



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Posgrado en Ciencias en Bioprocesos

**ESTRUCTURACIÓN DE ACEITES VEGETALES MEDIANTE
EL AUTOENSAMBLE DE MONOACILGLICÉRIDOS**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS

PRESENTA

CHARÓ ALVARADO MARÍA EUGENIA

DIRECTOR DE TESIS

DR. JORGE FERNANDO TORO VAZQUEZ



UASLP-Sistema de Bibliotecas
Repositorio Institucional Tesis digitales Restricciones de uso
DERECHOS RESERVADOS
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ESTRUCTURACIÓN DE ACEITES VEGETALES MEDIANTE EL AUTOENSAMBLE DE MONOACILGLICÉRIDOS

© 2024 by María Eugenia Charó Alvarado is licensed under Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Este proyecto se realizó en el Laboratorio de Fisicoquímica de Alimentos de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, en el periodo comprendido entre Agosto del 2014 y Diciembre del 2024, bajo la dirección del Dr. Jorge Fernando Toro Vazquez y fue apoyado por la Beca de Tesis del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT):389082

El programa de Doctorado en Ciencias en Bioprocesos de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Sistema Nacional de Posgrados de Calidad (SNP) del CONAHCYT, registro 000590.
CVU/Becario: 382085

Los datos del trabajo titulado: “Estructuración de aceites vegetales mediante el autoensamble de monoacilglicéridos”, se encuentran bajo el resguardo de la Facultad de Ciencias Químicas y pertenecen a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Solicitud de Registro de Tesis Doctorado

San Luis Potosí SLP a marzo 5 del 2024

Comité Académico

En atención a: **Dr. Jaime David Pérez Martínez**

Por este conducto solicito a usted se lleve a cabo el registro de título de tesis de Doctorado, el cual quedo definido de la siguiente manera: *“Estructuración de aceites vegetales mediante el autoensamble de monoacilglicéridos”* que desarrolló la estudiante: M.C. María Eugenia Charó Alvarado bajo la dirección de: Dr. Jorge Fernando Toro Vazquez.

Asimismo, le comunico que el proyecto en el cual trabajó el alumno no involucró el manejo de animales de experimentación, estudios con seres humanos o muestras derivadas de los mismos, el manejo y/o generación de organismos genéticamente modificados que requiera del aval de Comité de Ética e investigación de la FCQ.

(Complete la opción que aplique en su caso):

Sí debido a que:

No

No Aplica

Sin otro particular, quedo de Usted.

A T E N T A M E N T E

M.C. María Eugenia Charó
Alvarado

Dr. Jorge Fernando Toro
Vazquez



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Posgrado en Ciencias en Bioprocesos

**ESTRUCTURACIÓN DE ACEITES VEGETALES MEDIANTE
EL AUTOENSAMBLE DE MONOACILGLICÉRIDOS**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORA EN CIENCIAS EN BIOPROCESOS

PRESENTA

CHARÓ ALVARADO MARÍA EUGENIA

SINODALES

Presidente:

Dr. Jaime David Pérez Martínez

Secretario:

Dr. Jorge Fernando Toro Vazquez

Vocal:

Dr. Jaime Reyes Hernández

Vocal:

Dra. Alicia Grajales Lagunes

Vocal:

Dr. Pedro Aguilar Zarate

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P.

FECHA: MARZO 2024

INTEGRANTES DEL COMITÉ TUTORIAL ACADÉMICO

Dr. Jorge Fernando Toro Vazquez

Director de tesis. Adscrito al Posgrado en Ciencias en Bioprocesos de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Jaime David Pérez Martínez

Sinodal de tesis. Adscrito al Posgrado en Ciencias en Bioprocesos de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dra. Alicia Grajales Lagunes

Sinodal de tesis. Adscrito al Posgrado en Ciencias en Bioprocesos de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Jaime Reyes Hernández

Sinodal de tesis. Adscrito a la Facultad de Enfermería y Nutrición y perteneciente al Posgrado en Ciencias en Bioprocesos de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Pedro Aguilar Zárate

Sinodal de tesis. Adscrito al Tecnológico Nacional de México, Unidad Valles, San Luis Potosí, S.L.P.

