiento del proceso de cristalización es muy importante (Foubert et al., 2003). Existen distintos modelos utilizados para describir la cinética de cristalización de sistemas lipídicos, el modelo de agregación y floculación, el modelo de Fischer Turnbull, el modelo de Foubert, modelo de Avrami y modelo de Gompertz, estos últimos son los que se han utilizado con mayor frecuencia en el estudio de sistemas lipídicos (Avrami, 1939; Foubert et al., 2003; Marangoni, 2017; Rye et al., 2020).

1.3.1. Modelo de Gompertz

Es uno de los modelos sigmoidales más utilizados en sistemas biológicos principalmente en crecimiento bacteriano, de hecho, existen algunas analogías entre este y la cristalización de grasas. Kloek y col., (2000), utilizaron una

ecuación de Gompertz modificada para estudiar la cinética de cristalización de aceite de palma en soluciones de aceite de girasol. En este modelo, el crecimiento bacteriano se puede comparar con la nucleación y la cinética de crecimiento de los cristales (Foubert et al., 2003; Himawan et al., 2006). El modelo está determinado por la ecuación 1:

$$f(t) = a^* \exp\left(-\exp\left(\frac{\mu^* e^*}{a}(\lambda - t) + 1\right)\right) \quad \text{Ec. 1}$$

En donde f es la cantidad de grasa sólida a un tiempo t (%), a es el valor para f cuando t se aproxima al infinito, μ es la tasa máxima de cristalización (%/h) y λ es el valor del tiempo de inducción.

1.3.2. Modelo de Foubert, Dewettinck, Jansen, and Vanrolleghem

Este modelo fue desarrollado por Foubert et al, (2003), también conocido como modelo de Foubert, y es utilizado para describir la cinética de cristalización isotérmica en sistemas que presentan un proceso multietapa (sistemas que cristalizan antes de alcanzar T_c), aunque también puede ser utilizado en procesos de cristalización dinámica debido a que se basa en una ecuación diferencial lo que permite el uso de variaciones en las temperaturas del proceso (Foubert et al., 2004; Sangwal, 2018; Metin & Hartel, 2020). El modelo está descrito por la ecuación 2:

$$h = \left[1 + ((1 - x)^{1-n} - 1)e^{-(1-n)*k*(t-t_{indx})}\right]^{\frac{1}{1-n}} \quad \text{Ec. 2}$$

donde h representa la grasa cristalizante restante, k es la constante de velocidad, n es el orden del sentido inverso y t_{indx} es el tiempo de inducción para obtener un porcentaje de cristalización. Este modelo ha sido utilizado en procesos de cristalización isotérmica, aunque su principal uso es para determinar las transiciones polimórficas en grasas. Badu et al., (2018) estudiaron la cinética de cristalización de aceite de semilla de *Allanblanckia* y manteca de karité, utilizando este modelo para describir las transiciones polimórficas de estos sistemas, reportando que, durante la interrupción de la cristalización isotérmica en un determinado tiempo, los picos de fusión

encontrados a menor temperatura desaparecieron debido a una transición polimórfica.

1.3.3. Modelo de Avrami

Este modelo ha sido utilizado por diferentes autores en diferentes sistemas lipídicos (Dibildox-Alvarado y Toro-Vazquez, 1997; Chikhouné et al., 2020; Bayard et al., 2022), para explicar la cinética de cristalización isotérmica. Fue propuesto por el científico Melvin Avrami en la década de los 40's. Inicialmente, éste tuvo aplicaciones en polímeros de alta densidad como metales (Avrami, 1939, 1940), posteriormente, distintos autores realizaron modificaciones al modelo original por lo que también se le conoce como el modelo Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (Wright et al., 2001). El principal uso del modelo de Avrami fue en un inicio para cuantificar la cinética de la transformación isotérmica de una fase líquida a una sólida en polímeros químicos, aunque en la actualidad el uso de este modelo se ha expandido a otros materiales como grasas y almidón (Foubert et al., 2003; Marangoni, 2017). También este modelo ha sido ampliamente utilizado para estudiar la cristalización isotérmica en grasas y aceites (Dibildox-Alvarado y Toro-Vazquez, 1997; Toro-Vazquez et al., 2000; Pérez-Martínez et al., 2005; Palmieri & Hartel, 2019; Chikhouné et al., 2020).

El modelo de Avrami está dado por la ecuación:

$$(1 - X) = e^{-kt^n} \quad \text{Ec. 3}$$

En donde X es la fracción de cristal transformada a un tiempo t durante la cristalización, k es la constante de Avrami y n es el exponente de Avrami (Marangoni, 2017; Metin y Hartel, 2020). Los valores de n y k se calculan a partir de una forma lineal de la ecuación de Avrami (ecuación 4) como la pendiente y el intercepto de $\ln t=0$.

$$\ln(-\ln(1 - X)) = \ln(k) + n[\ln(t)] \quad \text{Ec. 4}$$

Estos parámetros brindan información acerca de la naturaleza del proceso de cristalización e involucran las etapas de nucleación y velocidad de crecimiento de cristal. Como bien es sabido, el modelo de Avrami presenta algunas limitaciones (Dibildox-Alvarado y Toro-Vazquez, 1997) para describir cinéticas de cristalización de grasas (sobre todo en lo que a cristalización secundaria se refiere), por lo que ha sido adaptado por diferentes autores. Mohos (2017) presenta la propuesta de Kolgomorov y su grupo de investigación, quienes ajustaron el modelo de Avrami para explicar la cristalización considerando solamente hasta la etapa media del proceso (Figura 2.6). Según estos modelos cinéticos el valor de n describe el crecimiento del cristal, y es una función combinada del tiempo de nucleación y el número de dimensiones en las que el crecimiento tiene lugar. Este valor de n indica el tipo de nucleación que está ocurriendo, que puede ser instantánea cuando todos los núcleos aparecen al mismo tiempo en una etapa temprana, o bien esporádica, con un aumento lineal en el número de núcleos respecto al tiempo.

El crecimiento puede ser de tipo bastón, disco y esferulítico, la Tabla 2-1 muestra los valores que el parámetro n puede tomar. Los valores de n deben ser número enteros, aunque en algunos casos se obtienen números fraccionarios lo que puede explicarse como un desarrollo simultáneo de distintos tipos de cristales (Marangoni, 2017).

1.4. Manteca de cacao y grasas alternativas

La materia prima más utilizada en productos como el chocolate es la manteca de cacao (MC) (2021; Smith, 2012; Jahurul et al., 2013; Norazlina et al., 2021). La MC está conformada por ácidos grasos saturados e insaturados de los cuales tres son los predominantes, palmítico (16:0), esteárico (18:0) y oleico (18:1), con aproximadamente el 26, 34 y 35 % de la composición total respectivamente. Algunos otros como el linoleico (18:2) y el linolénico (18:3) ocupan aproximadamente el 5% restante (Beckett, 2008; Afoakwa, 2016).

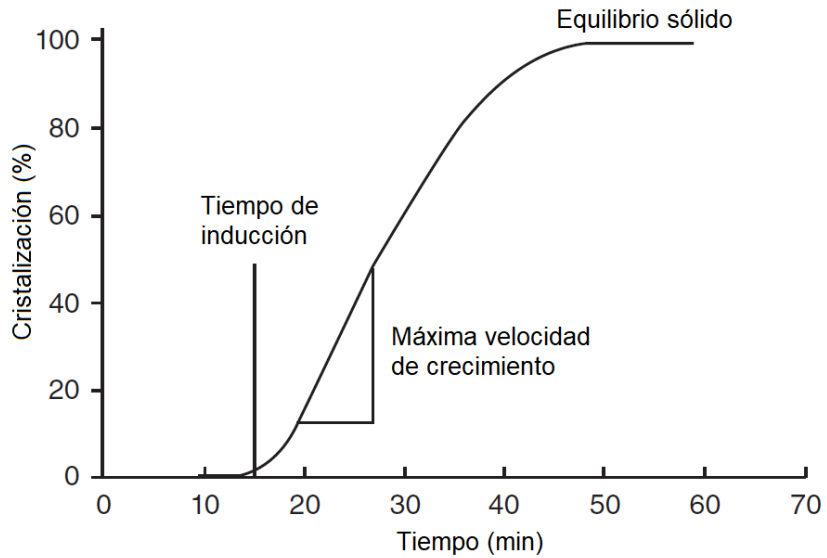


Figura 1.6. Forma sigmoide típica de la ecuación de Kolmogorov-Avrami (Mohos, 2017).

