



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS

**ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA Y
REOLOGÍA DE OLEOGELES MOLECULARES DE
MEZCLAS DE *n*-HENTRIACONTANO Y ÁCIDOS GRASOS**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO
DE

MAESTRA EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS

PRESENTA

IBQ. LUZ VIRIDIANA PÉREZ MEZA

DIRECTOR DE TESIS

Dr. JAIME DAVID PÉREZ MARTÍNEZ



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS

**ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA Y
REOLOGÍA DE OLEOGELES MOLECULARES DE
MEZCLAS DE *n*-HENTRIACONTANO Y ÁCIDOS GRASOS**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS

PRESENTA

IBQ. LUZ VIRIDIANA PÉREZ MEZA

DIRECTOR DE TESIS

Dr. JAIME DAVID PÉREZ MARTÍNEZ

SINODALES:

PRESIDENTE:

Dr. Jaime David Pérez Martínez _____

SECRETARIO:

Dr. Jorge Fernando Toro Vazquez _____

VOCAL:

Dr. Miguel Ángel Ruíz Cabrera _____

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P.

SEPTIEMBRE 2020

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

Proyecto realizado en:

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

Con financiamiento de:

El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) mediante la
beca nacional para estudios de posgrado con número de registro 628393,
otorgada a la IBQ. Luz Viridiana Pérez Meza



Estudio de la estructura cristalina y reología de oleogeles moleculares de n-hentriacontano y ácidos grasos por Luz Viridiana Pérez Meza / J. David Pérez Martínez se distribuye bajo una licencia [Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

AGRADECIMIENTOS ACADÉMICOS

A mi director de tesis, el Dr. Jaime David Pérez Martínez, por todo el apoyo y los conocimientos compartidos, por la confianza y paciencia otorgada en los proyectos en los que participé bajo su asesoría en los últimos cuatro años. Gracias por toda la motivación y por ser un verdadero guía en esta etapa llena de conocimientos.

Agradezco a mis sinodales, Dr. Jorge Fernando Toro Vazquez y Dr. Miguel Ángel Ruíz Cabrera por el tiempo dedicado y por todas las aportaciones realizadas para el enriquecimiento del proyecto.

A la Dra. Elena Dibildox Alvarado, por su colaboración con el préstamo de equipos necesarios para el desarrollo del proyecto y por los conocimientos compartidos.

A la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, por haber sido parte del desarrollo del proyecto y de mi crecimiento académico. Así como a todos mis profesores de maestría, por contribuir con todo el aprendizaje obtenido.

A CONACyT por la beca otorgada para realizar los estudios de maestría.

AGRADECIMIENTOS PERSONALES

A Dios, por permitirme la culminación de esta etapa.

A mis padres, sin los cuales nada de esto sería posible. Gracias por su apoyo a la distancia, que, aunque a veces no es fácil estar lejos, sé que siempre están ahí para mí. Gracias por la confianza y el amor y por no permitir que me rinda nunca.

Agradezco a mis hermanos, Aime e Ismael, por ser la parte más importante de mi vida, por la motivación y por ser mi guía cuando me he sentido perdida.

A mis amigos de Biopolímeros Alimentarios, Juliana, Adriana, Diego, Gaby, Karen, Ceci, Mayra, Sandra, Eder, Jeovanny por todo el apoyo brindado tanto en lo académico como en lo personal, por hacer de esta etapa una aventura increíble y porque más que amigos ya son parte de mi familia.

A mi familia y amigos, por estar siempre conmigo y ser parte fundamental de mi vida, por todo el apoyo y la motivación. Gracias.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABLAS	v
RESUMEN	vi
ABSTRACT	vii
1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	5
2.1 Funcionalidad de las grasas en alimentos.....	5
2.2 Grasas plásticas.....	6
2.2.1 Efectos adversos de las grasas saturadas y <i>trans</i> sobre la salud	9
2.3 Oleogeles.....	10
2.3.1 Cera de candelilla	11
2.3.2 Ácidos grasos	12
2.4 Estado cristalino.....	16
2.4.1 Celda unitaria	16
2.4.2 Subcelda	18
2.4.3 Polimorfismo en lípidos.....	20
2.4.4 Polimorfismo en ácidos grasos	23
2.4.5 Caracterización de polimorfismo por difracción de rayos-X.....	26
2.5 Cristalización de lípidos.....	26

2.5.1	Nucleación.....	28
2.5.2	Crecimiento de cristales	30
2.5.3	Maduración.....	32
2.6	Solubilidad	32
2.6.1	Modelos de solubilidad	33
3.	JUSTIFICACIÓN.....	35
4.	OBJETIVOS.....	37
4.1	Objetivo general	37
4.2	Objetivos específicos	37
5.	METODOLOGÍA	38
6.	RESULTADOS.....	39
7.	CONCLUSIONES	40
8.	REFERENCIAS	41
9.	ANEXOS.....	52

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura jerárquica de una red de cristales de grasa (Marangoni & Weddorp, 2013).....	8
Figura 2. Catorce estructuras de Bravais (Marangoni & Weddorp, 2013).....	18
Figura 3. Celda unitaria y subcelda de un triacilglicérido.....	19
Figura 4. Forma de empaquetamiento de las diferentes subceldas α , β' y β (Marangoni & Weddorp 2013).....	20
Figura 5. La imagen de la izquierda muestra la energía de activación ($\Delta G_s^\#$) en la transformación en sólido. A la derecha se muestran las energías libres de fusión ($\Delta G_m^\#$) y cristalización ($\Delta G_c^\#$) presentes en la transformación mediada por fusión. Como puede observarse $\Delta G_m^\#$ es mucho más pequeña que $\Delta G_c^\#$, la velocidad puede ser gobernada por $\Delta G_c^\#$, la cual podría incluir energías de activación para nucleación y crecimiento de cristales de la forma más estable (Sato & Ueno, 2014).	23
Figura 6. Estructuras cristalinas de a) polimorfo A-super de ácido láurico y b) polimorfo A2 de ácido mirístico. Los círculos oscuros representan átomos de carbono, los círculos blancos átomos de oxígeno, los átomos de hidrogeno no se muestran (Sato, 2018).....	24
Figura 7. Estructuras cristalinas de ácido esteárico en a) polimorfo C, b) polimorfo B y c) polimorfo E. Círculos oscuros representan átomos de carbono, círculos blancos átomos de oxígeno, los átomos de hidrogeno no se muestran (Sato, 2018).	25
Figura 8. Representación de la cristalización de un sistema no-isotérmico en función del tiempo. T_m y T_n representan la temperatura de fusión y nucleación, respectivamente. ΔT_n es el diferencial de temperatura y t_n el tiempo que tarda el sistema en alcanzar la nucleación (Marangoni & Weddorp 2013).	27

Figura 9. Variación de la energía libre de Gibbs (ΔG) en función del tamaño del núcleo. (ΔG_S) y (ΔG_V) son los cambios de energía libre ocasionados por el incremento en la superficie y volumen, respectivamente. Se marca el radio crítico (r_c) y la correspondiente energía libre crítica (ΔG_c) (Hartel, 2001).30

Figura 10. Esquema del proceso de crecimiento de cristales (Timms, 1994).31

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Componentes ácidos de las principales fuentes de aceites vegetales. (Se muestran los resultados típicos en porcentaje) (Gunstone, 2012)	15
Tabla 2. Sistemas cristalinos y redes de Bravais. Para cada una se indica la relación existente entre lados y ángulos, así como los tipos de redes de Bravais posibles en cada sistema cristalino (Marangoni & Wesdorp, 2013).....	17
Tabla 3. Características principales de las formas polimórficas α , β' , β (Kodali, 2014).	22

RESUMEN

En esta investigación se estudió el comportamiento de fase, microestructura y reología de oleogeles de aceite de cártamo alto en trioleína (HOSFO) producidos con *n*-hentriacontano (C31) y ácido esteárico (AE), palmítico (AP) o mirístico (AM) y sus mezclas. El polimorfismo de estos compuestos en HOSFO se determinó mediante difracción de rayos-X. En todos los casos, los cristales de los compuestos gelantes estaban en su polimorfo estable. Las curvas de solubilidad para cada ácido graso (AG) y el C31 se obtuvieron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Estas curvas de solubilidad mostraron importantes desviaciones de la curva de solubilidad ideal a concentraciones intermedias y bajas. A partir de las curvas de solubilidad determinadas por DSC, se determinaron las concentraciones de AG necesarias para obtener oleogeles con una temperatura de fusión de 36 °C. Con estas concentraciones, se desarrollaron oleogeles con un solo AG ($x = 0.065$ AE, $x = 0.15$ AP o $x = 0.36$ AM), C31 ($x_{C31} = 0.02$ o 0.04) y sus mezclas ($x = 0.065$ AE y $x_{C31} = 0.02$ o 0.04 ; $x = 0.15$ AP y $x_{C31} = 0.02$ o 0.04 ; $x = 0.36$ AM y $x_{C31} = 0.02$ o 0.04). Mediante DSC se verificó la temperatura de fusión de estos oleogeles, confirmando que las curvas de solubilidad son confiables para el diseño de este tipo de oleogeles. El contenido de fase sólida estimado a partir de las curvas de solubilidad se correlacionó positivamente con el módulo elástico (G') de los oleogeles estructurados con un solo AG, pero la adición de C31 modificó esta correlación. El C31 tuvo un efecto diferencial sobre la G' de oleogeles estructurados con AG, negativo con $x_{C31} = 0.02$ y sinérgico con $x_{C31} = 0.04$.

ABSTRACT

In this research, the phase behavior, microstructure and rheology of high triolein safflower oil (HOSFO) oleogels produced with mixtures of *n*-hentriacontane (C31) and stearic (AE), palmitic (AP) or myristic acid (AM) were studied. The polymorphism of these compounds in HOSFO was determined through X-ray diffraction. In all cases, crystals of the gelling compounds were in their stable polymorph. The solubility curves for each fatty acid (AG) and C31 were obtained by differential scanning calorimetry (DSC). These solubility curves showed important deviations from the ideal solubility curve at intermediate and low concentrations. From the solubility curves determined by DSC, we determined the AG concentrations required to obtain oleogels with a melting temperature of 36 °C ($x = 0.065$ AE, 0.15 AP, 0.36 AM). With these concentrations, oleogels were developed with a single AG ($x = 0.065$ AE, $x = 0.15$ AP or $x = 0.36$ AM), C31 ($x_{C31} = 0.02$ or 0.04) and their mixtures ($x = 0.065$ AE and $x_{C31} = 0.02$ or 0.04; $x = 0.15$ AP and $x_{C31} = 0.02$ or 0.04; $x = 0.36$ AM and $x_{C31} = 0.02$ or 0.04). Using DSC, the melting temperature of these oleogels was verified, confirming that the solubility curves are reliable for the design of this type of oleogels. The solid phase content estimated from the solubility curves correlated positively with the elastic modulus (G') of oleogels structured with a single AG, but the addition of C31 modified this correlation. C31 had a differential effect on the G' of oleogels structured with AG, negative with $x_{C31} = 0.02$ and synergistic with $x_{C31} = 0.04$.

1. INTRODUCCIÓN

Ante la evidencia del efecto nocivo del consumo de grasas *trans*, los gobiernos de un gran número de países han establecido regulaciones para limitar su consumo. En México la legislación actualmente establece advertencias en el etiquetado para este tipo de grasas. El efecto a la salud se puede dimensionar desde el panorama global de las enfermedades no transmisibles (ENT), donde las enfermedades cardiovasculares son las principales en el índice de mortalidad con 17.5 millones de defunciones por año a nivel mundial (Mozaffarian *et al.*, 2014). Ante esta problemática, la Organización Mundial de la Salud en conjunto con más de 190 países, incluido México, refrendaron en 2011 el Plan de Acción Mundial para la Prevención y el Control de las ENT 2013-2020 (OMS, 2014). Este plan propone un conjunto de intervenciones costo-eficaces de gran efectividad, que en el caso particular de las grasas alimentarias propone como acciones fundamentales: i) Eliminar los ácidos grasos de tipo *trans* en los alimentos y sustituirlos por ácidos grasos insaturados y ii) Reducir la concentración de ácidos grasos saturados en los alimentos y sustituirlos por ácidos grasos insaturados.

El reemplazo de las grasas parcialmente hidrogenadas se debe realizar en dos grandes áreas de la industria alimentaria: aplicaciones de freído y en la producción de grasas plásticas (ej., margarinas, grasas de panificación, untables, confitería) (List, 2014). Las propiedades reológicas de las grasas plásticas dependen de la estructura de una red de cristales de grasa de alto punto de fusión que atrapa a un volumen relativamente grande de aceite líquido. Los triacilglicéridos y ácidos grasos saturados y/o *trans* con misma longitud de cadena hidrocarbonada tienen puntos de fusión muy superiores a los que tienen dobles enlaces con isomería *cis*. Por lo que, al enfriar mezclas de estos compuestos a las temperaturas más elevadas ocurre la cristalización de las grasas con mayor contenido de cadenas saturadas y/o *trans*, dando lugar a la formación de una red cristalina que inmoviliza a la grasa líquida rica en especies en configuración *cis* (Kodali, 2014). Por lo cual, eliminar a los triacilglicéridos conformados

por ácidos grasos *trans* de la producción de grasas con estructura tipo-sólida a temperatura ambiente, implica su reemplazo por grasas saturadas. Sin embargo, el reemplazo de grasas *trans* por grasas saturadas reduce, pero no elimina el riesgo asociado al desarrollo de enfermedades cardiovasculares, particularmente cuando los ácidos grasos saturados se encuentran en la posición *sn-2* de la molécula de glicerol (Hayes & Pronczuk, 2010).