Carta Cesión de Derechos

San Luis Potosí SLP a marzo 5 del 2024

En la ciudad de San Luis Potosí el día 5 del mes de marzo del año 2024, la que suscribe M.C. María Eugenia Charó Alvarado alumna del programa de posgrado en Ciencias en Bioprocesos adscrito a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí manifiesta que es autora intelectual del presente trabajo terminal, realizado bajo la dirección del Dr. Jorge Fernando Toro Vazquez cede los derechos del trabajo titulado: *“Estructuración de aceites vegetales mediante el autoensamble de monoacilglicéridos”* a la **Universidad Autónoma de San Luis Potosí**, para su difusión con fines académicos y de investigación.

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

M.C. María Eugenia Charó Alvarado

Carta de Análisis de Similitud

San Luis Potosí SLP a marzo 5 del 2024

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

Asunto: Reporte de porcentaje de similitud de tesis de grado

Por este medio me permito informarle el porcentaje de similitud obtenido mediante Ithenticate para la tesis titulada “ESTRUCTURACIÓN DE ACEITES VEGETALES MEDIANTE EL AUTOENSAMBLE DE MONOACILGLICÉRIDOS” presentada por el autor María Eugenia Charó Alvarado. La tesis es requisito para obtener el grado de Doctorado en el Posgrado en Ciencias en Bioprocesos. El análisis reveló un porcentaje de similitud de 22% excluyendo referencias y metodología.

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

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

A T E N T A M E N T E

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

Agradecimientos

A Dios por darme la capacidad de recorrer toda mi trayectoria académica y enseñarme a enfrentar cada reto con su presencia en mi vida.

A mi familia; mis padres Sonia y Antonio, siempre han creído en mí y me conocen mejor que nadie, mis hermanos Samantha y Marco han estado en los momentos más desafiantes de mi vida, a Adrián mi esposo por ser un apoyo incondicional todos estos años.

Al Dr. Jorge Fernando Toro Vazquez que además de ser parte importante de mi familia ha sido mi guía académico y me ha enseñado siempre con los mejores consejos y su vasta experiencia.

A mi comité tutorial: Dr. Jaime David Pérez Martínez, Dra. Alicia Grajales Lagunes, Dr. Jaime Reyes Hernández y Dr. Pedro Aguilar Zarate por su asesoría en el contenido de este documento.

A mis compañeros actuales y anteriores de equipo, cada uno me ha enseñado un poco de lo mucho que saben en este campo: Ana, Marisol, Mayra, Martha, Flor e Isaac.

A cada uno de mis estudiantes, entendí que no se deja de aprender nunca y que lo comprendes cuando tratas de enseñar. Particularmente a Gerardo López que en su camino para convertirse en un excelente químico me ha apoyado mucho como colega y como amigo.

A Marco Antonio mi hijo, eres todo en mi vida, mi principal motivación y mi mayor alegría, espero que un día este logro te haga sentir orgulloso de tenerme como mamá, te amo con todo mi ser y cada cosa que haga será siempre pensando en lo mejor para ti.

RESUMEN

Se investigó el comportamiento de fase de monoacilgliceridos (MG) durante el desarrollo de oleogeles en aceite vegetal (VO) y aceite mineral (MO) empleando difracción de rayos X, calorimetría diferencial de barrido y reología. Durante la oleogelación en VO y MO los MG con cadenas alifáticas entre C16 y C22 desarrollaron las mismas transiciones de fase que en su estado puro (ej. $L\alpha$, $sub-\alpha_1$, y $sub-\alpha_2$), mientras que C14 desarrolló únicamente la $L\alpha$ y $sub-\alpha_1$. Las diferencias en los diagramas de fase en VO y MO se asociaron a la solubilidad de los -OH de los MG en función de la concentración del MG y la polaridad relativa del aceite. Por primera ocasión se demostró que C16 desarrolla, en forma pura y en solución en VO y MO, la fase $sub-\alpha_2$. Independientemente del tipo de aceite, C16 a C22 cristalizaron monoclinicamente, siendo la inclinación de la cadena alifática indispensable para el desarrollo de la fase $sub-\alpha_2$. Los diagramas de fase de mezclas binarias de C18 con C14, C16 y C22 indicaron que, en ambos aceites, los MG desarrollaron una fase $L\alpha$ mixta. En las mezclas binarias, la temperatura de transición de $sub-\alpha$ mostró un comportamiento eutéctico, particularmente evidente en C18:C16 y C16:C22. Los oleogeles formulados con las concentraciones de MG en el punto eutéctico alcanzaron la más alta elasticidad, comportamiento asociado a una menor eficiencia de empaque molecular entre las cadenas alifáticas de los MG, lo que favoreció la retención de aceite y el subsecuente incremento en elasticidad del oleogel.