Tabla 1-1. Valores del exponente de Avrami (n), crecimiento y tipo de nucleación. Adaptado de Sharples (1966) y Marangoni (2017).

| n | Tipo de crecimiento | Nucleación |
|---------|---------------------|-------------|
| $3+1=4$ | Esferulítico | Esporádica |
| $3+0=3$ | Esferulítico | Instantánea |
| $2+1=3$ | Disco o plato | Esporádica |
| $2+0=2$ | Disco o plato | Instantánea |
| $1+1=2$ | Aguja | Esporádica |
| $1+0=1$ | Aguja | Instantánea |

Comparada con otras grasas vegetales, la composición de la MC es mucho más simple, esto se debe a que los ácidos grasos principales forman tres TAGs predominantes en la composición. Los ácidos grasos palmítico y esteárico son saturados y se encuentran ubicados en las posiciones estereoespecíficas sn-1 y sn-3, mientras que el ácido oleico, un ácido monoinsaturado, se encuentra en la posición sn-2 de forma opuesta a los dos restantes (Vega y Kwik-Urbe, 2012)

(Figura 2.7). De acuerdo con esto, los TAGs principales son *1-3-dipalmitoil-2-oleoilglicerol (POP)*, *1-3-diestearoil-2-oleoilglicerol (StOSt)* y *1-palmitoil-2-oleoil-3estearoilglicerol (POSt)*. La concentración de estos TAGs puede variar dependiendo de distintos factores como el origen, condiciones climáticas, manejo del cultivo y el manejo post cosecha (Chaiseri y Dimick, 1989b, 1995; Beckett, 2008).

Un aspecto muy importante a tener en cuenta durante la elaboración de las grasas alternativas a la MC (GAMC), es que estas deben tener propiedades físicas y químicas similares a las de la MC ya ésta tiene una composición muy particular que le confiere características que le dan un comportamiento único comparado con otras grasas (Talbot, 2009). Como ya se había dicho, estas grasas alternativas se agrupan en grasas equivalentes (GE), grasas sustitutas (GS) y grasas reemplazantes (GR), basada en el grado de compatibilidad de la GA con la MC y que está determinada por el perfil de ácidos grasos y TAGs (Tabla 2-2) (Mokbul y Siow, 2022).

Las GE son grasas no láuricas provenientes de distintas fuentes vegetales que presentan un perfil de ácidos grasos y TAGs muy parecido a los de la MC, en donde los ácidos grasos principales son el palmítico, esteárico y oleico (Mokbul y Siow, 2022).

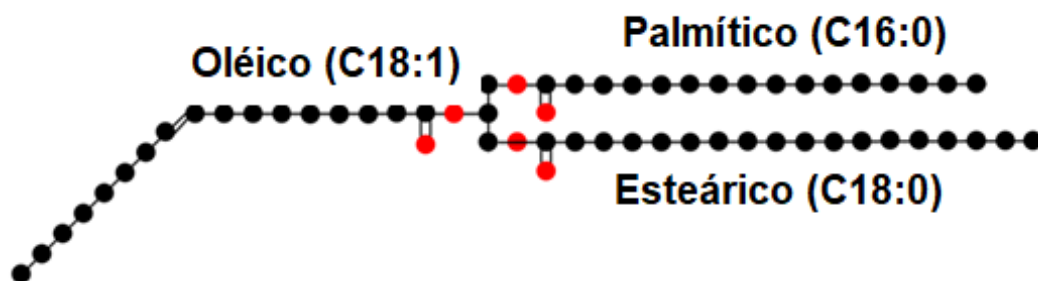


Figura 1.7. Estructura del triacilglicérido POS en su configuración de silla. Los ácidos grasos palmítico y esteárico (saturados) se encuentran en la posición sn-1 y sn-3, y el ácido oleico (insaturado) se encuentra en la posición sn-2 en sentido opuesto.

Tabla 1-2. Principales TAGs y compatibilidad de grasas alternativas a la MC.
Modificado de Mokbul (2022).

| Grasa alternativa | Compatibilidad con MC | Principales ácidos grasos | TAGs |
|-----------------------------|------------------------------------|---|-------------------------|
| Grasas equivalentes | Compatible en cualquier proporción | Palmítico (C16:0) Esteárico (C18:0) Oleico (C18:1) | POP POS SOS |
| Grasas reemplazantes | Parcialmente compatible | Palmítico (C16:0) Esteárico (C18:0) Elaídico (C18:1 trans) | PEE SEE |
| Grasas sustitutas | Incompatible | Láurico (C12:0) Mirístico (14:0) | LaLaM LaLaaL LaMM |

La composición de la manteca de cacao es bien conocida, los TAGs principales son *POP*, *POS* y *SOS* por lo que si estos son mezclados en proporciones adecuadas cuando se genera una grasa, se puede obtener una CBE con un comportamiento muy parecido al de la manteca de cacao (Timms, 2012). Por otra parte, las GS son grasas con alto contenido de ácido láurico (47-48% aproximadamente). Esta característica hace que dichas grasas no puedan utilizarse en mezcla con la manteca de cacao en ninguna proporción. Su perfil de ácidos grasos es similar al de la manteca de cacao, pero no es así con su perfil de TAGs por lo que presentan propiedades físicas similares y propiedades químicas diferentes a la manteca de cacao (Mokbul y Siow, 2022).

De acuerdo con lo mencionado en el capítulo 2.1.1, la cinética de cristalización se refiere al proceso de formación y evolución de los cristales en el sistema durante su enfriamiento y solidificación. La velocidad de difusión de

los TAGs en las fases líquida y sólida, así como el arreglo y la unión de los cristales contribuyen a la cinética de cristalización del proceso global (Himawan et al., 2006). La manteca de cacao presenta un proceso de cristalización que ocurre en varias etapas, donde los cristales de grasa se forman y crecen en tamaño, aunado a esto, debido a su particular perfil de TAGs, la manteca de cacao tiene una estructura cristalina que determina algunos de los parámetros físicos como textura, sensación en la boca, brillo, fracturabilidad y propiedades de fusión en algunos productos como el chocolate.

1.4.1. Cinética de cristalización de la Manteca de cacao y grasas alternativas

Sus propiedades de cristalización están altamente influenciadas por la presencia de sus TAGs principales, StOSt, POP y POSt (Yao et al., 2020). Las diferencias menores que existen en la simetría de los TAGs, hacen de la manteca de cacao una grasa con un polimorfismo complejo ya que muestra seis formas polimórficas (I - VI) cada una con diferentes características (Tabla 2-3). La forma V es la ideal en productos como el chocolate y se obtiene a través de un proceso de temperado, el cual hace que una pequeña cantidad de la grasa forme núcleos y ayuda a que esta cristalice rápidamente de forma correcta (Beckett, 2008). Cuando esta forma se mantiene a temperaturas por encima de los 25 °C por periodos de tiempo prolongado, se da una transformación a la forma VI, que en muchas ocasiones se puede observar con la aparición de manchas blanquecinas sobre la superficie conocidas como “fat bloom” (Pérez-Martínez et al., 2005; Beckett, 2008; Smith, 2012; Palmieri & Hartel, 2019).