La eventual eliminación de grasas *trans* en productos alimentarios, requiere el desarrollo de materiales que sean seguros para el consumo de humanos, que otorguen la misma funcionalidad que las grasas *trans* y saturadas, a un costo de producción accesible. Dentro de este contexto, la gelación de aceites vegetales se ha vislumbrado como una estrategia promisorio para la eliminación de grasas *trans* y la reducción del consumo de grasas saturadas (Marangoni & Garti, 2011). Particularmente, los oleogeles de ceras vegetales se posicionan como un reemplazo potencial de las grasas *trans* y saturadas (grasa dura) en productos como margarinas, coberturas de confitería y productos untables (Dassanayake *et al.*, 2009). En el caso de la cera de candelilla (CW), la cristalización de soluciones con más de 1% CW en aceite vegetal desarrolla organogeles con alta estabilidad termodinámica a temperaturas de 5 °C y de 25 °C (Toro-Vazquez *et al.*, 2007). A pesar de la gran capacidad de inmovilización de aceite, los organogeles desarrollados con 1-3% de CW o de otras ceras presentan consistencia muy inferior a la requerida para productos como las margarinas (Hwang *et al.*, 2013). Los organogeles con mayor contenido de cera, pueden alcanzar consistencias semejantes a las margarinas. Sin embargo, este incremento de la concentración de cera también aumenta la temperatura de fusión del gel (>50 °C) muy por encima de la temperatura corporal (Hwang *et al.*, 2013), condición que causaría rechazo por parte del consumidor, debido a sensación bucal cerosa y/o pastosa del organogel. Para superar las limitaciones antes mencionadas, se ha explorado el reforzamiento de la red cristalina de los organogeles y el abatimiento de los puntos de fusión mediante la formación de redes cristalinas mixtas de cera y triacilglicéridos (TAGS); los resultados han sido prometedores. Así, los organogeles con 3% CW

presentaron mayor elasticidad y esfuerzo de cedencia al adicionar cantidades tan pequeñas como un 1% de tripalmitina, manteniendo temperaturas de fusión entre los 36-38 °C (Chopin-Doroteo *et al.*, 2011). Por otro lado, se ha observado que ácidos grasos de cadena larga tienen la capacidad de formar geles. Los geles de ácidos grasos no son muy estables, pero en combinación con otros compuestos pueden mejorar su estabilidad y consistencia (Gandolfo *et al.*, 2004; Schaink *et al.*, 2007).

Para comprender el comportamiento de los sistemas complejos se requiere de un estudio sistemático a partir de mezclas modelo de los componentes mayoritarios a través de diagramas de estado, análisis de la microestructura y de la funcionalidad para materiales diluidos y sin dilución. Los diagramas de estado de triacilglicéridos, ácidos grasos, *n*-alcanos y ácidos grasos, puros y en mezcla, se encuentran ampliamente detallados en la literatura (Himawan *et al.*, 2006; Koynova & Caffrey, 2002; Maximo *et al.*, 2014). Por el contrario, el estudio de sistemas binarios o ternarios con compuestos de distintos grupos ha sido sumamente limitado. Actualmente sólo existen estudios del diagrama de fases para algunas mezclas de triacilglicéridos-ácido graso y de *n*-alcano-ácido graso (Benziane *et al.*, 2012; Maximo *et al.*, 2014). La mayoría de las mezclas presentan diagramas de estado eutécticos con miscibilidad parcial de las fases sólidas, cuando la temperatura de fusión de los compuestos en la mezcla no difiere por más de 20 °C. Al cristalizar estos sistemas desarrollan dispersiones cristalinas, donde el punto de fusión de los componentes sufre una depresión hasta alcanzar un mínimo en la composición eutéctica. Recientemente nuestro grupo de investigación desarrolló el diagrama de estado para la mezcla *n*-hentriacontano/ácido melíssico, componentes principales de la cera de candelilla (Serrato-Palacios *et al.*, 2015). Esta mezcla fue predominantemente monotéctica, las temperaturas de las transiciones del *n*-hentriacontano fueron independientes de la composición de la mezcla mientras que el ácido melíssico experimentó una depresión del punto de fusión. El estudio de este sistema también evidenció que la microestructura de la cera de candelilla está definida por la relación *n*-hentriacontano/ácido melíssico y las propiedades reológicas de los organogeles de

cera de candelilla por el tamaño de los microcristales. Un aspecto ampliamente inadvertido, es el efecto de la dilución sobre el polimorfismo y la microestructura de la fase cristalina desarrollada por los materiales estructurantes. Así, el desarrollo y propiedades de estos oleogeles está determinado en gran medida por el equilibrio sólido-líquido (ESL) del sistema, ya que el primer requisito para la estructuración es que el sistema debe de alcanzar la región de dos fases, en donde los cristales del agente gelante permanecen en equilibrio con la solución saturada de gelante (Toro-Vazquez & Pérez-Martínez, 2018). Particularmente, las propiedades macroscópicas del oleogel como la reología, capacidad de retención de aceite, estabilidad y su funcionalidad como ingrediente, están directamente relacionadas con la forma, tamaño, distribución e interacción de los cristales que conforman la red tridimensional (Blake *et al.*, 2014; Gandolfo *et al.*, 2004; Sánchez-Becerril *et al.*, 2018).

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Funcionalidad de las grasas en alimentos

Las grasas son el mayor componente en muchos tipos de productos alimenticios (Mattice & Marangoni, 2018). La funcionalidad de las grasas depende en gran medida de sus características físicas (Marangoni *et al.*, 2012), así como de distintos niveles de estructuración en la red cristalina (Podmore, 2002). Las grasas confieren textura, sabor, olor, actúan como lubricante y en el caso de las grasas semisólidas pueden definir la morfología en el producto (de Hoog *et al.*, 2011; Kodali, 2014). Las grasas y aceites son utilizados en diversos procesos, durante los cuales confieren distintas propiedades a los alimentos. Se utilizan en freído, horneado, confitería, elaboración de productos como margarinas, helados, untables, mayonesas y aderezos (Sato & Ueno, 2014). La textura es la función más específica que tienen las grasas (de Hoog *et al.*, 2011), la cual va a depender de la composición de sólidos, procesamiento y cristalización de la grasa (tamaño y forma de los cristales).

Hay productos en los que se prefiere utilizar grasas sólidas o semisólidas en lugar de aceites líquidos, debido principalmente a que las grasas son más estables a la oxidación y a los procesos térmicos. Esto es favorable para el producto dado que con ello se aumenta su vida de anaquel (Kodali, 2014). Asimismo, se ha demostrado que hay una mayor aceptación por parte de los consumidores, de productos que contienen grasa sólida debido a que tiene un mayor impacto sobre la textura (Mattice & Marangoni, 2018), además mejoran el sabor y palatabilidad de los alimentos (de Hoog *et al.*, 2011; Kodali, 2014). Sin embargo, cuando se elaboran alimentos utilizando grasas sólidas, es necesario considerar su temperatura de fusión para evitar efectos no deseables al momento de consumirlos. Si la grasa funde por encima de 40°C, debe utilizarse en pequeñas cantidades para evitar la sensación de un recubrimiento ceroso en la boca. En cambio, si las temperaturas de fusión de las grasas son bajas, entre 20 y 37°C, se producirá una sensación de frescura y al fundir serán liberadas moléculas que contribuyen al sabor y flavor del alimento (Kodali, 2014; Stauffer, 1996).

En productos horneados las grasas proveen flexibilidad a la masa, actúan como lubricantes, incrementan la sensación de suavidad y el volumen (Kodali, 2014) y permiten la incorporación de burbujas de aire en la masa, las cuales sirven como núcleos para los gases de fermentación. Las masas de hojaldre contienen de 30 a 40% en peso de grasa (Mattice & Marangoni, 2018). Estas grasas evitan que las masas adyacentes se tejan juntas, ocasionando que el producto final tenga estructura de muchas capas (Kodali, 2014; Stauffer, 1996). Asimismo, actúan como una barrera de humedad durante el horneado, evitando que el agua se evapore, dando como resultado capas separadas y su horneado de forma individual (Mattice & Marangoni, 2018). También, son el principal elemento estructural en rellenos y glaseados en crema utilizados en dulces y panadería (Stauffer, 1996).

2.2 Grasas plásticas

Las grasas plásticas son materiales semisólidos constituidos por una fase líquida y una fase sólida de cristales de grasa, los cuales están estructurados en una red tridimensional bicontinua (Rousseau & Marangoni, 1999; Vaclavik & Christian, 2008). De acuerdo con O'Brien (2009) hay dos condiciones esenciales para la plasticidad de una grasa, 1) debe haber una dispersión lo suficientemente fina de material cristalino para mantener unido al sistema mediante fuerzas cohesivas internas y 2) las dos fases deben estar en las proporciones adecuadas.

Las grasas plásticas deben ser moldeables y presentar carácter semisólido en un amplio rango de temperaturas (Khatoon & Reddy, 2005; Vaclavik & Christian, 2008). El carácter moldeable se debe a que la fase líquida actúa como lubricante, permitiendo a los cristales deslizarse uno al lado del otro (Vaclavik & Christian, 2008). El carácter semisólido en un rango amplio es debido a que la mezcla de TAGs presentes en la grasa tienen diferentes puntos de fusión; algunos son sólidos a altas temperaturas y otros son líquidos a bajas temperaturas (Vaclavik & Christian, 2008). Ambos atributos

son importantes para garantizar que la grasa no pierda su funcionalidad independientemente de la temperatura de trabajo.

En las grasas convencionales la proporción de material cristalino debe estar por arriba de un cierto mínimo a la temperatura de trabajo para cada aplicación. Por ejemplo, para grasas utilizadas en cremado el contenido es ~ 5%. En grasas de panificación la mayoría contiene alrededor de 20% de sólidos (Podmore, 2002). Por otro lado, se ha reportado que cuando el contenido de sólidos es menor a 10% se obtienen grasas fluidas, mientras que la cantidad de sólidos para que haya plasticidad se encuentra entre 15 y 35 % (DeMan, 1999).

Las grasas plásticas pueden ser obtenidas de fuentes naturales (ej., grasa láctea) o mediante modificaciones a los ácidos grasos de aceites vegetales por procesos de hidrogenación, fraccionamiento o interesterificación (Khatoun & Reddy, 2005; O'Brien, 2009; Vaclavik & Christian, 2008). En cualquiera de los casos tienen un alto contenido de grasa saturada. Además, la hidrogenación produce altas cantidades de ácidos grasos *trans*. Ejemplos típicos de grasa plásticas son las mantequillas y margarinas. El CODEX alimentario (1971) establece que las mantequillas deben contener como mínimo 80 % de grasa de leche y un máximo de agua de 16 % (Komorowski & Dairy, 2011). Mientras que las margarinas son emulsiones w/o en las que la fase oleosa puede representar desde un 52 % hasta un 80 % (O'Brien, 2009; Rajah, 2014). De la fase oleosa, de 50 a 60 % es grasa sólida a 5 °C, la cual es atribuida a los ácidos grasos saturados y *trans* presentes en el sistema (Wassell, 2011).

Se ha demostrado que más allá del contenido de grasa sólida, la organización estructural a nivel submicro y microscópico (ej., tamaño, forma y distribución del material cristalino) tienen gran influencia sobre el complejo comportamiento reológico de las grasas plásticas (Tang & Marangoni, 2006). Se ha reconocido que las grasas poseen una jerarquía estructural que describe la formación e interacción de los elementos que conforman la red cristalina, desde la organización de las moléculas de TAGs en un ensamble supramolecular y después en nanoplacas, para después conformar la red de cristales a nivel microestructural, hasta llegar a la construcción de

un material macroscópico (Fig. 1) (Marangoni & Wesdorp, 2013; Marangoni & Garti, 2011). Para obtener información sobre la estructura de la red, se realizan pruebas de pequeñas deformaciones mediante los parámetros módulo elástico (G') y módulo viscoelástico (G'') (Rousseau & Marangoni, 1999). La capacidad de las grasas para resistir la deformación estará determinada por el número de puntos de contacto entre las partículas de los cristales (O'Brien, 2009). Los cristales pequeños proveen más puntos de contacto para producir un producto más firme que con cristales grandes (DeMan, 1999; O'Brien, 2009). Otro aspecto para considerar es el trabajo mecánico que suele aplicarse a este tipo de grasas, el cual causa una disminución en la dureza, sin embargo, cuando la fuerza aplicada cesa, la dureza se incrementa nuevamente, como resultado de un reordenamiento y entrelazamiento de los cristales. A este tipo de comportamiento se le conoce como tixotropía (DeMan, 1999).

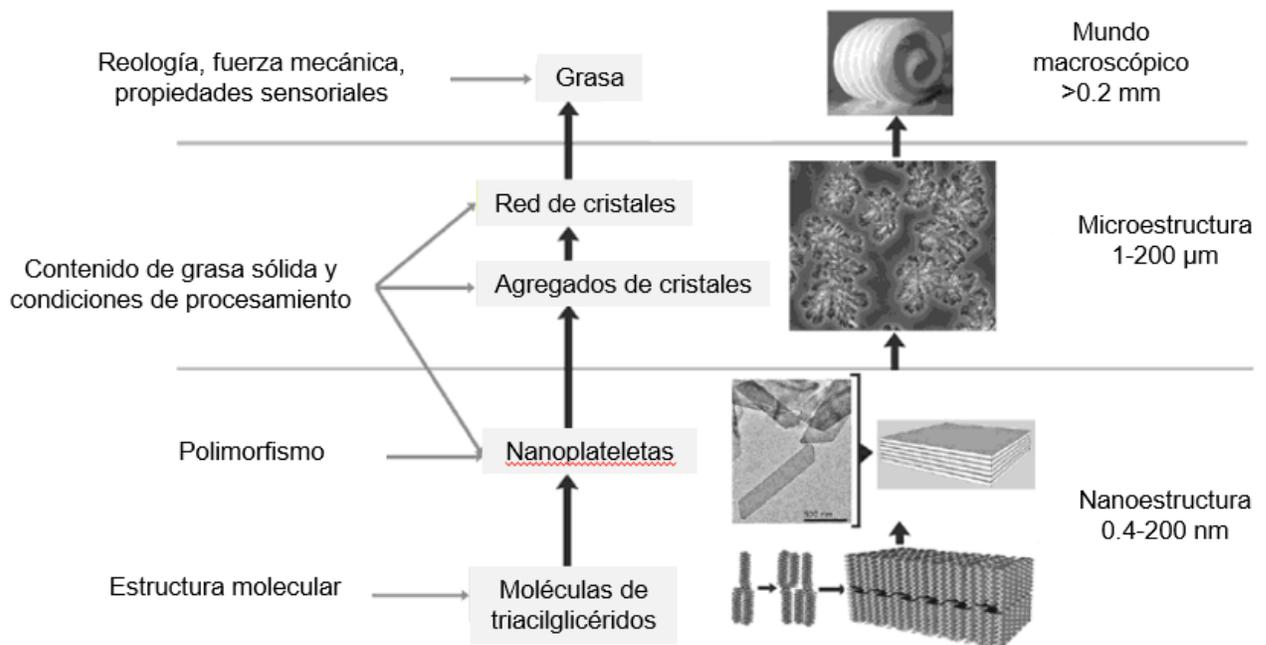


Figura 1. Estructura jerárquica de una red de cristales de grasa (Marangoni & Wesdorp, 2013).