Palabras clave: ***Monoacilglicérido, Diagramas de fase, Oleogel.***

ABSTRACT

The phase behavior of monoacylglycerides (MG) during the development of oleogels in vegetable oil (VO) and mineral oil (MO) was investigated using X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, and rheology. During oleogelation in VO and MO, the MGs with aliphatic chains between C16 and C22 exhibited the same phase transitions as in their pure state (e.g., $L\alpha$, sub- α 1, and sub- α 2), while C14 only developed $L\alpha$ and sub- α 1. The differences in the phase diagrams obtained in VO and MO were associated to the -OH solubility as a function of the MG concentration and the oil's relative polarity. For the first time, it was demonstrated that C16 develops the sub- α 2 phase, both in pure form and in solution in VO and MO. Independent of the type of oil, C16 to C22 crystallized monoclinically, founding that the inclination of the aliphatic chain was essential for the development of the sub- α 2 phase. Phase diagrams of binary mixtures of C18 with C14, C16, and C22 indicated that, in both oils, MG developed a mixed $L\alpha$ phase. In binary mixtures, the sub- α transition temperature exhibited eutectic behavior, particularly evident in the C18:C16 and C16:C22 mixtures. Oleogels formulated with MG concentrations at the eutectic point achieved the highest elasticity, a behavior associated to lower molecular packing efficiency achieved by the aliphatic chains of MG, which favored oil retention and subsequent increased in oleogel elasticity.

Key words: ***Monoglyceride, Phase diagram, Oleogel,***

INDICE

| | |
|----------------------------|----|
| INTRODUCCIÓN | 13 |
| ANTECEDENTES | 15 |
| JUSTIFICACIÓN | 22 |
| HIPÓTESIS | 23 |
| OBJETIVOS | 23 |
| BIBLOGRAFÍA | 25 |

INTRODUCCIÓN

Los aceites y grasas alimenticias se constituyen por mezclas de triacilglicéridos (TAG), y en menor proporción cantidades de ácidos grasos libres, fosfolípidos monoacilgliéridos (MG) y diacilglicéridos. El estado de agregación de los aceites y grasas en los alimentos depende de la naturaleza de los ácidos grasos esterificados a la molécula de glicerol que constituye cada TAG.

En la industria alimenticia la obtención de grasas sólidas funcionales se alcanza a través de la hidrogenación parcial de los ácidos grasos insaturados presentes en los TAG. Sin embargo, el proceso de producción de aceites vegetales parcialmente hidrogenados trae consigo el desarrollo de ácidos grasos *trans*, que al ser ingeridos por el humano tienen un efecto deteriorativo en la integridad de la membrana celular, en la producción de metabolitos biológicamente activos derivados de ácidos grasos esenciales [1,2], y en la proporción entre las lipoproteínas de alta y baja densidad [3]. Adicionalmente, su consumo elevado es un factor limitante de la velocidad de reacción de la $\Delta 6$ -desaturasa que convierte el ácido α -linoleico en el ácido γ -linoleico en el ciclo metabólico de la serie de los ω -6 [4]. Igualmente, las dietas altas en grasas *trans* se han relacionado con un incremento en la incidencia del síndrome metabólico [5]. De manera relevante se ha observado el que la proporción entre las lipoproteínas de alta y baja densidad ajustada por el porcentaje de energía proporcionada por ácidos grasos *trans* resulta en una mayor incidencia de enfermedades cardiovasculares asociada al consumo de ácidos grasos *trans*, en comparación a la observada por el consumo de ácidos grasos saturados [3].

En el contexto anterior, agencias de salud como la Organización Mundial de la Salud y la Asociación Americana del Corazón establecieron recomendaciones para limitar el consumo de grasas *trans*. Del mismo modo, el gobierno danés estableció, en marzo del 2003, la orden 160 que restringe la presencia de ácidos grasos *trans* en productos alimenticios a