La cinética de la cristalización de las grasas alternativas puede diferir de la de la manteca de cacao debido a las diferencias en la composición de ácidos grasos y la estructura de cristalización (Lipp y Anklam, 1998; Mokbul y Siow, 2022). Algunas grasas alternativas pueden tener una velocidad de cristalización más rápida o una formación de cristales menos deseable en comparación con la manteca de cacao lo que puede afectar la textura, la estabilidad y la calidad sensorial del chocolate final.

Tabla 1-3. Principales características de las formas polimórficas de la MC. Modificado de Wille y Lutton, (1966) y Timms, (2012).

| Forma polimórfica | Temperatura de fusión (°C) | Grado de estabilidad | Espacio corto de rayos X (Å) y descripción |
|-------------------|----------------------------|----------------------|--|
| sub α (I) | 17.3 | Menor estabilidad | Forma β' que se funde por debajo de una forma α . Espacios largos que indican un espaciado d inusualmente grande. |
| α (II) | 23.3 | Menor estabilidad | Un único espaciado corto, fuerte a unos 0.414 nm. |
| β'_2 (III) | 25.5 | Metaestable | Dos separaciones fuertes cortas a 0.38 nm y 0.42 nm o tres separaciones cortas fuertes a unos 0.427 nm, 0.397 nm y 0.371 nm. |
| β'_1 (IV) | 27.5 | Metaestable | |
| β_2 (V) | 33.8 | Estable | Espacio corto muy marcado a 0.46 nm. |
| β_1 (VI) | 36.4 | Mayor estabilidad | |

Muchas de las grasas equivalentes pueden adoptar formas polimórficas $\beta(V)$ similar a la manteca de cacao, mientras que las grasas sustitutas, desarrollan su forma más estable en el polimorfo β' (Tabla 2-4). Kadivar et al., (2016), estudiaron el polimorfismo y comportamiento cristalino de la Mc con una CBE hecha a base de aceite de girasol bajo condiciones de cristalización isotérmica a 20 °C y en mezclas con proporciones 100:0, 75:25, 50:50, 95:05 (wt%), los resultados demostraron que en todas las mezclas se da un proceso de cristalización de 2 etapas, en las que se forman cristales α durante la primera y una transición polimórfica a cristales β' durante la segunda, lo que indica que todos los cristales de la forma más estable se obtienen de una transición y no directamente del estado fundido.

Tabla 1-4. Estados polimórficos de grasas alternativas a la MC reportadas.
Modificado de Mokbul (2022).

| Grasa o Combinación | Forma polimórfica | Referencia |
|---|---------------------------|-------------------------------|
| Grasas equivalentes | | |
| IB/PMF (10:3) | β | (Bahari & Akoh, 2018) |
| HSHO | β'_2 y/o β'_1 | (Rincón-Cardona et al., 2013) |
| MSO: PMF (50:50) | β | (Momeny et al., 2013) |
| CBE 95 (SHS 95: PMF) | β | (Bootello et al., 2013) |
| Grasas Sustitutas | | |
| IGF: DPO (9:1) | β' | Yamoneka et al. (2018) |
| CBS (PKO): CB (30-10: 70-90) CBS 100 | β^V β' | (Quast et al., 2013) |
| HPKO/CB/MF (80:10:10) | β' | (Wang et al., 2011) |

1.4.2. Comparativa de la cinética de cristalización entre manteca de cacao y grasas alternativas.

La cinética de la cristalización varía entre la manteca de cacao y las grasas alternativas debido a las diferencias en su composición de ácidos grasos y estructura cristalina. La velocidad de cristalización puede variar entre la manteca de cacao y las grasas alternativas. Algunas grasas alternativas pueden tener una velocidad de cristalización más rápida que la manteca de cacao, lo que puede afectar el tiempo de solidificación y la estabilidad del producto final.

La manteca de cacao, cuando se cristaliza correctamente, puede formar cristales pequeños y uniformes, lo que resulta en una textura suave y sensorialmente agradable en el chocolate. Las grasas alternativas pueden tener una tendencia a formar cristales más grandes o una distribución de tamaños de

cristales menos homogénea, lo que puede afectar la textura y la sensación en boca, del producto final.

1.4.3. Características fisicoquímicas de la manteca de cacao y grasas alternativas

El punto de fusión está altamente relacionado con el perfil de ácidos grasos y triacilglicéridos. En el caso de las grasas equivalentes (CBE), el perfil de ácidos grasos y TAG es similar al de la MC (29.49-36.6 °C) por lo que su comportamiento de fusión entre ambas es parecido, aunque debido a que presentan mayor contenido de ácido esteárico por lo cual el rango de su perfil de fusión es más amplio que el de la MC, aunque esto puede variar dependiendo de la composición de las CBEs. Algunas grasas sustitutas (CBS) pueden tener un punto de fusión ligeramente más bajo o alto que el de la manteca de cacao, por ejemplo, algunas pueden tener un punto de fusión tan bajo como 28°C (82°F), mientras que otras pueden ser un poco más altas, hasta alrededor de 37°C (98°F). Sin embargo, la mayoría de las grasas sustitutas están formuladas para ser lo más cercanas posible al punto de fusión de la manteca de cacao para mantener propiedades similares en aplicaciones culinarias y de procesamiento de alimentos.(Sangwal y Sato, 2012; Mokbul y Siow, 2022).

1.5. Métodos experimentales para el estudio de la cristalización

Para conocer y evaluar las principales características de la manteca de cacao y sus grasas alternativas es necesario realizar estudios sobre sus propiedades fisicoquímicas y su microestructura cristalina. El estudio de estas propiedades se ha llevado a cabo durante décadas y a través de diferentes técnicas, las cuales, buscan ser no destructivas y tener un monitoreo de la cristalización de lípidos en línea (Rigolle et al., 2018). Existen técnicas más recientes como las ultrasónicas, en las que se utiliza el ultrasonido de alta frecuencia (100 kHz-1MHz) para inducir la cristalización en diferentes sistemas (Martini, 2013). Higaki et al., 2001, estudiaron el efecto del ultrasonido sobre el

polimorfismo de MC y los resultados confirmaron que esta técnica puede ser utilizada en la producción de chocolates debido a que se puede obtener un polimorfo estable que brindará estabilidad a estos productos.

Otra técnica utilizada en el monitoreo de la cristalización es la medición de la reflectancia de un haz concentrado (FBRM, por sus siglas en inglés), la cual se utiliza para medir la variación en el tamaño y distribución de partículas durante la cristalización. Hishamuddin et al., (2011) utilizaron esta técnica para estudiar la cinética de cristalización isotérmica de aceite de palma entre 24 y 32 °C, los resultados indicaron que la media del tamaño de los cristales aumentaba con el incremento de la temperatura, pero, a temperaturas mayores a 26 °C volvía a disminuir, lo que demostraba que esta técnica es de gran ayuda para estudiar la dinámica de crecimiento de partículas y los eventos involucrados en los procesos de cristalización y fusión.

Entre los estudios más relevantes en grasas y aceites se encuentran los análisis térmicos, los cuales se describen como un conjunto de técnicas que miden las propiedades fisicoquímicas de los materiales en función de la temperatura (Thomas y Schmidt, 2017). La técnica comúnmente utilizada para este fin es la calorimetría diferencial de barrido (DSC), con la cual se evalúan las transformaciones en función de la temperatura que puede sufrir una grasa en base a sus condiciones de velocidad, temperatura y composición, con aplicación para saber su comportamiento durante su almacenamiento o bien para el desarrollo de nuevas grasas, e incluso para identificar si estas han sido alteradas (Kerti, 2001; Martini, 2015).