2.2.1 Efectos adversos de las grasas saturadas y *trans* sobre la salud

La alta ingesta de ácidos grasos saturados y *trans* está relacionado con el padecimiento de enfermedades cardiovasculares (Marangoni & Garti, 2011; Palou Oliver *et al.*, 2008). Los ácidos grasos saturados incrementan los niveles de lipoproteínas de baja densidad (LDL) también llamado “colesterol malo”, así como las lipoproteínas de alta densidad (HDL) o “colesterol bueno” y por tanto, el colesterol total (Nasiff-Hadad & Meriño-Ibarra, 2003; Palou Oliver *et al.*, 2008). Las grasas *trans* contribuyen al aumento del colesterol malo y la disminución del colesterol bueno (Palou Oliver *et al.*, 2008). Además, son aterogénicos, es decir, favorecen la aparición de depósitos lipídicos en la pared de las arterias, provocando la pérdida de elasticidad arterial y otros trastornos vasculares (Nasiff-Hadad & Meriño-Ibarra, 2003). Las lipoproteínas LDL son las principales transportadoras de colesterol en plasma, mientras que las HDL transportan en partes iguales colesterol y fosfolípidos y atrapan el colesterol libre que se encuentre en el plasma para conducirlo a la formación de TAGs, lipoproteínas o al hígado (Palou Oliver *et al.*, 2008).

Debido a esto se han buscado nuevas estrategias para la estructuración y/o elaboración de grasas plásticas, con bajo contenido de grasas saturadas y libres de ácidos grasos *trans*. Una estrategia prometedora y que en los últimos años ha tenido un gran impacto es la oleogelación. Los oleogeles comestibles han sido considerados como una excelente alternativa contra la problemática de salud que ocasionan las grasas plásticas convencionales ya que poseen un comportamiento reológico tipo sólido comparable al de estas, aunque están constituidos mayoritariamente por aceites vegetales con alto contenido de TAGs ricos en ácidos grasos insaturados, con pocas o nulas cantidades de grasas saturadas y son libres de *trans* (Marangoni & Garti, 2011; Ramírez-Gómez *et al.*, 2016; Singh *et al.*, 2017).

2.3 Oleogeles

Los oleogeles son geles moleculares formados por estructuras supramoleculares autoensambladas que forman una red bicontinua de escala coloidal, en los que un aceite vegetal es atrapado por la red tridimensional de gelador (Marangoni & Garti, 2011; Sánchez-Becerril *et al.*, 2018) estabilizada por fuerzas débiles como son las fuerzas de London o fuerzas de van der Waals (Singh *et al.*, 2017; Toro-Vazquez *et al.*, 2011). Una de las mayores ventajas que presentan los oleogeles es que es posible estructurar el aceite con muy bajas concentraciones de estructurante, desde 0.5 % (Marangoni & Garti, 2011; Schaink *et al.*, 2007; Toro-Vazquez *et al.*, 2007). Sin embargo, la concentración de estructurante necesaria dependerá de la temperatura de aplicación o trabajo, así como de la afinidad que tenga el gelante por el aceite. Es decir, la red tridimensional sólo se va a desarrollar cuando se encuentre por debajo del límite de solubilidad del gelador (Toro-Vazquez & Pérez-Martínez, 2018).

De acuerdo con Marangoni & Garti (2011) los oleogeles se pueden clasificar con base en la forma de organización del estructurante dentro de la red tridimensional, en oleogeles de partículas cristalinas, fibras cristalinas, fibras poliméricas, redes llenas de partículas y mesofase cristalina líquida. En los oleogeles de partículas cristalinas, la red se forma por partículas cristalinas coloidales lipídicas, las cuales atrapan la fase líquida. Las propiedades mecánicas de esta red están determinadas por el tamaño y forma de los cristales. Dentro de esta categoría se encuentran mono y diacilglicéridos, ácidos grasos, ceramidas y ceras. Mientras que en los oleogeles de fibras cristalinas, los agentes estructurales forman una red fibrilar autoensamblada, de fibras helicoidales entrelazadas, de cientos de micrómetros de largo. Fitoesteroides, orizanol y los ácidos 12-hidroxiesteárico y ricinoleico forman este tipo de redes. Por último, oleogeles de fibras poliméricas están estructurados con un polímero que promueve la gelación, ya sea mediante enlaces covalente o mediante autoensamble. Polímeros como celulosa y sus derivados y almidón han sido estudiados (Marangoni & Garti, 2011). Esta investigación está enfocada en el estudio de componentes de la cera de candelilla y ácidos grasos de cadena larga.

2.3.1 Cera de candelilla

La cera de candelilla (CW) se obtiene de las hojas de un pequeño arbusto llamado candelilla (*Euphorbia cerifera* y *Euphorbia antisyphilitica*) (Fig. 2.6) perteneciente a la familia *Euphorbiaceae*. Se encuentra en regiones semidesérticas de Estados Unidos, México (EFSA journal, 2012; Rojas Molina *et al.*, 2011; Toro-Vazquez *et al.*, 2011) y partes de centro y sur américa (EFSA journal, 2012). Es un gelante aprobado por la FDA como aditivo alimenticio seguro (GRAS) bajo las regulaciones 175.105, 21CER, 175.320, 176.180. Además, se incluye en el acuerdo en el que se determinan las sustancias permitidas como aditivos y coadyuvantes en alimentos, bebidas y suplementos alimenticios de la Secretaría de Salud de México (2006).

La CW está compuesta principalmente por *n*-alcanos de cadena impar de 29 a 33 átomos de carbono (47.3 %), siendo el mayor constituyente el *n*-hentriacontano, un alcano de 31 átomos de carbono (35.5%). También contiene alcoholes triterpénicos (24.8 %), ácidos grasos de cadena par de C26 a C34 (16.6 %) de los cuales el ácido titriacontanoico (C30, 7.8 %) y dotriacontanoico (C32, 7.7 %) son los principales, así como alcoholes grasos (3.61 %) y ésteres (5.83 %) (Toro-Vazquez, *et al.*, 2013).

Esta cera ha sido utilizada para estructurar aceites vegetales que podrían ser empleados en la industria alimenticia (Ramírez-Gómez *et al.*, 2016; Toro-Vazquez *et al.*, 2007). Tiene la capacidad de formar oleogeles a concentraciones desde 1% (Toro-Vazquez *et al.*, 2007). Sin embargo, la capacidad de resistir la deformación y el flujo ante un esfuerzo (ej., consistencia) que tienen estos geles es muy inferior al de las grasas plásticas empleadas actualmente en la elaboración de alimentos. Con la finalidad de modular esta consistencia se han desarrollado oleogeles compuestos de CW y TAGs saturados. Chopin-Doroteo *et al.*, (2011) reportó que oleogeles con 3% CW presentaron mayor elasticidad y esfuerzo de cedencia al adicionar cantidades tan pequeñas como un 1% de tripalmitina (Chopin-Doroteo *et al.*, 2011). Otros estudios han mostrado que las mezclas de 1-3% CW y 5-15% de grasa de soya totalmente hidrogenada tienen un efecto sinérgico sobre los valores de G' de los sistemas. Además, se evidenció que la adición de la grasa saturada incrementó la capacidad de

recuperación estructural de los sistemas, después de la aplicación de trabajo mecánico sobre los mismos (Ramírez-Gómez *et al.*, 2016). También se ha estudiado la capacidad de gelación y propiedades termomecánicas de dos de los principales componentes de la CW, el *n*-hentriacontano y ácido melísico (C30), tanto en mezcla como de forma individual. Encontrando que el C31 define en gran medida las propiedades térmicas de la CW y que en la mezcla de C31-C30 se modifica completamente la morfología de los cristales en comparación a los compuestos puros, disminuyendo el tamaño del cristal lo que llevó a un incremento en la dureza, en comparación con los compuestos individuales (Serrato-Palacios *et al.*, 2015)

2.3.2 Ácidos grasos

Los ácidos grasos (AG) son los principales constituyentes de grasas y aceites (Kenar *et al.*, 2017) y han sido utilizados con diferentes propósitos en la industria de alimentos, farmacéutica, biopolímeros (Eckert *et al.*, 2016; Gunstone, 2012; Kenar *et al.*, 2017), cosméticos y lubricantes (Eckert *et al.*, 2016), ya sea de forma individual o en mezclas (Kenar *et al.*, 2017). Hay dos tipos de AG, los saturados e insaturados. Estos últimos pueden contener uno o más dobles enlaces en configuración *cis* o *trans*, siendo la configuración *cis* la más comúnmente encontrada en los productos naturales (Gunstone, 2012; Lobb & Show, 2008). Se pueden encontrar AG desde 2 hasta 80 átomos de carbono (Gunstone, 2012) de los cuales sólo 20-25 están distribuidos en la naturaleza y tienen importancia comercial (Kenar *et al.*, 2017). Los AG saturados de mayor importancia contienen de 10 a 22 átomos de carbono (Gunstone, 2012; Kenar *et al.*, 2017). Mientras que los monoinsaturados contienen de 10 a 18 átomos de carbono y los poliinsaturados de 18 a 24 (Lobb & Show, 2008). Todos estos AG son obtenidos en grandes cantidades de aceites de semillas y/o grasas animales (Kenar *et al.*, 2017; Lobb & Show, 2008). Los aceites derivados de plantas usualmente contienen alrededor del 10% de AG saturados y 90% de insaturados (Eckert *et al.*, 2016). Con base en la producción anual de aceites vegetales se ha estimado que 8 AG constituyen el 97% del total de la producción, siendo estos: ácido mirístico (AM) (2

%), láurico (4%), esteárico (AE) (4%), palmítico (AP) (11%), oleico (AO) (34%), linoleico (AL) (34%), alfa linolénico (ALn) (5%) y erúcico (3%) (Gunstone, 2012; Kenar *et al.*, 2017). Mientras que los principales AG en grasas animales son el mirístico, palmítico, palmitoleico, esteárico, oleico, eicosanoico, araquidónico, eicosapentanoico (EPA) y docosahexanoico (DHA) (Gunstone, 2012). Cabe mencionar que el AE también puede obtenerse mediante hidrogenación del ácido oleico, linoleico y linolénico. El ácido láurico y mirístico (AM) se encuentran en niveles importantes en el aceite de coco y palmiste (Gunstone, 2012; Kenar *et al.*, 2017). En la Tabla 1 se encuentran las principales fuentes vegetales, donde se reporta el porcentaje de AG con más de 16 átomos de carbono, presentes en cada una de ellas (Gunstone, 2012).

Dentro de este contexto, ácidos como el mirístico, palmítico y esteárico han sido ampliamente utilizados en la industria farmacéutica, cosmética y de alimentos como materiales de cambio de fase debido a su alta estabilidad, baja toxicidad y costo (Gonçalves Bonassoli *et al.*, 2019).

En los últimos años se han realizado investigaciones relacionados con la capacidad que tienen los AG de cadena larga (> 16 átomos de carbono) para desarrollar oleogeles (Daniel & Rajasekharan, 2003; Gandolfo *et al.*, 2004; Schaink *et al.*, 2007; Serrato-Palacios *et al.*, 2015; Toro-Vazquez *et al.*, 2013). En estas investigaciones se ha observado que los AG de 16 a 22 átomos de carbono desarrollan cristales en aceites vegetales, a partir de concentraciones tan bajas como 2% (Daniel & Rajasekharan, 2003; Gandolfo *et al.*, 2004). No obstante, para que ocurra la formación de un oleogel es necesario sobrepasar la concentración de percolación, 3-4 % para AP y AE (Gandolfo *et al.*, 2004; Schaink *et al.*, 2007). Sin embargo, a pesar de que los AG tienen la capacidad para estructurar aceite dentro de una red tridimensional, se ha reportado que desarrollan geles débiles (Toro-Vazquez *et al.*, 2013). Debido a esto y con la finalidad de mejorar las propiedades reológicas de los oleogeles de AG, se han realizado modificaciones mediante la adición de grupos hidroxilo o amidas en el AE (Daniel & Rajasekharan, 2003; Toro-Vazquez *et al.*, 2013). También se han estudiado en mezcla con otro tipo de moléculas como alcoholes grasos de cadena larga

(Gandolfo *et al.*, 2004; Schaik *et al.*, 2007), ácidos grasos insaturados (Toro-Vazquez *et al.*, 2013) o hidrocarburos de cadena larga, como el C31 (Serrato-Palacios *et al.*, 2015). De estas investigaciones se observa que, con las modificaciones químicas o en las mezclas realizadas, hay cambios en los perfiles de fusión-cristalización, así como en la morfología de la red cristalina, logrando disminuir el tamaño del cristal en algunos casos, generando con ello un incremento en el G' y/o en la dureza de los oleogeles.

De acuerdo con Daniel & Rajasekharan (2003), la forma de estructuración de los AG en aceite es debido a que estos tienen una parte hidrófila y otra hidrófoba, las cuales se alinean de cabeza a cola de manera lineal, para formar una red reticular en la que se inmovilizan los TAGs del aceite para formar un oleogel. Esta red es estabilizada por puentes de hidrógeno intermoleculares (Daniel & Rajasekharan, 2003; Toro-Vazquez *et al.*, 2013).

Tabla 1. Composición de ácidos grasos de las principales fuentes de aceites vegetales (se muestran los resultados típicos en porcentaje) (Gunstone, 2012).

Fuente	AP	AE	AO	AL	ALn	Otra
maíz	13	3	31	52	1	/
algodón	27	2	18	51	trazas	2
maní	13	3	38	41	trazas	C ₂₀₋₂₄ 5
linaza	6	3	17	14	60	/
oliva	10	2	78	7	1	2
palma	44	4	40	10	trazas	2
oleina de palma	40	4	43	11	trazas	2
estearina de palma	47-69	5	20-38	4-9	trazas	/
colza alto erúcico	3	1	16	14	10	20:1 6, 22:1 50
colza bajo erúcico	4	2	56	26	10	20:1 2
salvado de arroz	16	2	42	37	1	2
cártamo alto linoléico	7	3	14	75	/	2
cártamo alto oleico	6	2	74	16	/	2
sésamo	9	6	38	45	1	1
soya	11	4	22	53	8	2
girasol alto linoleico	6	5	20	69	trazas	/
girasol alto Oleico	4	5	81	8	trazas	2
almendra	7	2	61	30	/	/
aguacate	12	1	71	14	1	1
semilla de uva	7	4	16	72	1	/
pistache	9	2	69	18	/	2

* Ácido palmítico (AP), ácido esteárico (AE), ácido oleico (AO), ácido linoleico (AL), ácido alfa linolénico (ALn).