no mayor de 2% [6]. Por otro lado, a partir de septiembre del 2008 Canadá estableció como ilegal el uso de grasas *trans* en alimentos producidos o importados a ese país [7]. Por su parte, la Food and Drug Administration (FDA) estableció que a partir del 1° de Enero del 2006 todo producto alimenticio vendido en los Estados Unidos de América deba indicar la concentración de ácidos grasos *trans* en el panel de datos nutricionales [8]. Igualmente, en 2013 la FDA determinó a las grasas *trans* como NO “GRAS” y en Junio del 2020 oficialmente prohibió el uso de grasas *trans* o aceites vegetales parcialmente hidrogenados en todos los alimentos vendidos en EUA [9]. En lo que respecta a México, el Diario Oficial de la Federación de septiembre del 2012 indicó en la sección 7.6.3.4.2 lo siguiente: “*El contenido de ácidos grasos trans no será superior al 3% del contenido total de ácidos grasos en las fórmulas para lactantes y fórmulas para lactantes con necesidades especiales de nutrición*” [10]. A partir de octubre del 2020 la NOM 051 de la República Mexicana hizo mandatorio la inclusión del sello que indique en los productos alimentarios si el contenido de ácidos grasos *trans* es 1% o mayor. Todos estos factores, han orillado a la industria de alimentos a nivel mundial para reducir o incluso eliminar los ácidos grasos *trans* en sus productos [11].

Remplazar los aceites vegetales parcialmente hidrogenados en los productos alimenticios tiene diversas limitantes funcionales y tecnológicas ya que el uso de grasas y aceites parcialmente hidrogenados proporciona temperaturas de cristalización más elevadas, seguido de una velocidad de cristalización más rápida en comparación con la mostrada por las alternativas libres de ácidos grasos *trans*. Adicionalmente, el proceso de cristalización con aceites y grasas que contienen TAG-*trans* ha resultado en el desarrollo redes cristalinas tridimensionales con propiedades viscoelásticas que son requeridas para desarrollar una textura apropiada en los sistemas alimenticios a base de lípidos, como son las grasas para confitería, las margarinas, las mantecas vegetales, etc. En contraste, la

cristalización de formulaciones libres de TAG-*trans* resulta en productos con una plasticidad, perfil de textura y estabilidad oxidativa muy limitadas. Ante esta problemática se ha propuesto el desarrollo de nuevos sistemas estructurados a base de aceites vegetales que, si bien tienen una funcionalidad diferente a la proporcionada por las grasas con ácidos grasos *trans*, son igualmente atractivas para el desarrollo de productos comestibles, así como productos farmacéuticos y cosméticos. Actualmente la industria alimentaria requiere nuevas y diferentes estrategias para disminuir o evitar el uso de aceites vegetales parcialmente hidrogenados y así desarrollar productos alimenticios con baja concentración o libres de ácidos grasos *trans* (ej, *trans-free*). Así, se han desarrollado estrategias alternativas al uso de grasas *trans* tales como la hidrogenación modificada, semillas modificadas genéticamente, interesterificación, fraccionamiento y mezcla, grasas y mantecas de origen animal, aceites naturales saturados, y sustitutos grasos [12]. Una estrategia propuesta es el emplear el auto-ensamble molecular que efectúan ciertas moléculas en solventes no polares, como son los aceites vegetales y minerales.

ANTECEDENTES

Los organogeles son sistemas coloidales bi-contínuos que coexisten como un sólido micro-heterogéneo que inmoviliza a una fase orgánica líquida [13], lo que resulta en el desarrollo de un sistema con propiedades viscoelásticas y, en no pocas ocasiones, termorreversibles y tixotrópicos. Para su formación se emplean moléculas de bajo peso molecular que, a través de interacciones intermoleculares, resultan en el desarrollo de micro-estructuras tridimensionales que proporcionan retención de un solvente orgánico (ej., aceite vegetal o aceite mineral) formando un material con propiedades termo-mecánicas similares a las de las grasas

sólidas, libres del uso de grasas con ácidos grasos saturados o ácidos grasos *trans*.

En la nomenclatura vigente cuando el solvente empleado en el desarrollo de organogeles es un aceite vegetal o mineral al sistema se le conoce como oleogel.

Los gelantes de bajo peso molecular incluyen compuestos lipofílicos (ej., derivados del colesterol antraquinona [14], esteroides [15], *n*-alcanos [13,16]) y ambifáticos (ej., lecitina [17], monostearato de sorbitan [18], ácidos grasos [19]) que, a través de un proceso de auto-ensamble molecular termodinámicamente impulsado por el diferencial entre su solubilidad en el solvente y su capacidad de establecer interacciones intermoleculares (auto-ensamble molecular) y en ocasiones intramoleculares, desarrollan redes tridimensionales de estructuras fibrilares, cintas, cilíndricas, placas o aciculares que se encuentran entrelazadas de manera aleatoria. Esta red tridimensional, estabilizada principalmente a través de fuerzas no específicas de corto alcance (ej., puentes de hidrógeno, fuerzas de dispersión de London y fuerzas de Van Der Waals), mantiene micro dominios de fase líquida en un estado inmóvil o de limitada fluidez, principalmente a través de las fuerzas asociadas a la tensión superficial [16]. El resultado es un sistema con propiedades viscoelásticas que provee de estructura a la fase líquida (ej., aceite vegetal o aceite mineral). Para poner en contexto la eficiencia de la red tridimensional desarrollada a través del autoensamble molecular, en el desarrollo de sistemas comestibles untados a base de aceites vegetales se requiere la cristalización, normalmente, de más de 30% de los triglicéridos a fin de retener y estructurar la fase líquida del aceite. En contraste, en el desarrollo de un oleogel se requieren concentraciones del agente gelante normalmente menores al 3%. Esto es debido a que la estructura supramolecular desarrolla una gran área interfacial entre la fase sólida y la líquida, lo que resulta en un cambio de fase de la fase líquida ocasionada por una baja concentración de gelante [20]. Por ejemplo, únicamente se