1.5.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta técnica empleada para evaluar propiedades termodinámicas mide el flujo de calor (J/g) que es liberado o absorbido por una muestra en función del tiempo y la temperatura (Ping y Arbi, 2015). El resultado de un análisis calorimétrico es un termograma generado del sometimiento de la grasa a un programa térmico in situ contrastado con una celda de referencia vacía. Un termograma muestra las transiciones que sufre la muestra al ser calentada o

enfriada a condiciones de velocidad e intervalos de temperatura preestablecidos. Así, se pueden presentar eventos tanto exotérmicos como endotérmicos, como respuesta respectivamente de la liberación o absorción de calor durante la transformación térmica de la muestra estudiada (Figura 2.8). Los datos que se pueden obtener de un termograma son, temperatura de inicio y final de la cristalización (T_{Ci} y T_{Cf} , respectivamente), onset (T_{on}), endset (T_{off}), temperatura máxima de pico (T_C) y entalpía de cristalización/fusión (ΔH) (Kerti, 1998; Thomas & Schmidt, 2017). Se han realizado múltiples estudios sobre grasas alternativas a la MC utilizando DSC como herramienta principal (Chaiseri y Dimick, 1989b; Tan y Man, 2002; Ping y Arbi, 2015; Wagh y Martini, 2017; Ghazani y Marangoni, 2018; Mahisanunt et al., 2019).

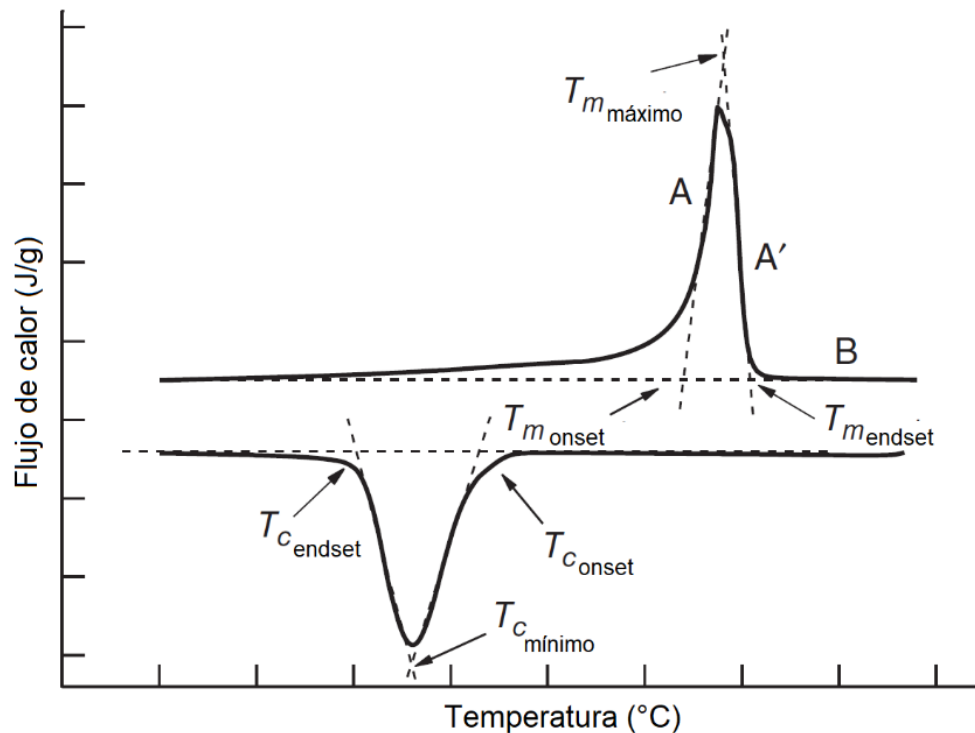


Figura 1.8. Componentes principales de un termograma de cristalización. Tomado de Muller (2016).

Casos que resumen la aplicación de la calorimetría en el estudio de grasas son los siguientes. Kerti, (2001), realizó un estudio de cristalización isotérmica en tres grasas alternativas con el objetivo de comparar las propiedades térmicas de la MC y estas grasas; Che Man y Tan (2002), evaluaron el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre el comportamiento térmico de diferentes muestras de aceite. Ping y Arbi (2015), evaluaron la relación que existe entre el comportamiento térmico y la composición química en aceites vegetales. En resumen, los aspectos más importantes a estudiar a través de la técnica de DSC es el cambio de fases en un sistema lipídico, ya que, comparado con otros sistemas, el comportamiento térmico de las grasas es complejo debido a que, en lo general, están compuestas por una mezcla muy diversa y en ocasiones ininteligible de TAGs (Himawan et al., 2006).

Si bien la técnica de DSC provee información térmica muy valiosa complementar su estudio con técnicas alternativas que lleven a elucidar el proceso de cristalización. A referencia, Toro-Vazquez et al., (2000) estudiaron la cinética de cristalización de estearina de palma con aceite de ajonjolí por cromatografía de gases (GC), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y DSC; Hernández-Santos y col., (2017) realizaron una caracterización fisicoquímica de un aceite obtenido de la semilla del mamey por GC, contenido de grasa sólida (SFC), microscopía de luz polarizada (PLM), difracción de rayos X (XDR) y DSC; Declerck et al., (2021) estudiaron el polimorfismo de manteca de cacao por resonancia magnética nuclear (NMR) y DSC.

1.5.2. Resonancia Magnética Nuclear (NMR)

Con base en el establecimiento de los parámetros de calidad de productos estructurados con lípidos, el contenido de grasa sólida (SFC) es un aspecto de gran importancia, ya que este factor determinará algunas características como la dureza, textura, y estabilidad del producto a las condiciones de fabricación y almacenamiento (Saggin y Coupland, 2002; Torbica et al., 2006; Teles et al., 2012). El SFC es el porcentaje de sólidos presentes en

una grasa a una determinada temperatura (Figura 6), en otras palabras, indica el % de TAGs en estado cristalino presentes a una cierta temperatura (Peyronel y Campos, 2012; Rigolle et al., 2018). Para medir este factor, se han utilizado distintas técnicas como la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la cual tiene la ventaja de obtener datos en una sola medición a través de un termograma con todo el rango de temperaturas (Márquez et al., 2013). Otra técnica comúnmente utilizada es la resonancia magnética nuclear (NMR), que es una técnica no invasiva, rápida, fácil y puede ser útil en el estudio de la cinética de cristalización, aunque no siempre es precisa ya que, en sistemas con baja concentración de sólidos grasos, la sensibilidad de los equipos es baja (Wright et al., 2000; Foubert et al., 2003; Singh et al., 2004). Los resultados obtenidos bajo estas dos técnicas han presentado algunas diferencias que están directamente relacionadas con los métodos de temperado y el peso de las muestras, además de presentar diferencias en el tiempo de prueba ya que NMR tiene una mayor duración debido a que la lectura de la muestra es individual por cada intervalo de tiempo (Márquez et al., 2013).

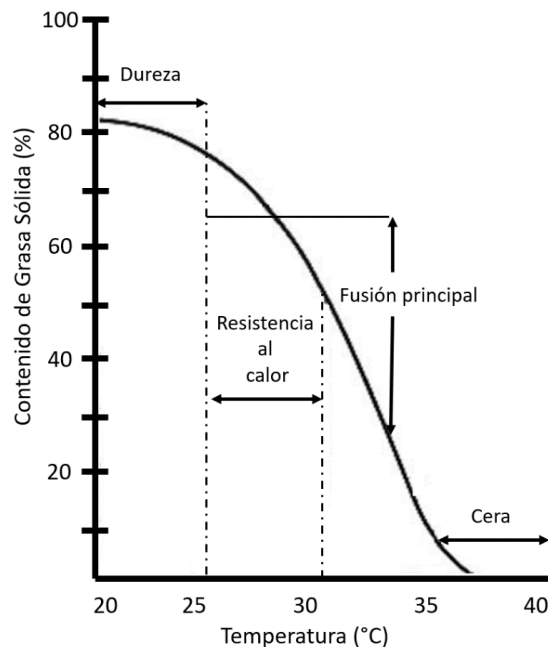


Figura 1.9. Curva de sólidos grasos de MC en función de la temperatura. Tomado de Torbica y col., (2006).