2.4 Estado cristalino

En el estado cristalino los átomos o moléculas adoptan posiciones rígidas formando una estructura tridimensional altamente ordenada y repetible (Fennema, 2000). Los elementos geométricos básicos del cristal son la unidad asimétrica, espacio del enrejado y celda unitaria (Glusker & Trueblood, 2010; Marangoni & Wesdorp, 2013). La unidad asimétrica es la partícula (ej., átomo, molécula) de la cual se construye el cristal. El espacio de enrejado es un arreglo de puntos, cada uno de los cuales tiene una relación fija en el espacio con los unidad asimétrica del cristal (Cullity, 1978) y posee el mismo entorno que cualquier otro punto (Ladd & Palmer, 2003). Así, el espacio del enrejado define la estructura básica del cristal o celda unitaria. La celda unitaria será definida a continuación.

2.4.1 Celda unitaria

La celda unitaria es la unidad fundamental sobre la que se construye el cristal por desplazamientos de traslación, es periódica y simétrica (Cortes *et al.*, 2006; Marangoni & Wesdorp, 2013). Una celda unitaria es caracterizada por el arreglo de los planos, es decir, por el tamaño de los vectores a , b y c y los ángulos interaxiales entre ellos (α , β , γ) (Cullity, 1978; Glusker & Trueblood, 2010). Dependiendo de dicho arreglo, los cristales pueden estructurarse en siete formas distintas conocidas como arreglos cristalinos (Tabla 2) (Marangoni & Wesdorp, 2013), dentro de los cuales recaen 14 tipos de enrejados cristalinos, llamadas redes de Bravais (Figura 2) (Cullity, 1978; Marangoni & Wesdorp, 2013). Las celdas que constituyen los enrejados pueden ser primitivas o no primitivas (Ladd & Palmer, 2003). Las primitivas contienen puntos sólo en las esquinas de la celda. Las no primitivas contienen puntos tanto en las esquinas como en el interior o sobre las caras del enrejado (Cullity, 1978; Ladd & Palmer, 2003; Marangoni & Wesdorp, 2013). De acuerdo con la posición de los puntos, las celdas se clasifican en centradas en el cuerpo (I), centradas en las caras (F) y centradas en la

base (C), estas últimas contienen puntos solo en dos de las cuatro caras de la celda (Cullity, 1978; Marangoni & Wesdorp, 2013).

Tabla 2. Sistemas cristalinos y redes de Bravais. Para cada una se indica la relación existente entre lados y ángulos, así como los tipos de redes de Bravais posibles en cada sistema cristalino (Marangoni & Wesdorp, 2013).

Sistema	Ejes	Ángulos	Tipo de red de Bravais
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, F, I
Romboédrico (trigonal)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$	P, F, I
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, C, I, F
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	P, C, I, F
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P

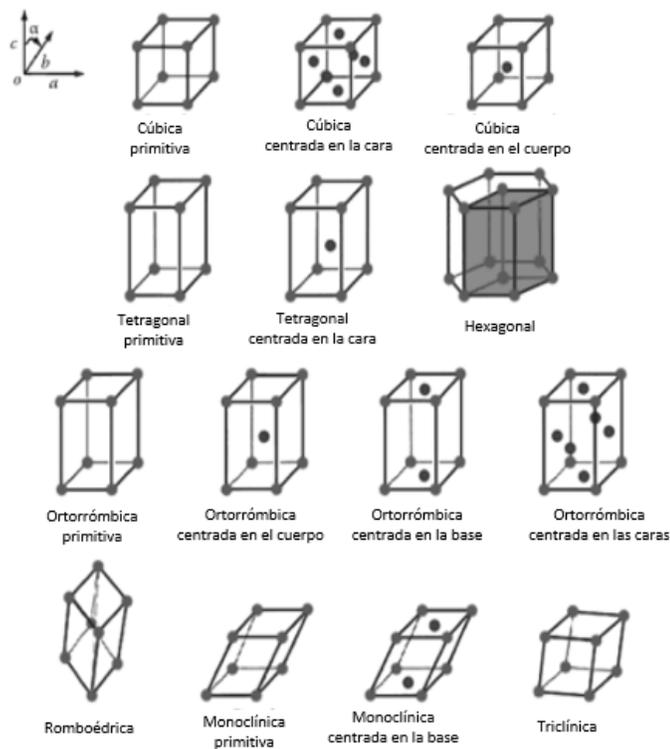


Figura 2. Catorce estructuras de Bravais (Marangoni & Wesdorp, 2013).

2.4.2 Subcelda

La subcelda es la unidad espacial más pequeña que se repite a lo largo de las cadenas dentro de la celda unitaria (Fig. 3), sin incluir a los grupos metilo y carboxilo (Marangoni, 2005). Presentan un empaquetamiento en sección transversal de las cadenas hidrocarbonadas en zigzag (Sato, 2018), siendo el etileno la unidad más pequeña, la cual constituye una entidad tridimensional (Marangoni, 2005).

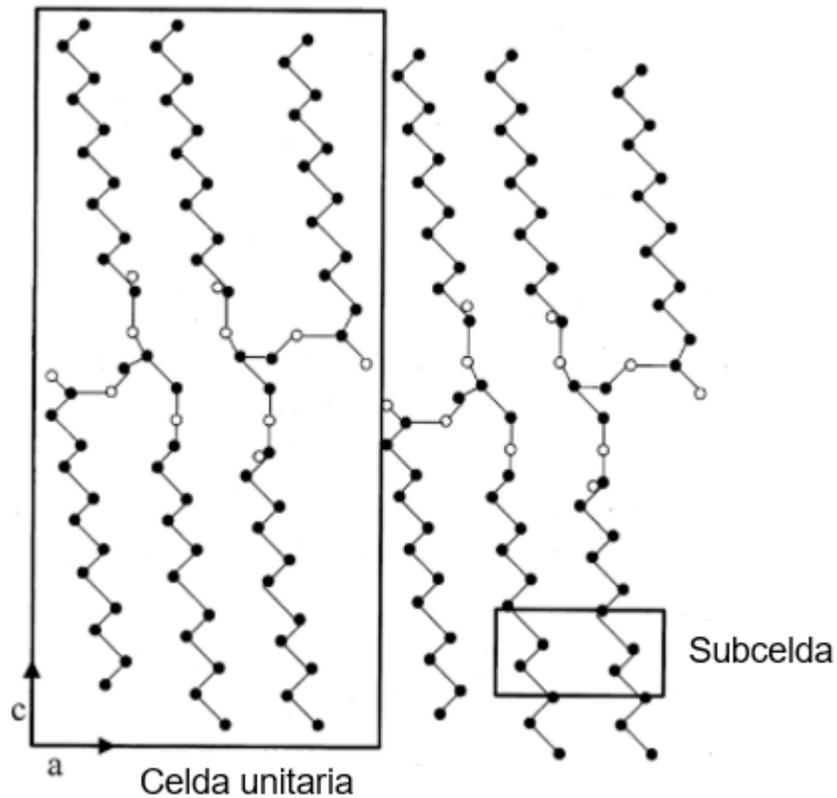


Figura 3. Celda unitaria y subcelda de un triacilglicérido (Marangoni 2005).

Los lípidos simples como alcoholes, ésteres grasos y ésteres presentan tres formas principales de empaquetamiento de las cadenas de acilo, las cuales pueden ser descritas por la subcelda. En grasas las subceldas más comunes son la hexagonal (α), ortorrómbica (β') y triclínica (β) (Fig. 4) (Marangoni, 2005). Cabe mencionar que en una red de cristales la simetría de la celda unitaria y la subcelda, puede ser diferente (Sato, 2018).

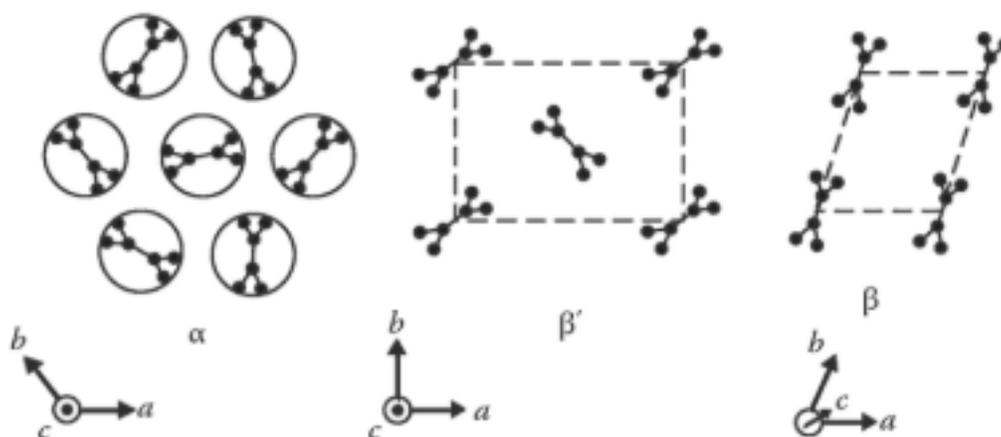


Figura 4. Forma de empaquetamiento de las diferentes subceldas α , β' y β (Marangoni & Wesdorp 2013).

2.4.3 Polimorfismo en lípidos

El término polimorfismo se utiliza para referirse a las diferentes formas de empaquetamiento que puede adoptar un lípido a nivel molecular en estado sólido cristalino. La estructura polimórfica de los lípidos afecta de forma importante a sus propiedades físicas y macroscópicas (Nissim Garti & Sato, 2001; Kodali, 2014; R. Timms, 2012). Es decir, los polimorfos cristalinos tienen la misma composición química pero diferente punto de fusión, solubilidad y volumen específico (Sato & Ueno, 2014; Timms, 2012).

Los TAGs presentan un polimorfismo monotrópico, es decir, solo hay un polimorfo termodinámicamente estable. Por lo cual, la recristalización y la transformación de un polimorfo cristalino a otro solo ocurre de un polimorfo menos estable a uno más estable (Marangoni & Wesdorp, 2013; Ollivona *et al.*, 2001; Sato, 2018). Por el contrario, los ácidos grasos (Sato, 2018) y *n*-alcanos de cadena media y larga (Marangoni & Wesdorp, 2013) presentan un polimorfismo enantiotrópico, donde cada polimorfo cristalino es termodinámicamente estable en un rango definido de temperatura y presión (Marangoni & Wesdorp, 2013; Sato, 2018).

Hay tres polimorfos principales en las que pueden estructurarse los TAGs; cada uno caracterizado por una subcelda diferente, los cuales corresponden a los polimorfos α , β' y β (Fig. 4). EL polimorfo α es el menos estable, ocurre en enfriamientos rápidos (Fennema, 2000), su cristalización comienza justo por debajo de la fusión de las cadenas acilo (Kodali, 2014; Marangoni, 2005), y se caracteriza por un empaquetamiento hexagonal en el cual las cadenas están orientadas aleatoriamente con rotación sobre su eje largo (Marangoni, 2005; Timms, 2003). Además, no presenta interacciones específicas cadena-cadena y se puede transformar fácilmente a las formas β' y β (Kodali, 2014; Marangoni *et al.*, 2012).

El polimorfo β' contiene sólo un grupo etileno por subcelda, con un empaquetamiento ortorrómbico en el cual los planos de los cristales son perpendiculares a sus planos adyacentes (Marangoni, 2005). Su estabilidad y temperatura de fusión se encuentran entre la de los polimorfos α y β (Fennema, 2000; Kodali, 2014; Marangoni *et al.*, 2012), y se caracteriza por interacciones específicas cadena-cadena (Kodali, 2014). En mezclas complejas de TAGs mixtos como la grasa láctea este polimorfo es el más estable (Sato & Ueno, 2014).

El polimorfo β es el más estable, tiene la mayor temperatura de fusión y sus interacciones cadena-cadena son muy específicas (Kodali, 2014; Sato & Ueno, 2014). Presenta un empaquetamiento triclinico en el cual todos sus planos en zigzag son paralelos y solo contiene un grupo etileno por subcelda (Marangoni, 2005). En la Tabla 3 se muestran las principales características de cada forma polimórfica.

Tabla 3. Características principales de las formas polimórficas α , β' , β (Kodali, 2014).

Características	Forma α	Forma β'	Forma β
Empaquetamiento	Hexagonal	Ortorrómbico	Triclínico
Distancia interplanar (\AA)	4.15	4.2 y 3.8	4.6, 3.9, 3.7
Densidad	Es la menos densa	Intermedia	Es la forma más densa
Punto de fusión	El más bajo	Medio	El más alto
Estabilidad	Menos estable	Intermedio	Más estable

La estabilidad termodinámica de las formas polimórficas está dada por la relación de sus valores de energía de Gibbs:

$$G = H - TS \quad (1)$$

donde H, S y T son entalpía, entropía y temperatura, respectivamente. Los polimorfos con mayores valores de G son menos estables que aquellas con valores menores, además, presentan mayor solubilidad y menores puntos de fusión (Sato, 2018). Los cristales de las formas menos estables tienden a transformarse a las formas más estables en una postcristalización (Sato & Ueno, 2014), la cual es irreversible (R. Timms, 2012). Hay dos formas por las que puede ocurrir, por una transformación en estado sólido o mediada por fusión (Fennema, 2000; Sato & Ueno, 2014; Timms, 2003). La transformación en estado sólido tiene lugar cuando las formas metaestables α o β' se almacenan a temperaturas menores a su temperatura de fusión. La velocidad de transformación está determinada por la magnitud de la barrera de energía libre, la cual debe ser superada para habilitar las conversiones en las subceldas y estructura de los cristales (Sato & Ueno, 2014), sin pasar por el estado líquido. Mientras que la transformación mediada por fusión ocurre cuando las formas α o β' se calientan justo por arriba de su temperatura de fusión (Sato & Ueno, 2014; Timms, 2003). En tal caso la velocidad de transformación está determinada por la magnitud de la barrera de

energía libre de fusión y cristalización (Sato & Ueno, 2014). En la Fig. 5 se muestran los diagramas que ilustran los procesos de transformación y su relación con las energías de activación correspondientes.