1.5.3. Difracción de Rayos X (XRD)

La estructura cristalina de las grasas tiene un profundo efecto sobre sus propiedades físicas. Dicha estructura está dada por los TAGs presentes, los ácidos grasos que los conforman, así como las condiciones de cristalización (Marangoni y Wedrop, 2013). La técnica utiliza rayos X para dilucidar el arreglo estructural de los lípidos cristalinos, debido a que la longitud de onda es comparable con el tamaño de los átomos. El fundamento de la técnica se basa en la Ley de Bragg, en donde, el rayo incidente es reflejado por los TAGs en estado sólido y las respuestas que se obtienen se pueden separar en función del ángulo difractado (Peyronel y Campos, 2012). Particularmente en grasas, las reflexiones de ángulo corto (SAX) dependen de la longitud de la cadena y el ángulo de inclinación de los ácidos grasos que conforman los TAGs, esta medición abarca la región entre $1^{\circ} < 2\theta < 12^{\circ}$. Las reflexiones de ángulo amplio (WAX), se refieren a la orientación de los grupos acilos en la cadena y abarcan la región entre $12^{\circ} < 2\theta < 35^{\circ}$. El análisis de estas mediciones se realiza a partir de la información de un espectro de difracción que muestra el tamaño lamelar, polimorfismo y el dominio cristalino (Rigolle et al., 2018).

1.5.4. Microscopía de Luz Polarizada (PLM)

La técnica de microscopía de luz polarizada (PLM), es una técnica analítica bien establecida para estudiar la microestructura de una red cristalina realizando un contraste entre los componentes sólidos de la muestra que son birrefringentes y los componentes líquidos no birrefringentes. Este contraste permite distinguir materiales isotrópicos y anisotrópicos. Los materiales isotrópicos son aquellos que tienen un solo índice de refracción, mientras que los anisotrópicos presentan propiedades ópticas que varían dependiendo de la orientación de rayo de luz incidente (Dibildox-Alvarado y col., 2010; Marangoni y Wedrop, 2013). En un análisis de PLM, se obtienen microfotografías con las cuales se puede obtener información cualitativa (diferencias en morfología y tamaño) y cuantitativa (tamaño y número de cristales). La obtención de los citados parámetros está basada en el análisis de imagen de las microfotografías.

2. BIBLIOGRAFÍA

- Acevedo, N. C. (2012). Characterization of the nanostructure of triacylglycerol crystal networks. In *Structure-Function Analysis of Edible Fats* (pp. 5–24). AOCS Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814041-3.00001-0>
- Afoakwa, E. (2016). *Chocolate Science and Technology* (2nd ed.). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/DOI:10.1002/9781118913758>
- Afoakwa, E. O. (2016). Industrial chocolate manufacture, processes and factors influencing quality. In *Chocolate Science and Technology* (2nd ed., pp. 117–155). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/DOI:10.1002/9781118913758.ch7>
- Altimiras, P., Pyle, L., & Bouchon, P. (2007). Structure–fat migration relationships during storage of cocoa butter model bars: Bloom development and possible mechanisms. *Journal of Food Engineering*, 80(2), 600–610. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.06.022>
- Auty, M. A. E. (2018). *Microscopy Techniques for Dairy Products*. In *Microstructure of Dairy Products* (1st ed., Vol. 1, pp. 1–24). John Wiley & Sons Ltd. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781118964194.ch1>
- Avrami, M. (1939). Kinetics of phase change. I: General theory. *The Journal of Chemical Physics*, 7(12), 1103–1112. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.1750380>
- Avrami, M. (1940). Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, 8(2), 212–224. <https://doi.org/10.1063/1.1750631>
- Azzatul, F., Jahurul, M. H. A., Norliza, J., Norazlina, M. R., Hasmadi, M., Sharifudin, S. Md., Matanjun, P., Lee, J.-S., Shihabul, A., & Wahab, N. Ab. (2020). Improvement of melting and crystallisation properties of rambutan seed fat as cocoa butter improver by two-stage fractionation technique. *International Journal of Food Science and Technology*, 56(4), 1574–1581. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/ijfs.14772>
- Badu, M., Awudza, J., Budd, P., & Yeates, S. (2018). Determination of Physical Properties and Crystallization Kinetics of Oil From *Allanblackia* Seeds and Shea Nuts Under Different Thermal Conditions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 120(3). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ejlt.201700156>
- Bahari, A., & Akoh, C. C. (2018). Synthesis of a Cocoa Butter Equivalent by Enzymatic Interesterification of Illipe Butter and Palm Midfraction. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 95(5), 547–555. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aocs.12083>

- Bayard, M., Kauffmann, B., Vauvre, J.-M., Leal-Calderon, F., & Cansell, M. (2022). Isothermal crystallization of anhydrous milk fat in presence of free fatty acids and their esters: From nanostructure to textural properties. *Food Chemistry*, 366. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130533>
- Bayés-García, L., Sato, K., & Ueno, S. (2020). Polymorphism of Triacylglycerols and Natural Fats. In *Bailey's Industrial Oil and Fat Products* (7th ed., Vol. 1, pp. 111–160). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/047167849X.bio020.pub2>
- Beckett, S. T. (2008). *The Science of Chocolate* (2nd ed.). The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/9781847558053>
- Bhaggan, K., Smith, K. W., Blecker, C., & Danthine, S. (2018). Polymorphism and Kinetic Behavior of Binary Mixtures of Trisaturated Triacylglycerols Containing Palmitic and Stearic Acid Under Non-Isothermal Conditions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 120, 1800072. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ejlt.201800072>
- Bootello, M. A., Hartel, R. W., Levin, M., Martínez-Blanes, J. M., Real, C., Garcés, R., Martínez-Force, E., & Salas, J. J. (2013). Studies of isothermal crystallisation kinetics of sunflower hard stearin-based confectionery fats. *Food Chemistry*, 139(4), 184–195. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.11.141> Get rights and content
- Bouzidi, Laziz., & Narine, S. S. (2012). Phase Behavior of Saturated Triacylglycerides. Influence of Symmetry and Chain Length Mismatch. In *Cocoa butter and related compounds* (1st ed., pp. 74–102). AOCS Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-9830791-2-5.50007-4>
- Campos, R., Narine, S. S., & Marangoni, A. (2002). Effect of cooling rate on the structure and mechanical properties of milk fat and lard. *Food Research International*, 35, 971–981. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(02\)00159-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0963-9969(02)00159-X)
- Campos, R., Ollivon, M., & Marangoni, A. G. (2010). Molecular Composition Dynamics and Structure of Cocoa Butter. *Crystal Growth and Design*, 10, 205–2017. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/cg900853e>
- Castro-Alayo, E. M., Balcázar-Zumaeta, C. R., Torrejón-Valqui, L., Medina-Mendoza, M., Cayo-Colca, I. S., & Cárdenas-Toro, F. P. (2023). Effect of tempering and cocoa butter equivalents on crystallization kinetics, polymorphism, melting, and physical properties of dark chocolates. *Food Science and Technology*, 173. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.114402>
- Cebula, D. J., & Smith, K. W. (1992). Differential scanning calorimetry of confectionery fats: Part II—Effects of blends and minor components.