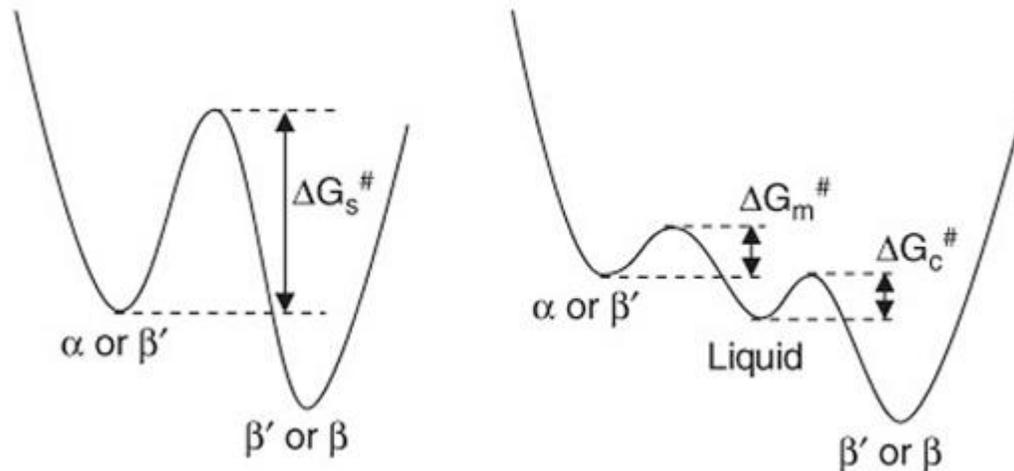


Figura 5. La imagen de la izquierda muestra la energía de activación ($\Delta G_s^\#$) en la transformación en sólido. A la derecha se muestran las energías libres de fusión ($\Delta G_m^\#$) y cristalización ($\Delta G_c^\#$) presentes en la transformación mediada por fusión. Como puede observarse $\Delta G_m^\#$ es mucho más pequeña que $\Delta G_c^\#$, la velocidad puede ser gobernada por $\Delta G_c^\#$, la cual podría incluir energías de activación para nucleación y crecimiento de cristales de la forma más estable (Sato & Ueno, 2014).

2.4.4 Polimorfismo en ácidos grasos

Los ácidos grasos de cadena par pueden cristalizar en cuatro formas polimórficas diferentes, A, B, C y E (Garti & Sato, 2001; Moreno *et al.*, 2007; da Silva *et al.*, 2017). Todas pueden obtenerse a partir de la cristalización de soluciones, sin embargo, la forma C es la única que cristaliza a partir de mezclas fundidas (Garti & Sato, 2001; Toro-Vazquez, *et al.*, 2013). La forma A es caracterizada por una subcelda triclinica, mientras que las formas B, C y E por una subcelda ortorrómbica (Garti & Sato, 2001; da Silva *et al.*, 2017).

El polimorfo A se subdivide en las formas A-super, A₁, A₂ y A₃, cada una de estas corresponde a un sistema triclinico en conformación todo *trans* (Garti & Sato, 2001; Sato, 2018), con un crecimiento de cristal tipo aguja (da Silva *et al.*, 2017). Las formas A-super y A₁ se estructuran en capas no segregadas, es decir los grupos metilo y carboxilo se encuentran en la misma interfase laminar (Fig. 6a). Las formas A₂ y A₃ se estructuran en capa segregada, en esta los metilos terminales están separados de los carboxilos (Fig. 6b) (Garti & Sato, 2001; Sato, 2018).

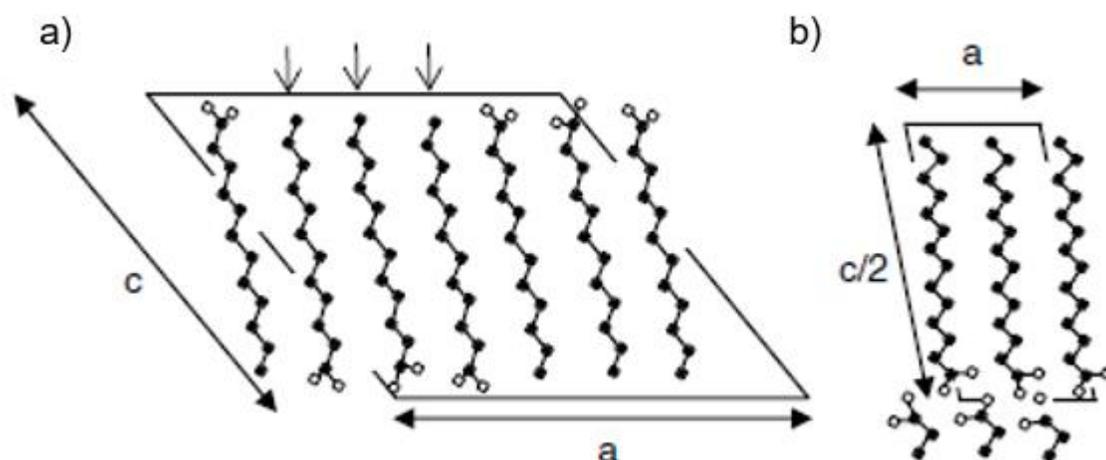


Figura 6. Estructuras cristalinas de a) polimorfo A-super de ácido láurico y b) polimorfo A2 de ácido mirístico. Los círculos oscuros representan átomos de carbono, los círculos blancos átomos de oxígeno, los átomos de hidrogeno no se muestran (Sato, 2018).

La forma C presenta un empaquetamiento monoclinico en capas bimoleculares (Garti & Sato, 2001), con cuatro moléculas por celda unitaria ($z=4$) (Fig. 7a) (da Silva *et al.*, 2017). En esta forma polimórfica los grupos carboxílicos están en el mismo plano que el resto de la molécula (Garti *et al.*, 1980). Cristaliza en forma de plaquetas delgadas tipo rombo (da Silva *et al.*, 2017). Se ha reportado que las cadenas de ácidos grasos adquieren una conformación todo *trans* (Moreno *et al.*, 2007), sin embargo, Garti *et al.*, (2001) y Kaneko *et al.*, (1990), sugieren a partir de estudios espectroscópicos, que el

enlace C=O del grupo carboxilo adquiere conformaciones *cis* y *trans* con el enlace C₃-C₂, en el grupo C₃-C₂-C₁=O. Estas dos conformaciones pueden coexistir en equilibrio termodinámico, debido al mecanismo de transferencia de protones y a esto se atribuye que la forma C sea la más estable, lo que conlleva a que una vez obtenida la forma C, su transformación es irreversible (Teixeira *et al.*, 2010).

Las formas B y E son polimorfos conformacionales (Moreno *et al.*, 2007). La forma B adopta una conformación *gauche* en los carbonos C2-C3, mientras que la forma E tiene una conformación todo *trans* (da Silva *et al.*, 2017; Moreno *et al.*, 2007). Ambos polimorfos presentan dos estructuras politípicas; una estructura de una sola capa o monoclinica con $z = 4$ (Fig. 7b) y una estructura de doble capa u ortorrómbica con $z = 8$ (Fig. 7c) (da Silva *et al.*, 2017; Garti *et al.*, 1980; Moreno *et al.*, 2007), los cuales cristalizan en forma de platos prismáticos (Garti *et al.*, 1980).

Cada forma polimórfica presenta parámetros de celda específicos, los cuales van a variar dependiendo de la longitud de la cadena hidrocarbonada. A partir de ellos es posible determinar el polimorfo en el que se estructuran los ácidos grasos. Estos parámetros han sido reportados por (Moreno *et al.*, 2007).

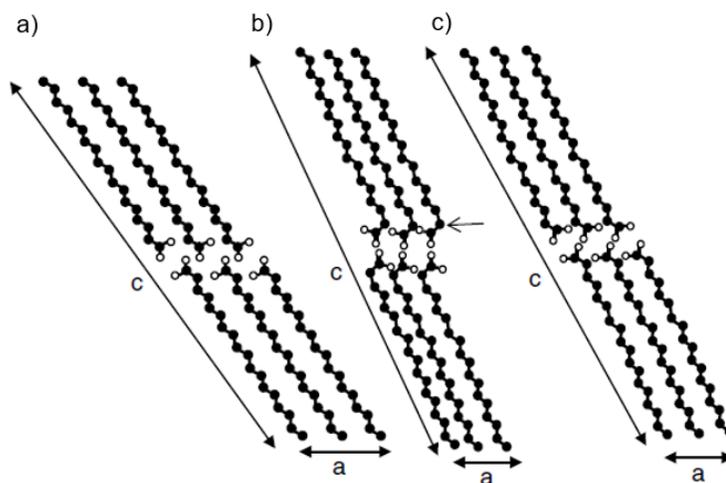


Figura 7. Estructuras cristalinas de ácido esteárico en a) polimorfo C, b) polimorfo B y c) polimorfo E. Círculos oscuros representan átomos de carbono, círculos blancos átomos de oxígeno, los átomos de hidrogeno no se muestran (Sato, 2018).

2.4.5 Caracterización de polimorfismo por difracción de rayos-X

El uso de patrones de difracción de rayos-x es una de las técnicas más directas e informativas para estudiar el polimorfismo. A partir del patrón de difracción se pueden identificar los polimorfos para una molécula determinada. Sin embargo, esto depende de la producción de cristales individuales adecuados de cada una de las formas polimórficas, y puede ser una limitación considerable. A la fecha se han obtenido un número limitado de estudios de este tipo y la mayoría de las caracterizaciones cristalográficas se ha llevado mediante la difracción de rayos-X de polvos (Chapman, 1962; Marangoni & Wedorp, 2013).

Debido a la gran diferencia entre el ancho y la longitud de las moléculas de cadena larga, las distancias observadas en los patrones de difracción de XRD se dividen convenientemente en dos grupos, correspondientes a espacios largos y cortos. Los espacios largos están relacionados con la distancia entre planos formados por los grupos metilo o polares. Los espacios cortos están relacionados *de alguna manera* con la sección transversal de las cadenas hidrocarbonadas. Los espacios largos para una forma polimórfica particular pueden ser una función lineal del número de átomos de carbono. Mientras que los espacios cortos son prácticamente independientes de la longitud de la cadena (Chapman, 1962).

2.5 Cristalización de lípidos

Un prerrequisito para que un sistema inicie la cristalización, es que este debe poseer una fuerza impulsora del proceso (Hondoh *et al.*, 2018; Toro-Vazquez *et al.*, 2001). Las fuerzas termodinámicas que impulsan a la cristalización son el subenfriamiento y la sobresaturación. El concepto de subenfriamiento es comúnmente utilizado cuando la cristalización se realiza a partir de una muestra fundida. Mientras que el término sobresaturación se utiliza cuando la cristalización de una sustancia se realiza a partir de una solución (Marangoni & Wedorp, 2013; Toro-Vazquez *et al.*, 2001).

Cuando la cristalización ocurre en condiciones isotérmicas, el subenfriamiento puede definirse como la diferencia entre la temperatura de fusión y la temperatura de cristalización (T_c) (Hondoh *et al.*, 2018). Mientras que, en un proceso de cristalización no-isotérmica, el subenfriamiento de un sistema es una cantidad dinámica, en la cual el diferencial de temperatura (ΔT) está cambiando con el tiempo a medida que el sistema cristaliza y cambia la composición. El subenfriamiento se determina como el área bajo la trayectoria del tiempo desde que el sistema cruza la temperatura de fusión (T_m) hasta el momento en que aparecen los primeros núcleos del cristal (t_n) (Fig. 8). Cuando la velocidad de enfriamiento es constante, la exposición dinámica al tiempo de subenfriamiento (β) al inicio de la nucleación puede definirse como:

$$\beta = \frac{1}{2} \Delta T_n t_n \quad (2)$$

Donde T_n es la temperatura de nucleación (Marangoni & Wesdorp, 2013).

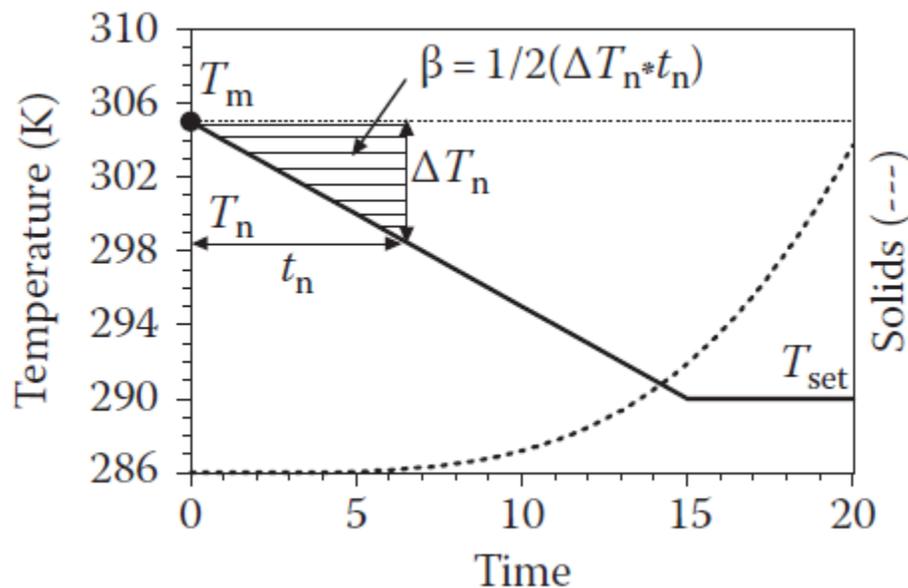


Figura 8. Representación de la cristalización de un sistema no-isotérmico en función del tiempo. T_m y T_n representan la temperatura de fusión y nucleación, respectivamente. ΔT_n es el diferencial de temperatura y t_n el tiempo que tarda el sistema en alcanzar la nucleación (Marangoni & Wesdorp 2013).

Dada la fuerza impulsora, la cristalización se desarrolla en tres etapas que pueden ocurrir de forma simultánea en el sistema: nucleación, crecimiento de los cristales y maduración o perfeccionamiento del cristal (Marangoni & Weddorp, 2013; Toro-Vazquez *et al.*, 2001).