- Journal of the American Oil Chemists Society, 69(10), 992–998.
<https://doi.org/DOI:10.1007/BF02660159>
- Chaiseri, S., & Dimick, P. S. (1989). Lipid and hardness characteristics of cocoa butters from different geographic regions. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 66(12), 1771–1776.
<https://doi.org/DOI:10.1007/BF02660745>
- Chaiseri, S., & Dimick, P. S. (1995). Dynamic Crystallization of Cocoa Butter. II. Morphological, Thermal, and Chemical Characteristics During Crystal Growth. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72(12), 1497–1504.
<https://doi.org/DOI:10.1007/BF02577843>
- Chen, C. W., Lai, O. M., Ghazali, H. M., & Chong, C. L. (2002). Isothermal Crystallization Kinetics of Refined Palm Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(4), 403–410. <https://doi.org/DOI:10.1007/s11746-002-0496-4>
- Chikhoun, A., Shashkov, M., Piligaev, A. V., Lee, J., Boudjellal, A., & Martini, S. (2020). Isothermal Crystallization of Palm Oil-Based Fats with and without the Addition of Essential Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 97(8), 861–878. <https://doi.org/DOI:10.1002/aocs.12378>
- De Graef, V., Goderis, B., Van Puyvelde, P., Foubert, I., & Dewettinck, K. (2008). Development of a rheological method to characterize palm oil crystallizing under shear. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(6), 521–529. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200700315>
- deMan, J. M. (1964). Physical Properties of Milk Fat. *Journal of Dairy Science*, 47(11), 1194–1200. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(64\)88880-9](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(64)88880-9)
- Dibildox-Alvarado, E., & Toro-Vazquez, J. F. (1997). Isothermal crystallization of tripalmitin in sesame oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74(2), 69–76. <https://doi.org/10.1007/s11746-997-0147-4>
- Fisher, J. C., Hollomon, J. H., & Turnbull, D. (1949). Rate of Nucleation of Solid Particles in a Subcooled Liquid. *Science*, 109(2825), 168–169. <https://doi.org/10.1126/science.109.2825.168-a>
- Foubert, I., Dewettinck, K., & Vanrolleghem, P. A. (2003). Modelling of the crystallization kinetics of fats. *Trends in Food Science & Technology*, 14(3), 79–92. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(02\)00256-X](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(02)00256-X)
- Foubert, I., Dewettinck, K., & Vanrolleghem, P. A. (2003). Modelling of the crystallization kinetics of fats. *Trends in Food Science & Technology*, 14, 79–92.
- Foubert, I., Vanrolleghem, P. A., Thas, O., & Dewettinck, K. (2004). Influence of Chemical Composition on the Isothermal Cocoa Butter Crystallization. *Journal of Food Science*, 69(9). <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2004.tb09933.x>

- Ghazani, S. M., & Marangoni, A. G. (2019). The Ternary Solid State Phase Behavior of Triclinic POP, POS, and SOS and Its Relationship to CB and CBE Properties. *Crystal Growth & Design*, 19(2), 704–713. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01273>
- Ghazani, S. M., Zou, L., Rakitsky, W. G., & Marangoni, A. G. (2018). Algal Butter, a Novel Cocoa Butter Equivalent: Chemical Composition, Physical Properties, and Functionality in Chocolate. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 95(10), 1239–1251. <https://doi.org/10.1002/aocs.12127>
- Golodnizky, D., & Davidovich-Pinhas, M. (2022). New insights into the thermodynamics and kinetics of triacylglycerols crystallization. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 81(103115), 103115. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2022.103115>
- Gregersen, S. B., Miller, R. L., Hammershøj, M., Andersen, M. D., & Wiking, L. (2015). Texture and microstructure of cocoa butter replacers: Influence of composition and cooling rate. *Food Structure*, 4, 2–15. <https://doi.org/10.1016/j.foostr.2015.03.001>
- Hartel, R. W. (2002). Crystallization in foods. In *Handbook of Industrial Crystallization* (2nd ed., pp. 287–304). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-075067012-8/50015-X>
- Hernández-Santos, B., Sánchez-Ortega, E., Herman-Lara, E., Rodríguez-Miranda, J., Gómez-Aldapa, C. A., Peryronel, F., Marangoni, A. G., & Martínez-Sánchez, C. E. (2017). Physicochemical and thermal characterization of seed oil from Mexican mamey sapote (*Pouteria sapota*). *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 94(10), 1269–1277. <https://doi.org/10.1007/s11746-017-3038-3>
- Herrera, M. L., & Hartel, R. W. (2000). Effect of processing conditions on physical properties of a milk fat model system: Microstructure. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(11), 1197–1205. <https://doi.org/10.1007/s11746-000-0186-2>
- Higaki, K., Ueno, S., Koyano, T., & Sato, K. (2001). Effects of ultrasonic irradiation on crystallization behavior of tripalmitoylglycerol and cocoa butter. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(5), 513–518. <https://doi.org/10.1007/s11746-001-0295-y>
- Himawan, C., Starov, V. M., & Stapley, A. G. F. (2006). Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization. *Advances in Colloid and Interface Science*, 122(1–3), 3–33. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.06.016>
- Hishamuddin, E., Stapley, A. G. F., & Nagy, Z. K. (2011). Application of laser backscattering for monitoring of palm oil crystallisation from melt. *Journal of Crystal Growth*, 335(1), 172–180. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2011.09.033>

- Hondoh, H., Ueno, S., & Sato, K. (2018). Crystallization of Lipids. In K. Sato (Ed.), *Crystallization of Lipids. Fundamentals and Applications in Food, Cosmetics, and Pharmaceuticals* (1st ed.). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118593882>
- Jahurul, M. H. A., Zaidul, I. S. M., Norulaini, N. A. N., Sahena, F., Jinap, S., Azmir, J., Sharif, K. M., & Omar, A. K. M. (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>
- Jia, C.-H., Shin, J.-A., & Lee, K.-T. (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>
- Kadivar, S., De Clercq, N., Danthine, S., & Dewettinck, K. (2016). Crystallization and polymorphic behavior of enzymatically produced sunflower oil based cocoa butter equivalents. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118(10), 1521–1538. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201500267>
- Kerti, K. (1998). Thermal Analysis of Cocoa Butter and Cocoa Butter Alternatives Crystallisation Using DSC Method. *IFAC Proceedings Volumes*, 31(9), 157–160. [https://doi.org/10.1016/S1474-6670\(17\)44049-3](https://doi.org/10.1016/S1474-6670(17)44049-3)
- Kerti, K. (2001). Investigating Isothermal DSC Method to Distinguish Between Cocoa Butter and Cocoa Butter Alternatives. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 63, 205–219. <https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1010157008213>
- Kinta, Y., & Hatta, T. (2012). Morphology of Chocolate Fat Bloom. In N. Garti & N. R. Widlak (Eds.), *Cocoa Butter and Related Compounds* (pp. 195–212). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-9830791-2-5.50011-6>
- Lipp, M., & Anklam, E. (1998). Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate—Part A. Compositional data. *Food Chemistry*, 62(1), 73–97. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(97\)00160-X](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(97)00160-X)
- LOISEL, C., LECQ, G., KELLER, G., & OLLIVON, M. (1998). Dynamic Crystallization of Dark Chocolate as Affected by Temperature and Lipid Additives. *Journal of Food Science*, 63(1), 73–79. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1998.tb15679.x>
- Macridachis-González, J., Bayés-García, L., & Calvet, T. (2020). An Insight into the Solid-State Miscibility of Triacylglycerol Crystals. *Molecules*, 25(19), 4562. <https://doi.org/10.3390/molecules25194562>
- Mahisanunt, B., Hondoh, H., & Ueno, S. (2019). Effects of Tripalmitin and Tristearin on Crystallization and Melting Behavior of Coconut Oil. *Journal*