2.5.1 Nucleación

El proceso de nucleación influye en características estructurales importantes, como el número, tamaño y morfología de los cristales, así como en su distribución espacial en el espacio (Marangoni & Weddorp, 2013). Hay tres tipos de nucleación: primaria homogénea, primaria heterogénea, y secundaria. La cristalización primaria homogénea ocurre en ausencia de partículas cristalinas o agentes extraños (Marangoni & Garti, 2011; Mullin, 2001). La primaria heterogénea se da en presencia de partículas externas o superficies, por lo que requiere menor sobresaturación o subenfriamiento que la homogénea, debido a que las partículas externas reducen la energía superficial de los agregados moleculares. La nucleación secundaria ocurre cuando ocurre en la presencia de cristales del soluto. Estos cristales pudieron ser adicionados de forma deliberada, o producidos por las colisiones de cristales contra la pared del contenedor, el agitador u otros cristales por efecto de la agitación, en donde se liberan fragmentos cristalinos que dan lugar a la formación de núcleos nuevos. En ambos casos dichas partículas actúan como núcleos en la solución, induciendo el crecimiento de cristales (Marangoni & Garti, 2011; Timms, 2003).

Cuando la temperatura del sistema disminuye por debajo de la temperatura de fusión de un compuesto en la mezcla, el fundido se sobresatura en esta especie particular, alcanzando el subenfriamiento (Marangoni & Weddorp, 2013). Antes de que los cristales puedan desarrollarse ocurre la formación de cierto número de diminutos cuerpos sólidos llamados embriones, los cuales actúan como centros de cristalización (Marangoni & Garti, 2011; Mullin, 2001; Timms, 2012). Los embriones continúan

creciendo hasta llegar a un radio crítico dando origen a los núcleos estables, que son las partículas sólidas más pequeñas que pueden existir en una solución a cierta temperatura y concentración (Marangoni *et al.*, 2012; Timms, 2012). Si los embriones no alcanzan el radio crítico, las moléculas agregadas serán solubilizadas en la fase líquida debido a que son altamente inestables (Mullin, 2001; Timms, 2012). Lo anterior se debe a que cuando las moléculas se agregan hay dos fuerzas opuestas que actúan sobre el agregado. Una de ellas está asociada al calor de la cristalización que es liberado, que provoca una reducción energética en el agregado y tiende a favorecer el proceso. La otra es la tensión superficial, la cual incrementa la energía del sistema al aumentar el área superficial del agregado molecular (Timms, 2012). Para la formación de un núcleo cristalino estable es necesario que la energía de cristalización exceda la energía de la superficie, para ello el agregado debe crecer por encima del radio crítico (Fig. 9) (Marangoni & Garti, 2011; Timms, 2003). La energía libre de Gibbs asociada con la formación de los cristales está dada por:

$$\Delta G_n = A_n \delta - V_n \frac{\Delta \mu}{V_m^s} \quad (3)$$

Donde A_n es el área de superficie del núcleo, δ es la energía libre de superficie por unidad de área, V_n es el volumen del núcleo, $\Delta \mu$ es la diferencia de potencial químico entre el sólido y el líquido y V_m^s es el volumen molar del sólido.

En el caso de la nucleación heterogénea, la presencia de superficies o partículas diferentes al material que está en condiciones de subenfriamiento o supersaturación actúan como sitios de nucleación (ej., heteronúcleos). Estos sitios inducen la formación de cristales a niveles de subenfriamiento o supersaturación inferiores a los requeridos para nucleación homogénea, debido a una reducción de la energía de Gibbs crítica (ΔG_c) (Hondon *et al.*, 2018; Toro-Vazquez *et al.*, 2001). Esta reducción está definida por un factor que depende del ángulo de contacto (θ) entre la solución cristalizante y el heteronúcleo. Cuando $\theta = 0^\circ$ la nucleación ocurrirá fácilmente, mientras que cuando es 180° la nucleación heterogénea no ocurrirá debido a la incompatibilidad entre el enrejado cristalino y el heteronúcleo (Hartel, 2001). La regla general es que a mayor

semejanza entre los enrejados cristalinos del heteronúcleo y material de cristalización incrementa el efecto de nucleación (Hondon *et al.*, 2018; Toro-Vazquez *et al.*, 2001).

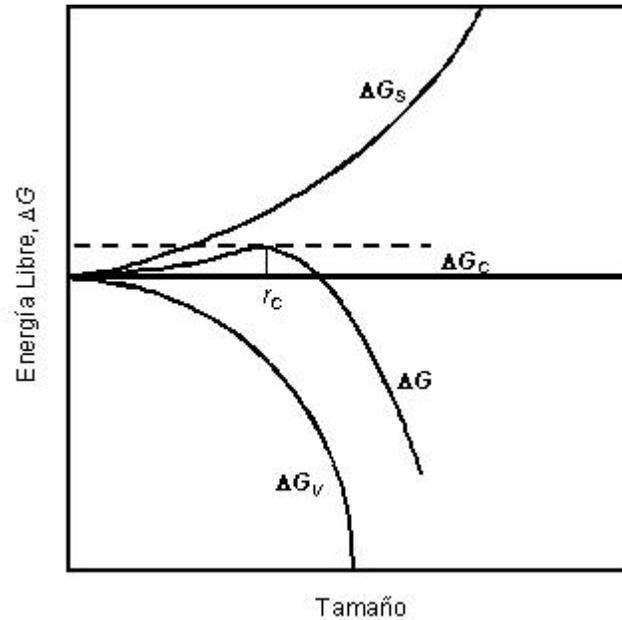


Figura 9. Variación de la energía libre de Gibbs (ΔG) en función del tamaño del núcleo. (ΔG_s) y (ΔG_v) son los cambios de energía libre ocasionados por el incremento en la superficie y volumen, respectivamente. Se marca el radio crítico (r_c) y la correspondiente energía libre crítica (ΔG_c) (Hartel, 2001).

2.5.2 Crecimiento de cristales

El crecimiento del cristal ocurre posterior al proceso de nucleación. La fuerza motriz requerida para el crecimiento de los cristales es relativamente pequeña comparada con la fuerza de la nucleación (Marangoni & Garti, 2011).

En esta etapa, las unidades de crecimiento, átomos o moléculas, del líquido adyacente se incorporan a los núcleos de los cristales (Timms, 2003). Una vez que las unidades de crecimiento alcanzan la superficie del cristal, se difunden sobre esta hasta encontrar un sitio de pliegue al cual unirse. A este proceso se conoce como incorporación y

depende de la rugosidad de la superficie, la temperatura y la conformación de la unidad de crecimiento, la cual debe tener la conformación adecuada para poder ser incorporada en los escalones de crecimiento (Fig. 10). Cuando la cristalización se realiza a partir de muestras fundidas, los cristales exhiben una superficie rugosa, lo que permite que la incorporación sea más rápida (Timms, 1994). Adicionalmente, el crecimiento de los cristales está influenciado por el grado de subenfriamiento, la naturaleza de los cristales, la interfase, la estructura de la superficie del cristal y las formas polimórficas (Timms, 2003) De forma general, la velocidad de crecimiento incrementa de forma proporcional al grado de subenfriamiento, mientras que disminuye al aumentar la viscosidad, debido a que afecta la velocidad de difusión (Marangoni *et al.*, 2012; Timms, 2003).

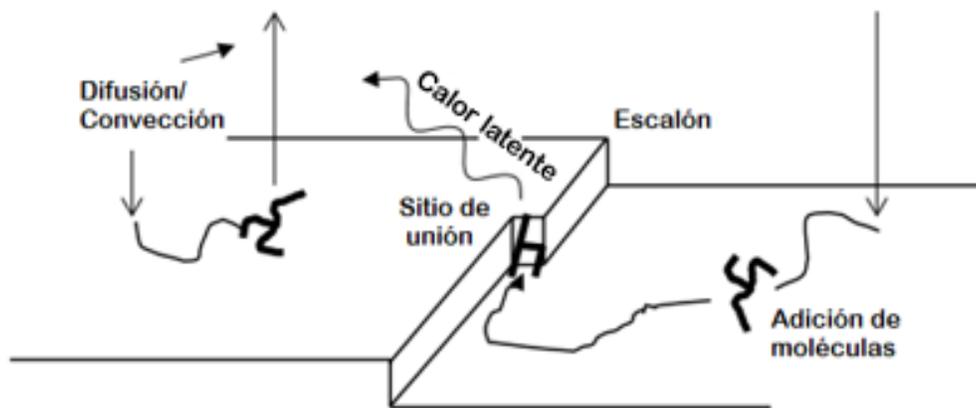


Figura 10. Esquema del proceso de crecimiento de cristales (Timms, 1994).

Durante el crecimiento de los cristales se libera calor latente asociado al cambio de fase, lo que ocasiona un aumento en la temperatura local cerca de la superficie de crecimiento y con ello una disminución del subenfriamiento o sobresaturación, reduciendo así la tasa de crecimiento de los cristales. Por lo que la eliminación del

calor latente es importante para mantener una tasa de crecimiento constante bajo las condiciones del sistema (Timms, 1994).

2.5.3 Maduración

Durante el proceso de maduración de un sistema cristalizado ocurren cambios en tamaño y número de cristales. Al avanzar la nucleación y crecimiento de los cristales la sobresaturación disminuye y el tamaño crítico para la formación de un núcleo estable incrementa (Timms, 2003), debido a que los núcleos tienen una solubilidad que supera a la concentración del soluto en la solución el medio (Laitinen & Harris, 1982). Así, los cristales más pequeños e inestables se disuelven, para después integrarse a los cristales más grandes, lo que ocasiona que el número de cristales disminuya. A este fenómeno se le conoce como maduración de Ostwald (Laitinen & Harris, 1982; Timms, 2003). La velocidad de recristalización es grande con los primeros núcleos que se disuelven y va disminuyendo gradualmente con el tiempo y el perfeccionamiento de los cristales (Laitinen & Harris, 1982).

2.6 Solubilidad

Para el desarrollo de geles moleculares (ej. oleogeles, organogeles) el autoensamblaje del gelador a partir de una solución (ej., cristalización) es el primer requisito para formar la red sólida (o precipitar). Así, la concentración mínima para lograr la gelación debe estar por encima de la solubilidad del gelificador en la fase líquida (ej., solvente) a la temperatura de ajuste. En términos cuantitativos, la solubilidad se define como la concentración de soluto en una solución saturada a cierta temperatura (Sinko, 2011). La solubilidad de equilibrio se alcanza cuando la concentración y la forma sólida del soluto no cambian con el tiempo (Sugano *et al.*, 2007). La solubilidad se puede evaluar experimentalmente mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), resonancia magnética nuclear pulsada (pNMR), difracción de rayos-x y otras técnicas. Alternativamente, se busca el desarrollo de modelos predictivos de solubilidad

basadas en el análisis termodinámico para el equilibrio sólido-líquido que proporcionen información útil para la modelación y simulación de procesos.

La solubilidad depende de las fuerzas intermoleculares solvente-soluto, soluto-soluto y solvente-solvente. Solo cuando las fuerzas solvente-soluto son mayores a las otras 2, es que se producirá la solución (Arora, 2006). La solubilidad de un compuesto es afectada por el tamaño y forma de las partículas, las propiedades físicas y químicas del soluto y del solvente, así como por la temperatura y la presión (Sinko, 2011). Valores bajos temperatura y calor de fusión favorecen la solubilidad. Sin embargo, esto no aplica si la temperatura de interés está muy por debajo de la temperatura de fusión del sólido (Castellan, 1987). Por otro lado, la solubilidad incrementa al disminuir el peso molecular (Arora, 2006) y el tamaño de partícula, de acuerdo con la Ecuación 4 (Sinko, 2011):

$$\log \frac{S}{S_0} = \frac{2 \gamma v}{2.303 R T r} \quad (4)$$

Donde S representa la solubilidad de las partículas finas, S₀ la solubilidad del sólido que consiste en partículas relativamente grandes, γ es la tensión superficial de las partículas, v es el volumen molar, r es el radio final de las partículas, en cm, T es la temperatura absoluta y R la constante de los gases ideales (Sinko, 2011).

En cuanto a las formas amorfas o metaestables, es difícil determinar la solubilidad de equilibrio experimental, dado que la solubilidad puede variar de 2 a 5 veces en los diferentes polimorfos del cristal y en amorfos puede ser mucho mayor (Sugano *et al.*, 2007).

2.6.1 Modelos de solubilidad

De acuerdo con modelo de solución ideal, la solubilidad de una sustancia es la misma para todos los disolventes con los que forma una solución ideal (Castellan, 1987). Se debe considerar que este tipo de sistemas tendrán validez aproximada siempre y cuando las especies que lo constituyen sean químicamente semejantes (Smith *et al.*,

2007). Generalmente el comportamiento de un sistema se aproxima a la condición de idealidad cuando las especies moleculares (ej., soluto y solvente) no son muy distintas en tamaño y naturaleza química (ej. isómeros, mezclas de componentes adyacentes de una serie homóloga (hexano, heptano, octano)) (Smith *et al.*, 2007). Los modelos de soluciones ideales consideran que las interacciones entre el soluto y el solvente no son diferentes de las interacciones soluto-soluto y solvente-solvente (Toro-Vazquez & Pérez-Martínez, 2018).

Las soluciones ideales obedecen la ley de Raoult en todo el intervalo de concentraciones. La expresión cuantitativa de la ley de Raoult es:

$$\gamma_i P = X_i P_i^{sat} \quad (5)$$

Donde x_i representa la fracción mol de la fase líquida, γ_i es la fracción de la fase vapor, P_i^{sat} es la presión de vapor de las especies puras i a la temperatura del sistema y $\gamma_i P$ es la presión parcial de la especie i . (Smith *et al.*, 2007).

Una modificación a la ley de Raoult proporciona una ecuación más efectiva, en la que se toman en cuenta desviaciones de la idealidad de las soluciones. La modificación se obtiene insertando un coeficiente de actividad γ_i en la ley de Raoult:

$$\gamma_i P = X_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (6)$$

Los coeficientes de actividad son funciones de la temperatura y la composición de la fase líquida y finalmente se apoyan en la experimentación (Smith *et al.*, 2007). Mediante ellos es posible comparar el comportamiento de una solución real (Castellan, 1987).

La solubilidad de un soluto en una solución, a una temperatura dada puede ser determinada mediante la ecuación de Hildebrand (Castellan, 1987; Haultait-Pirson *et al.*, 1987)

$$\ln x_2 = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \quad (7)$$

Donde x_2 es la fracción mol del soluto, ΔH_m es la entalpia de fusión, T es la temperatura de fusión de la solución y T_m es la temperatura de fusión del soluto.

3. JUSTIFICACIÓN

Uno de los principales retos al momento de diseñar grasas plásticas es el obtener la consistencia adecuada (medida en términos de G' o dureza). En la industria alimenticia, el consumidor promedio antepone las características organolépticas a los atributos nutricionales, por lo que sustituir las grasas plásticas ya existentes por grasas saludables no ha sido una tarea fácil. Dentro de este contexto, el diseño de nuevas grasas plásticas a partir del proceso de la oleogelación ha tenido un gran auge en los últimos años, debido a que es posible obtener productos libres de grasas *trans*, con bajo contenido de grasas saturadas y con consistencia similar a la presentada por productos comerciales. En su desarrollo, es necesario considerar que la formación de un oleogel depende de la solubilidad y fuerzas de atracción entre las moléculas, por lo que la identificación de combinaciones solvente-gelante, capaces de formar estos geles sigue siendo un desafío y un área de oportunidad.

Aunque la cera de candelilla (CW) desarrolla oleogeles estables (ej., conservan sus propiedades macro y microscópicas en un intervalo de tiempo), a bajas concentraciones (< 2%) los valores de G' son demasiado bajos para sustituir a las grasas plásticas. Si bien, el incremento de la concentración de CW permite incrementar los valores de G' a los niveles requeridos, esta acción no resuelve la problemática ya que por una parte incrementa la textura quebradiza (ej., reduce su untabilidad) y por otra, aumenta la sensación cerosa en boca, derivado del incremento de temperatura de fusión del sistema a valores por encima de la temperatura corporal. Una estrategia para sobrellevar esto, es el reforzamiento de geles producidos con bajas concentraciones de CW mediante la adición de compuestos gelantes a concentraciones cuya temperatura de fusión sea cercana a la temperatura corporal. Dentro de este contexto, se ha observado que ácidos grasos de cadena larga tienen la capacidad de formar geles. Los geles de ácidos grasos no son muy estables, pero en combinación con otros compuestos pueden mejorar su estabilidad y consistencia (Gandolfo *et al.*, 2004; Schaink *et al.*, 2007). En relación con lo anterior, hay estudios

que reportan que la CW en mezcla con tripalmitina (Toro-vazquez *et al.*, 2009) y el *n*-hentriacontano (C31) en combinación con ácido melísico (Serrato-Palacios *et al.*, 2015), modifican las propiedades térmicas, reológicas y la microestructura, mejorando sus características en comparación con los geles obtenidos por los componentes individuales. Por lo tanto, se podría suponer que la mezcla de C31 con ácidos grasos de cadena larga podría ser útil para adaptar propiedades fisicoquímicas particulares.

Sobre la base de lo anterior, y con la finalidad de potenciar el uso de la CW, se propone utilizar el principal componente de la CW, el C31 en mezcla con ácido esteárico (AE), ácido palmítico (AP) o ácido mirístico (AM). Estos ácidos grasos son de fácil obtención y se encuentran de forma abundante en la naturaleza. Además, considerando la escasa información en esta área, la formación de las mezclas será utilizada para el desarrollo de diagramas de solubilidad que faciliten el diseño de oleogeles con características específicas.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Evaluar el comportamiento de fase y las propiedades térmicas, reológicas y de microestructura de sistemas constituidos por *n*-hentriacontano y ácidos grasos de cadena larga en aceite de cártamo alto en trioleína.

4.2 Objetivos específicos

- Desarrollar curvas de solubilidad de los componentes puros en aceite de cártamo alto en trioleína a partir de perfiles térmicos obtenidos por DSC, para su uso en el diseño de oleogeles.
- Determinar la estructura cristalina del *n*-hentriacontano y ácidos grasos en aceite de cártamo alto en trioleína.
- Evaluar cambios en la microestructura del *n*-hentriacontano y ácidos grasos a diferentes concentraciones de dilución en aceite de cártamo.
- Determinar los parámetros reológicos de oleogeles de *n*-hentriacontano y ácidos grasos dentro de la región viscoelástica lineal.

5. METODOLOGÍA

6. RESULTADOS

7. CONCLUSIONES

Mediante la técnica de DSC fue posible desarrollar las curvas de solubilidad de cada uno de los ácidos grasos (AE, AP y AM) y del C31 en HOSFO en condiciones cercanas al equilibrio. Las curvas de solubilidad desarrolladas experimentalmente fueron de utilidad para el desarrollo de oleogeles con una T_m específica, así como para la estimación de la cantidad de sólidos en este tipo de sistemas. Sin embargo, las curvas de solubilidad desarrolladas experimentalmente presentaron desviaciones del comportamiento de solución ideal a concentraciones relativamente altas para el desarrollo de oleogeles ($x \leq 0.30$). Las desviaciones del comportamiento ideal incrementaron al reducir la longitud de cadena hidrocarbonada de los AG estudiados, debido al incremento de las diferencias de las interacciones moleculares entre soluto y solvente.

El C31 es un gelador eficiente de HOSFO derivado de su baja solubilidad y de una arquitectura eficiente en el desarrollo de la red microcristalina. En este mismo sentido, la baja capacidad gelante de los AG estuvo asociada a su alta solubilidad en el HOSFO. Adicionalmente, la elasticidad (ej., G') de los oleogeles de AG fue altamente afectada por su solubilidad en HOSFO en tanto que sus valores de G' se correlacionaron positivamente con el contenido de fase sólida. En los oleogeles estructurados con mezclas de C31 y AG, la interacción de los geladores fue dependiente de la concentración de C31 en la mezcla, ya que tuvo un efecto antagonista en los sistemas con $x_{C31} = 0.02$ y un ligero efecto sinérgico con la adición del $x_{C31} = 0.04$.

De forma general, se pudo establecer que las curvas de solubilidad desarrolladas experimentalmente son una herramienta importante para el diseño y estudio de oleogeles en términos de sus propiedades térmicas y reológicas.

8. REFERENCIAS

- Alva, G., Huang, X., Liu, L., & Fang, G. (2017). Synthesis and characterization of microencapsulated myristic acid–palmitic acid eutectic mixture as phase change material for thermal energy storage. *Applied Energy*, *203*, 677–685. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.06.082>
- Arora, A. (2006). *Hydrocarbons. Alkanes, alkenes, alkynes*. New Delhi, India. Discovery Publishing House.
- Benziane, M., Khimeche, K., Dahmani, A., Nezar, S., & Trache, D. (2012). Experimental determination and prediction of (solid+liquid) phase equilibria for binary mixtures of heavy alkanes and fatty acids. *Molecular Physics*, *110*(11–12), 1383–1389. <https://doi.org/10.1080/00268976.2011.650229>
- Blake, A. I., Co, E. D., & Marangoni, A. G. (2014). Structure and physical properties of plant wax crystal networks and their relationship to oil binding capacity. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, *91*(6), 885–903. <https://doi.org/10.1007/s11746-014-2435-0>
- Briard, A. J., Bouroukba, M., Petitjean, D., Hubert, N., & Dirand, M. (2003). Experimental enthalpy increments from the solid phases to the liquid phase of homologous n-alkane series (C18 to C38 and C41, C44, C46, C50, C54, and C60). *Journal of Chemical and Engineering Data*, *48*(3), 497–513. <https://doi.org/10.1021/je0201368>
- Castellan, G. W. (1987). *FISICOQUIMICA* (2nd ed.). Estado de México, México. Pearson Addison Wesley.
- Chapman, D. (1962). The Polymorphism of Glycerides. *Chemical Reviews*, *62*(5), 433–456. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/cr60219a003>
- Chopin-Doroteo, M., Morales-Rueda, J. A., Dibildox-Alvarado, E., Charó-Alonso, M. A., de la Peña-Gil, A., & Toro-Vazquez, J. F. (2011). The Effect of Shearing in the

Thermo-mechanical Properties of Candelilla Wax and Candelilla Wax-Tripalmitin Organogels. *Food Biophysics*, 6(3), 359–376. <https://doi.org/10.1007/s11483-011-9212-5>

Cortes, H. F., Martínez-Yepes, P. N., & Valencia, H. A. (2006). *Fundamentos de Cristalografía*. Armenia, Colombia. Ediciones Elizcom.

Cullity, B. D. (1978). *Elements of x-Ray Diffraction* (2nd ed.). Michigan, USA. Addison-Wesley Publishing Company.

da Silva, L. F., Andrade-Filho, T., Freire, P. T. C., Filho, J. M., Da Silva Filho, J. G., Saraiva, G. D., Moreira, S. G. C., & De Sousa, F. F. (2017). Polarized Raman and Infrared Spectroscopy and ab Initio Calculation of Palmitic and Stearic Acids in the Bm and C Forms. *Journal of Physical Chemistry A*, 121(25), 4830–4842. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b04117>

Daniel, J., & Rajasekharan, R. (2003). Organogelation of plant oils and hydrocarbons by long-chain saturated FA, fatty alcohols, wax esters, and dicarboxylic acids. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80(5), 417–421. <https://doi.org/10.1007/s11746-003-0714-0>

Dassanayake, L. S. K., Kodali, D. R., Ueno, S., & Sato, K. (2009). Physical properties of rice bran wax in bulk and organogels. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86(12), 1163–1173. <https://doi.org/10.1007/s11746-009-1464-6>

de Hoog, E. H. A., Ruijschop, R. M. A. J., Pyett, S. P., & de Kok, P. M. T. (2011). The functional attributes that fats bring to food. In G. Talbot (Ed), *Reducing Saturated Fats in Foods* (pp. 29-46). Philadelphia Pennsylvania. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1016/B978-1-84569-740-2.50002-6>

DeMan, J. M. (1999). Relationship Among Chemical, Physical and Textural Properties of Fats. In N. Widlak (Ed.), *Physical Properties of Fats, Oils and Emulsifiers* (pp. 79–95). Decatur, Illinois. AOCS PRESS.

- Eckert, K. A., Dasgupta, S., Selge, B., & Ay, P. (2016). Solid liquid phase diagrams of binary fatty acid mixtures - Palmitic/stearic with oleic/linoleic/linolenic acid mixture. *Thermochimica Acta*, 630, 50–63. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.02.008>
- EFSA journal. (2012). Scientific Opinion on the re-evaluation of candelilla wax (E 902) as a food additive. *EFSA Journal*, 10(11), 1-89. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2012.2946>
- Fennema, O. R. (2000). *Química de los Alimentos* (2nd ed). Zaragoza, España. Acribia.
- Gandolfo, F. G., Bot, A., & Flöter, E. (2004). Structuring of Edible Oils by Long-Chain FA, Fatty Alcohols, and Their Mixtures. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(1), 1–6. <https://doi.org/10.1007/s11746-004-0851-5>
- Garti, N., Wellner, E., & Sarig, S. (1980). Stearic acid polymorphs in correlation with crystallization conditions and solvents. *Kristall Und Technik*, 15(11), 1303–1310. <https://doi.org/10.1002/crat.19800151112>
- Garti, Nissim, & Sato, K. (2001). *Crystallization Processes in Fats and Lipid Systems*. New York, USA. CRC PRESS.
- Glusker, J. P., & Trueblood, K. N. (2010). *Crystal Structure Analysis* (3rd ed.). New York, USA. Oxford University Press.
- Gonçalves Bonassoli, A. B., Oliveira, G., Bordón Sosa, F. H., Rolemberg, M. P., Mota, M. A., Basso, R. C., Igarashi-Mafra, L., & Mafra, M. R. (2019). Solubility Measurement of Lauric, Palmitic, and Stearic Acids in Ethanol, n-Propanol, and 2-Propanol Using Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 64(5), 2084–2092. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01044>
- Gunstone, F. (2012). *Fatty Acid and Lipid Chemistry*. Fife, UK. Springer.
- Harris, L., Rosen-Kligvasser, J., & Davidovich-Pinhas, M. (2019). Gelation of oil using combination of different free fatty acids. *Food Structure*, 21(2019), 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.foostr.2019.100121>

- Hartel, R. W. (2001). *Crystallization in Foods*. Aspen Publishers Inc., U.S.
- Haulait-Pirson, M. C., Huvs, G., & Vanstraelen, E. (1987). New Predictive Equation for the Solubility of Solid n-Alkanes in Organic Solvents. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 26(3), 447–452. <https://doi.org/10.1021/ie00063a008>
- Hayes, K. C., & Pronczuk, A. (2010). Replacing trans fat: The argument for palm oil with a cautionary note on interesterification. *Journal of the American College of Nutrition*, 29(2014), 253S-284S. <https://doi.org/10.1080/07315724.2010.10719842>
- 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>
- Hondoh, H., Ueno, S., & Sato, K. (2018). Fundamental Aspects of Crystallization of Lipids. In K. Sato (Ed.), *Crystallization of Lipids: Fundamentals and Applications in Food, Cosmetics and Pharmaceuticals* (pp. 105–142). WILEY Blackwell.
- Hondon, H., Ueno, S., & Sato, K. (2018). Fundamental Aspects of Crystallization of Lipids. In K. Sato (Ed.), *Crystallization of Lipids: Fundamentals and Applications in Food, Cosmetics and Pharmaceuticals* (pp. 105–136). WILEY Blackwell.
- Hwang, H. S., Singh, M., Bakota, E. L., Winkler-Moser, J. K., Kim, S., & Liu, S. X. (2013). Margarine from organogels of plant wax and soybean oil. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90(11), 1705–1712. <https://doi.org/10.1007/s11746-013-2315-z>
- Kaneko, F., Kobayashi, M., Kitagawa, Y., & Matsuura, Y. (1990). Structure of stearic acid E form. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 46(8), 1490–1492. <https://doi.org/10.1107/s0108270189012679>
- Kenar, J. A., Moser, B. R., & List, G. R. (2017). Naturally Occuring Fatty Acids: Source, Chemistry, and Uses. In M. U. Ahmad (Ed.), *Fatty Acids Chemistry, symthesis, and Applications* (pp. 24–71). AOCS PRESS.