- of the American Oil Chemists' Society, 96(4), 391–404.
<https://doi.org/10.1002/aocs.12202>
- Marangoni, A. G. (2012). *Structure-Function Analysis of Edible Fats* (A. G. Marangoni, Ed.; 2nd ed.). AOCS Press.
- Marangoni, A. G. (2017a). Kinetics of Crystal Growth Using the Avrami Model and the Chemical Potential Approach. In *Kinetic Analysis of Food Systems* (Vol. 1, pp. 113–134). Springer International Publishing.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-51292-1_7
- Marangoni, A. G. (2017b). Non-isothermal Nucleation Kinetics in Fats. In *Kinetic Analysis of Food Systems* (pp. 145–160). Springer International Publishing.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-51292-1_9
- Marangoni, A. G., Aurand, T. C., Martini, S., & Ollivon, M. (2006). A Probabilistic Approach to Model the Nonisothermal Nucleation of Triacylglycerol Melts. *Crystal Growth & Design*, 6(5), 1199–1205.
<https://doi.org/10.1021/cg050630i>
- Márquez, A. L., Pérez, M. P., & Wagner, J. R. (2013). Solid Fat Content Estimation by Differential Scanning Calorimetry: Prior Treatment and Proposed Correction. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90(4), 467–473. <https://doi.org/10.1007/s11746-012-2190-z>
- Martini, S. (2013). An Overview of Ultrasound. In *Sonocrystallization of Fats* (1st ed., pp. 7–16). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7693-1_2
- Martini, S., Awad, T., & Marangoni, A. G. (2006). Structure and properties of fat crystal networks. In *Modifying Lipids for Use in Food* (2nd ed., pp. 142–169). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9781845691684.1.142>
- Mata-López, M. C. (2022). Efecto de grasas alternativas a la manteca de cacao en la cristalización y estabilidad del chocolate. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Matita, I. C. (2016). *Rheology and Crystallisation of Filling Fats for Confectionery Products*. UNIVERSITY OF READING.
- Metin, S., & Hartel, R. W. (2020). Fundamentals of Lipid Crystallization. In *Bailey's Industrial Oil and Fat Products* (7th ed., Vol. 1, pp. 1–31). Wiley.
<https://doi.org/10.1002/047167849X.bio021.pub2>
- Miyagawa, Y., Yoshida, M., Chizawa, Y., & Adachi, S. (2019). Induction Periods for Lipid Crystallization of Various Vegetable Oils. *Journal of Oleo Science*, 68(1), 45–52. <https://doi.org/10.5650/jos.ess18184>
- Mohos, F. Á. (2010). Crystallization. In *Confectionery and Chocolate Engineering* (2nd ed., pp. 309–393). Wiley.
<https://doi.org/10.1002/9781444320527.ch10>

- Mokbul, M., & Siow, L. F. (2022). Cocoa Butter Alternatives for Food Applications. In *Recent Advances in Edible Fats and Oils Technology* (pp. 307–331). Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-16-5113-7_11
- Momeny, E., Vafaei, N., & Ramli, N. (2013). Physicochemical properties and antioxidant activity of a synthetic cocoa butter equivalent obtained through modification of mango seed oil. *International Journal of Food Science & Technology*, 48(7), 1549–1555. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12125>
- Nagpal, T., Sahu, J. K., Khare, S. K., Bashir, K., & Jan, K. (2021). Trans fatty acids in food: A review on dietary intake, health impact, regulations and alternatives. *Journal of Food Science*, 86(12), 5159–5174. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.15977>
- Norazlina, M. R., Jahurul, M. H. A., Hasmadi, M., Mansoor, A. H., Norliza, J., Patricia, M., Ramlah George, M. R., Noorakmar, A. W., Lee, J. S., & Fan, H. Y. (2021). Trends in blending vegetable fats and oils for cocoa butter alternative application: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 116, 102–114. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.07.016>
- Okur, I., Ozel, B., Ucbas, D., Grunin, L., Sezer Okur, P., Alpas, H., Ide, S., & Oztop, M. H. (2022). Nuclear Magnetic Resonance (NMR) study of Palm Kernel Stearin: Effects of cooling rate on crystallization behaviour. *LWT*, 155, 113001. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.113001>
- OMS. (n.d.). <https://www.who.int/news-room/questions-and-answers/item/nutrition-trans-fat>.
- Ornlai-ied, P., Podchong, P., & Sonwai, S. (2022). Synthesis of cocoa butter alternatives from palm kernel stearin, coconut oil and fully hydrogenated palm stearin blends by chemical interesterification. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 102(4), 1619–1627. <https://doi.org/10.1002/jsfa.11498>
- Palmieri, P. A., & Hartel, R. W. (2019). Crystallization of Cocoa Butter in Cocoa Powder. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 96(8), 911–926. <https://doi.org/10.1002/aocs.12247>
- Pérez-Martínez, D., Alvarez-Salas, C., Morales-Rueda, J. A., Toro-Vazquez, J. F., Charó-Alonso, M., & Dibildox-Alvarado, E. (2005). The effect of supercooling on crystallization of cocoa butter-vegetable oil blends. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82(7), 471–479. <https://doi.org/10.1007/s11746-005-1096-z>
- Peyronel, F., Acevedo, N. C., Pink, D. A., & Marangoni, A. G. (2018). Supramolecular Assembly of Fat Crystal Networks from the Nanoscale to the Mesoscale. In *Crystallization of Lipids* (1st ed., pp. 143–181). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118593882.ch5>
- Podchong, P., Inbumrung, P., Klinkesorn, U., & Sonwai, S. (2022). Improving the crystallization and melting characteristics of cocoa butter substitute by

- blending with krabok seed fat. *Journal of Food Science and Technology*, 59(11), 4370–4379. <https://doi.org/10.1007/s13197-022-05513-1>
- Quast, L. B., Luccas, V., Ribeiro, A. P. B., Cardoso, L. P., & Kieckbusch, T. G. (2013). Physical properties of tempered mixtures of cocoa butter, <sc>CBR</sc> and <sc>CBS</sc> fats. *International Journal of Food Science & Technology*, 48(8), 1579–1588. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12127>
- Rigolle, A., Van Den Abeele, K., & Foubert, I. (2018). Conventional and New Techniques to Monitor Lipid Crystallization. In K. Sato (Ed.), *Crystallization of Lipids* (1st ed., pp. 465–492). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118593882.ch17>
- Rincón-Cardona, J. A., Martini, S., Candal, R. J., & Herrera, M. L. (2013). Polymorphic behavior during isothermal crystallization of high stearic high oleic sunflower oil stearins. *Food Research International*, 51(1), 86–97. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.11.023>
- Rye, G. G., Litwinenko, J. W., & Marangoni, A. G. (2005). Fat Crystal Networks. In *Bailey's Industrial Oil and Fat Products* (6th ed., pp. 121–160). Wiley. <https://doi.org/10.1002/047167849X.bio008>
- Saggin, R., & Coupland, J. N. (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)
- Sangwal, K. (2018). *Nucleation and Crystal Growth* (1st ed.). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781119461616>
- Sangwal, K., & Sato, K. (2018). Nucleation and Crystallization Kinetics of Fats. In A. G. Marangoni (Ed.), *Structure-Function Analysis of Edible Fats* (2nd ed., pp. 21–72). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814041-3.00002-2>
- 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. (2018a). Introduction. In *Crystallization of Lipids* (1st ed., pp. 1–15). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118593882.ch1>
- Sato, K. (2018b). Polymorphism of Lipid Crystals. In *Crystallization of Lipids. Fundamentals and Applications in Food, Cosmetics, and Pharmaceuticals* (pp. 17–60). John Wiley & Sons Ltd.
- Sato, K., Bayés-García, L., Calvet, T., Cuevas-Diarte, M. À., & Ueno, S. (2013). External factors affecting polymorphic crystallization of lipids. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115(11), 1224–1238. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201300049>