- Khatoon, S., & Reddy, S. R. Y. (2005). Plastic fats with zero trans fatty acids by interesterification of mango, mahua and palm oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107(11), 786–791. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200501210>
- Kodali, D. R. (2014). *Trans Fat Replacement Solutions*. Urbana, Illinois. AOCS PRESS.
- Komorowski, E. S., & Dairy, U. (2011). Saturated fat reduction in milk and dairy products. In G. Talbot (Ed.), *Reducing Saturated Fats in Foods* (pp. 179–194). Philadelphia, Pennsylvania. Woodhead Publishing Limited.
- Koynova, R., & Caffrey, M. (2002). An index of lipid phase diagrams. *Chemistry and Physics of Lipids*, 115(1–2), 107–219. [https://doi.org/10.1016/S0009-3084\(01\)00200-6](https://doi.org/10.1016/S0009-3084(01)00200-6)
- Ladd, M., & Palmer, R. (2003). *Structure Determination by X-ray Crystallography* (4th ed.). New York, USA. Springer Science & Bussines.
- Laitinen, H., & Harris, W. (1982). *Análisis químico: Texto Avanzado y de Referencia*. Barcelona : Reverté.
- List, G. R. (2014). Trans fat replacements: A global overview. *Lipid Technology*, 26(6), 131–133. <https://doi.org/10.1002/lite.201400035>
- Lobb, K., & Show, C. K. (2008). Fatty Acid Classification and Nomenclature. In C. Ku. Chow (Ed.), *Fatty acids in food an their health Implications* (pp. 1–16). CRC PRESS.
- Marangoni, A. G. (2005). *Fat Crystal Network*. New York, USA. CRC PRESS.
- Marangoni, A. G., Acevedo, N., Maleky, F., Co, E., Peyronel, F., Mazzanti, G., Quinn, B., & Pink, D. (2012). Structure and functionality of edible fats. *Soft Matter*, 8(5), 1275–1300. <https://doi.org/10.1039/c1sm06234d>
- Marangoni, A. G., & Garti, N. (2011). Edible Oleogels: Structure and Health Implications. In *Edible Oleogels: Structure and Health Implications*. Elsevier Inc.

<https://doi.org/10.1016/C2015-0-02413-3>

Marangoni, A. G., & Wesdorp, L. H. (2013). *Structure and Properties of Fat Crystal Networks*. CRC PRESS.

Marangoni, A., & Garti, N. (2011). Edible Oleogels. In *Edible Oleogels*. AOCS PRESS.
<https://doi.org/10.1016/c2015-0-02413-3>

Mattice, K. D., & Marangoni, A. G. (2018). Fat crystallization and structure in bakery, meat and cheese systems. In A. G. Marangoni (Ed.), *Structure-Function Analysis of Edible Fats* (pp. 287–312). AOCS PRESS.

Maximo, G. J., Costa, M. C., Coutinho, J. A. P., & Meirelles, A. J. A. (2014). Trends and demands in the solid-liquid equilibrium of lipidic mixtures. *RSC Advances*, 4(60), 31840–31850. <https://doi.org/10.1039/c4ra02715a>

Mezger, thomas G. (2014). *The Rheology Handbook* (4th ed.). European Coatings Library.

Morales-rueda, J. A., Dibildox-alvarado, E., Charó-alonso, M. A., Weiss, R. G., & Torovazquez, J. F. (2009). Thermo-mechanical properties of candelilla wax and dotriacontane organogels in safflower oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 111, 207–215. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200810174>.

Moreno, E., Cordobilla, R., Calvet, T., Cuevas-Diarte, M. A., Gbabode, G., Negrier, P., Mondieig, D., & Oonk, H. A. J. (2007). Polymorphism of even saturated carboxylic acids from n-decanoic to n-eicosanoic acid. *New Journal of Chemistry*, 31(6), 947–957. <https://doi.org/10.1039/b700551b>

Mozaffarian, D., Fahimi, S., Singh, G. M., Micha, R., Khatibzadeh, S., Engell, R. E., Lim, S., Danaei, G., Ezzati, M., & Powles, J. (2014). Global sodium consumption and death from cardiovascular causes. *New England Journal of Medicine*, 371(7), 624–634. <https://doi.org/10.1056/NEJMoa1304127>

Mullin, J. W. (2001). *Crystallization* (4th ed.). Woburn, Ma. Butterworth Heinemann.

- Nasiff-Hadad, A., & Meriño-Ibarra, E. (2003). Ácidos grasos omega-3: pescados de carne azul y concentrados de aceites de pescado. Lo bueno y lo malo. *Revista Cubana de Medicina*, 42(2), 128–133.
- O'Brien, R. (2009). Fats and Oil Formulation. In R. D. O'Brien (Ed.), *Fats and oil formulating and processing for applications* (3rd ed., pp. 263–346). Boca Raton, FL. CRC PRESS.
- Ollivona, M., Loisel, C., Lopez, C., Lesieur, P., Artzner, F., & Keller, G. (2001). Simultaneous Examination of Structural and Thermal Behaviors of Fats by Coupled X-ray Diffraction and Differential Scanning Calorimetry Techniques: Application to Cocoa Butter Polymorphism. In N. Widlak, R. Hartel, & S. Narine (Eds.), *Crystallization and Solidification Properties of Lipids* (pp. 34–42). Champaign Illinois, USA. AOCS Press.
- Palou Oliver, A., Pico Segura, C., Bonet Piña, M., Serra Vich, F., Oliver Vara, P., Rodríguez Gorrero, A. M., & Ribot Riutor, J. (2008). *El Libro Blanco de las Grasas en la Alimentación Funcional*. Madrid España. Unilever España.
- Podmore, J. (2002). Bakery fats. In K. K. Rajah (Ed.), *Fats in food technology* (pp. 30–67). FL, USA. Sheffield Academic Press.
- Rajah, K. K. (2014). *Fats in Food Technology* (K. K. Rajah (ed.); second). FL, USA. WILEY Blackwell.
- Ramírez-Gómez, N. O., Acevedo, N. C., Toro-Vázquez, J. F., Ornelas-Paz, J. J., Dibildox-Alvarado, E., & Pérez-Martínez, J. D. (2016). Phase behavior, structure and rheology of candelilla wax/fully hydrogenated soybean oil mixtures with and without vegetable oil. *Food Research International*, 89, 828–837. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.10.025>
- Rojas Molina, R., De León Zapata, M. A., Jasso Cantú, D., & N. Aguilar, C. (2011). Pasado, Presente Y Futuro De La Candelilla. *Revista Mexicana de Ciencias Forestales*, 2(6), 7–18. <https://doi.org/10.29298/rmcf.v2i6.571>

- Rousseau, D., & Marangoni, A. G. (1999). On Deciphering the Fat Structure-Functionality mystery: the case of Butter Fat. In N. Widlak (Ed.), *Physical Properties of Fats, Oils and Emulsifiers* (pp. 112–128). Decatur, Illinois. AOCS PRESS.
- Sánchez-Becerril, M., Marangoni, A. G., Perea-Flores, M. J., Cayetano-Castro, N., Martínez-Gutiérrez, H., Andraca-Adame, J. A., & Pérez-Martínez, J. D. (2018). Characterization of the micro and nanostructure of the candelilla wax organogels crystal networks. *Food Structure*, 16(January), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.foostr.2018.02.001>
- Sari, A., Sari, H., & Önal, A. (2004). Thermal properties and thermal reliability of eutectic mixtures of some fatty acids as latent heat storage materials. *Energy Conversion and Management*, 45(3), 365–376. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00154-7](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00154-7)
- Sato, K. (2018). Polymorphism of Lipids Crystals. In K. Sato (Ed.), *Crystallization of Lipids: Fundamentals and Applications in Food, Cosmetics and Pharmaceuticals* (pp. 17–54). West Sussex, UK. WILEY Blackwell.
- Sato, K., & Ueno, S. (2014). Physical Properties of Fats in Food. In K. K. Rajah (Ed.), *Fats in Food Technology* (2nd ed.). Oxford, UK. WILEY Blackwell.
- Schaik, H. M., van Malssen, K. F., Morgado-Alves, S., Kalnin, D., & van der Linden, E. (2007). Crystal network for edible oil organogels: Possibilities and limitations of the fatty acid and fatty alcohol systems. *Food Research International*, 40(9), 1185–1193. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2007.06.013>
- Serrato-Palacios, L. L., Toro-Vazquez, J. F., Dibildox-Alvarado, E., Aragón-Piña, A., Morales-Armenta, M. del R., Ibarra-Junquera, V., & Pérez-Martínez, J. D. (2015). *Phase Behavior and Structure of Systems Based on Mixtures of n - Hentriacontane and Melissic Acid*. 533–540. <https://doi.org/10.1007/s11746-015-2623-6>
- Singh, A., Auzanneau, F. I., & Rogers, M. A. (2017). Advances in edible oleogel

- technologies – A decade in review. *Food Research International*, 97(March), 307–317. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.04.022>
- Sinko, P. J. (2011). *Martin's Physical Pharmacy and Pharmaceutical Sciences: Physical Chemical and Biopharmaceutical Principles in the Pharmaceutical Sciences: Sixth Edition* (P. J. Sinko (ed.); sixth). Wolters Kluwer.
- Smith, J. M., Van Ness, H. C., & Abbott, M. M. (2007). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química* (Séptima ed). España. McGraw-Hill Interamericana.
- Stauffer, C. E. (1996). *Fats and Oils* (2nd ed.). USA. Eagan Press.
- Sugano, K., Okazaki, A., Sugimoto, S., Tavornvipas, S., Omura, A., & Mano, T. (2007). Solubility and dissolution profile assessment in drug discovery. *Drug Metabolism and Pharmacokinetics*, 22(4), 225–254. <https://doi.org/10.2133/dmpk.22.225>
- Tang, D., & Marangoni, A. G. (2006). Quantitative study on the microstructure of colloidal fat crystal networks and fractal dimensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 128–130(2006), 257–265. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.11.019>
- Tapia-Ledesma, C., Araujo-Díaz, S. B., Dibildox-Alvarado, E., Ornelas-Paz, J. J., & Pérez-Martínez, J. D. (2020). Phase diagrams of mixtures of n-hentriacontane and saturated monoacid triacylglycerols. *Thermochimica Acta*, 683(2019), 178455. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178455>
- Teixeira, A. C. T., Garcia, A. R., Ilharco, L. M., Gonçalves Da Silva, A. M. P. S., & Fernandes, A. C. (2010). Phase behaviour of oleanolic acid, pure and mixed with stearic acid: Interactions and crystallinity. *Chemistry and Physics of Lipids*, 163(7), 655–666. <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2010.06.001>
- Timms, R. (2003). *Confectionery Fats Handbook: Properties, Production and Application*. Philadelphia, USA. Oily Press Lipid Library.
- Timms, R. (2012). Physical Chemistry of Fats. In D. Moran (Ed.), *Fats in Food Products*

(pp. 1–24). Essex, UK. Springer-Science + Bussines Media.

Timms, R. E. (1994). *Fats in food products* (D. P. J. Moran & K. K. Rajah (eds.)). Essex UK. Springer US.

Toro-vazquez, J. F., Alonzo-macias, M., Dibildox-alvarado, E., & Charó-alonso, M. A. (2009). *The Effect of Tripalmitin Crystallization on the Thermomechanical Properties of Candelilla Wax Organogels*. 199–212. <https://doi.org/10.1007/s11483-009-9118-7>

Toro-Vazquez, J. F., Morales-Rueda, J. A., Dibildox-Alvarado, E., Charó-Alonso, M., Alonzo-Macias, M., & González-Chávez, M. M. (2007a). Thermal and textural properties of organogels developed by candelilla wax in safflower oil. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(11), 989–1000. <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1139-0>

Toro-Vazquez, J. F., Morales-Rueda, J. A., Dibildox-Alvarado, E., Charó-Alonso, M., Alonzo-Macias, M., & González-Chávez, M. M. (2007b). Thermal and Textural Properties of Organogels Developed by Candelilla Wax in Safflower Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(11), 989–1000. <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1139-0>

Toro-Vazquez, J. F., & Pérez-Martínez, J. D. (2018). Thermodynamic aspects of molecular gels. In R. G. Weiss (Ed.), *Molecular gels* (pp. 57–87). RCS Publishing.

Toro-Vazquez, Jorge F., Charó-Alonso, M. A., Pérez-Martínez, J. D., & Morales-Rueda, J. A. (2011). Candelilla Wax as an Organogelator for Vegetable Oils-An Alternative to Develop Trans-free Products for the Food Industry. In *Edible Oleogels: Structure and Health Implications* (Second Edi). AOCS Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-9830791-1-8.50009-7>

Toro-Vazquez, Jorge F., Dibildox-Alvarado, E., Herrera-Coronado, V., & Charó-Alonso, M. A. (2001). Triacylglyceride Crystallization in Vegetable Oils: Application of Models, Measurements, and Limitations. In N. Widlak (Ed.), *Crystallization and*

Solidification Properties of Lipids (pp. 42–52). AOCS PRESS.

- Toro-Vazquez, Jorge F., Mauricio-Pérez, R., González-Chávez, M. M., Sánchez-Becerril, M., Ornelas-Paz, J. de J., & Pérez-Martínez, J. D. (2013). Physical properties of organogels and water in oil emulsions structured by mixtures of candelilla wax and monoglycerides. *Food Research International*. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.09.046>
- Toro-Vazquez, Jorge F., Morales-Rueda, J., Torres-Martínez, A., Charó-Alonso, M. A., Mallia, V. A., & Weiss, R. G. (2013). Cooling rate effects on the microstructure, solid content, and rheological properties of organogels of amides derived from stearic and (R)-12- hydroxystearic acid in vegetable oil. *Langmuir*, 29(25), 7642–7654. <https://doi.org/10.1021/la400809a>
- Vaclavik, V. A., & Christian, E. W. (2008). Fat and Oil Products. In V. A. Vaclavik & E. W. Christian (Eds.), *Essentials of Food Science* (3rd ed., pp. 233–261). Springer.
- Wassell, P. (2011). Bakery Fats. In K. K. Rajah (Ed.), *Reducing Saturated Fats in Foods* (pp. 39–82). Woodhead Publishing Limited.
- Zhang, W., Zhang, X., Huang, Z., Yin, Z., Wen, R., Huang, Y., Wu, X., & Min, X. (2018). Preparation and characterization of capric-palmitic-stearic acid ternary eutectic mixture/expanded vermiculite composites as form-stabilized thermal energy storage materials. *Journal of Materials Science and Technology*, 34(2), 324–334. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.06.003>

9. ANEXOS