- Senapati, S., Rana, D., & Maiti, P. (2017). Crystal-Melt Phase Change of Food and Biopolymers. In J. Ahmed (Ed.), *Glass Transition and Phase Transitions in Food and Biological Materials* (1st ed., Vol. 1, pp. 119–139). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118935682.ch4>
- Shukla, V. K. S. (2005). Confectionery Lipids. In F. Shahidi (Ed.), *Bailey's Industrial Oil and Fat Products* (6th ed., Vol. 6, pp. 159–173). Wiley. <https://doi.org/10.1002/047167849X.bio042>
- Silva, T. L. T. da, Grimaldi, R., & Gonçalves, L. A. G. (2017). Temperature, time and fat composition effect on fat bloom formation in dark chocolate. *Food Structure*, 14, 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.foostr.2017.06.006>
- Singh, A. P., McClements, D. J., & Marangoni, A. G. (2004). Solid fat content determination by ultrasonic velocimetry. *Food Research International*, 37(6), 545–555. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2003.12.010>
- Škrabal, S., Ačkar, Đ., Babić, J., Miličević, B., Jozinović, A., & Šubarić, D. (2019). Effect Of Different Storage Conditions On Fat Bloom Formation In Different Types Of Chocolate. *Food in Health and Disease*, 8(2), 97–104.
- Smith, K. W. (2012). Confectionery Fats. In *Cocoa Butter and Related Compounds* (pp. 475–495). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-9830791-2-5.50022-0>
- Taguchi, K., Toda, A., Hondoh, H., Ueno, S., & Sato, K. (2021). Kinetic Study on Alpha-Form Crystallization of Mixed-Acid Triacylglycerols POP, PPO, and Their Mixture. *Molecules*, 26(1), 220. <https://doi.org/10.3390/molecules26010220>
- Talbot, G. (2008). Vegetable Fats. In S. T. Beckett (Ed.), *Industrial Chocolate Manufacture and Use* (4th ed., pp. 415–433). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781444301588.ch19>
- Tan, C. P., & Che Man, Y. B. (2002). Differential scanning calorimetric analysis of palm oil, palm oil based products and coconut oil: effects of scanning rate variation. *Food Chemistry*, 76(1), 89–102. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00241-2](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00241-2)
- Teles dos Santos, M., Gerbaud, V., & Le Roux, G. A. C. (2012). Comparison of predicted and experimental DSC curves for vegetable oils. *Thermochimica Acta*, 545(10), 96–102. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.07.007>
- The International Cocoa Organization. (2023, March 28). <https://www.icco.org/statistics>.
- Thomas, L. C., & Schmidt, S. J. (2010). Thermal Analysis. In S. Nielsen (Ed.), *Food Analysis* (5th ed., pp. 555–571). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1478-1_31

- TIMMS, R. E. (2012). Analysis of confectionery fats in chocolate. In *Confectionery Fats Handbook* (1st ed., pp. 329–361). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9780857097958.329>
- Tomaszewska-Gras, J. (2013). Melting and crystallization DSC profiles of milk fat depending on selected factors. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 113(1), 199–208. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3087-2>
- Torbica, A., Jovanovic, O., & Pajin, B. (2006). The advantages of solid fat content determination in cocoa butter and cocoa butter equivalents by the Karlshamns method. *European Food Research and Technology*, 222(3–4), 385–391. <https://doi.org/10.1007/s00217-005-0118-7>
- Toro-Vazquez, J., Charó-Alonso, M., Herrera-Coronado, V., & Dibildox-Alvarado, E. (2002). Triacylglyceride Crystallization in Vegetable Oils. In *Crystallization and Solidification Properties of Lipids* (1st ed., Vol. 1, pp. 53–78). <https://doi.org/10.1201/9781420010169.ch8>
- Toro-Vazquez, J. F., Briceño-Montelongo, M., Dibildox-Alvarado, E., Charó-Alonso, M., & Reyes-Hernández, J. (2000). Crystallization kinetics of palm stearin in blends with sesame seed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(3), 297–310. <https://doi.org/10.1007/s11746-000-0049-x>
- Toro-Vazquez, J. F., Rangel-Vargas, E., Dibildox-Alvarado, E., & Charó-Alonso, M. A. (2005). Crystallization of cocoa butter with and without polar lipids evaluated by rheometry, calorimetry and polarized light microscopy. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107(9), 641–655. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200501163>
- Toro-Vazquez, J., Herrera-Coronado, V., Dibildox-Alvarado, E., Charo-Alonso, M., & Gomez-Aldapa, C. (2002). Induction Time of Crystallization in Vegetable Oils, Comparative Measurements by Differential Scanning Calorimetry and Diffusive Light Scattering. *Journal of Food Science*, 67(3), 1057–1064. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2002.tb09453.x>
- Vega, C., & Kwik-Urbe, C. (2012). *Theobroma cacao—An Introduction to the Plant, Its Composition, Uses, and Health Benefits*. In *Cocoa Butter and Related Compounds* (pp. 35–62). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-9830791-2-5.50005-0>
- Vereecken, J., Foubert, I., Smith, K. W., & Dewettinck, K. (2009). Effect of SatSatSat and SatOSat on crystallization of model fat blends. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 111(3), 243–258. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200800150>
- Wagh, A. M. S. (2017). Food Lipids. In C. C. Akoh (Ed.), *FOOD LIPIDS. Chemistry, Nutrition, and Biotechnology* (pp. 327–348). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315151854>

- Wang, F., Liu, Y., Jin, Q., Meng, Z., & Wang, X. (2011). Characterization of cocoa butter substitutes, milk fat and cocoa butter mixtures. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(9), 1145–1151. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201000488>
- Wright, A. J., Narine, S. S., & Marangoni, A. (2001). Comparison of Experimental Techniques Used in Lipid Crystallization Studies. In *Crystallization and solidification properties of lipids* (pp. 120–131). Champaign: AOCS Press. <https://doi.org/10.1007/s11746-000-0194-2>
- Yao, C., Zhang, S., Wang, L., & Tao, X. (2023). Recent Advances in Polymorph Discovery Methods of Organic Crystals. *Crystal Growth and Design*, 23, 637–654. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00960>
- 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, 109490. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109490>
- Zhang, X., Li, L., Xie, H., Liang, Z., Su, J., Liu, G., & Li, B. (2013). Comparative Analysis of Thermal Behavior, Isothermal Crystallization Kinetics and Polymorphism of Palm Oil Fractions. *Molecules*, 18(1), 1036–1052. <https://doi.org/10.3390/molecules18011036>

06-Ago-2024 02:03PM 30942 palabras • 385 coincidencias • 131 fuentes Preguntas

iThenticate Comportamiento fisicoquímico y hábito cristalino de nuevas Citas incluidas Bibliografía excluida **15%**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
 FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
 Posgrado en Ciencias en Bioprocesos
 Comportamiento fisicoquímico y hábito cristalino de nuevas grasas alternativas de la manteca de cacao
 Tesis que para obtener el grado de:

Resumen de Coincidencias

| Rank | Source | Palabras | Fecha | Porcentaje |
|------|----------|--------------|--|------------|
| 1 | Internet | 447 palabras | hdl.handle.net | 2% |
| 2 | Internet | 290 palabras | Copiado el 28-Feb-2023 bibliotecadigital.exactas.uba.ar | 1% |
| 3 | Internet | 268 palabras | Copiado el 25-Mar-2024 repositorioinstitucional.uasp.mx | 1% |
| 4 | Internet | 244 palabras | Copiado el 17-Mar-2023 ninive.uasp.mx | 1% |
| 5 | Internet | 186 palabras | Copiado el 09-Nov-2022 tesis.ipn.mx | 1% |

PÁGINA 1 DE 136 Versión solo texto del ...