requiere 0.5% de cera de cascarilla de arroz o 2% de cera de candelilla o de cera de carnauba para gelificar al aceite de oliva [21].

En el caso del monoglicérido comercial se requiere un mínimo de 3.5% y 3% para gelificar aceite de cártamo alto en trioleina y aceite mineral, respectivamente. Mientras que de lecitina comercial se requiere una concentración mínima del 5% y del 4% para gelificar los mismos aceites [22]. En general, las propiedades termo-mecánicas de los oleogeles son el resultado de la combinación de varios factores como, la proporción de fracción sólida a líquida, el estado polimórfico de los cristales y la organización micro-estructural de estos, incluyendo su forma y tamaño [23].

Un ejemplo de moléculas empleadas en el desarrollo de oleogeles de aplicación industrial son los monoacilglicéridos (MG), los cuales son moléculas formadas por un ácido graso esterificado al grupo hidroxilo de la posición *sn*-1 del glicerol. Por lo anterior, son moléculas de carácter anfipático, por lo que desarrollan diversas formas de auto-ensamble molecular tanto en estado puro como en solución con solventes polares y no polares. Las estructuras más estudiadas de auto-ensamble molecular desarrolladas por los MG son las que se forman en solución acuosa, siendo estas lamelas, micelas, organizaciones hexagonales y organizaciones cúbicas [24-26]. Existen muchos menos estudios enfocados al estudio del autoensamble de MG en solventes orgánicos, incluyendo aceites vegetales y aceite mineral [27-30]. De los resultados de estos estudios se concluye que la estructura desarrollada por los MGs depende, esencialmente, de la polaridad relativa del solvente, la concentración del MG en el solvente (ej., aceite o agua), la longitud del ácido graso esterificado al MG, la composición del MG (ej., MG puro, mezcla de MGs como en los productos comerciales), y la presencia de otros compuestos con actividad surfactante (ej. ácidos grasos, fosfolípidos) y el tiempo de almacenamiento [22, 27, 30-32]. En este

contexto, las propiedades físicas de las mesofases desarrolladas por los MGs en agua o aceite (ej., vegetales o minerales) están asociadas al carácter hidrofóbico de las cadenas alifáticas y a la elevada afinidad de los grupos -OH por el agua y a su aversión a ambientes apolares (ej., aceite vegetal o mineral) [20]. Así, cuando los MG se disuelven a bajas concentraciones en agua o solventes polares, las moléculas existen como entidades individuales sin un orden estructural (ej., fase isotrópica). A medida que la concentración de MG se incrementa y alcanza la concentración micelar crítica, una disminución en la temperatura tiende a asociar las cadenas hidrofóbicas de los ácidos grasos desarrollando agregados esféricos [33] con un núcleo hidrofóbico y una superficie polar formada por los grupos -OH primarios y secundarios (ej., micelas). Un incremento en la concentración de MG resulta en un empaquetamiento más denso de los grupos de cabezas polares que lleva a un re-arreglo en bicapas planas de MG apilados con moléculas de agua incorporadas entre las cabezas polares (ej., lamelas) [34-35]. En contraste, el comportamiento de fase de los MG en solventes hidrofóbicos (ej., aceites vegetales y minerales), el cual está directamente asociado al desarrollo de oleogeles de MG, ha sido poco estudiado [36]. En no pocas ocasiones, el comportamiento de fase de los MG en solventes orgánicos, incluyendo aceites vegetales, se asume que es similar al que ocurre en el agua. Sin embargo, al disminuir la temperatura de soluciones de MG a bajas concentraciones de MG (por abajo del 2% al 3%), los MGs desarrollan, a partir de la fase isotrópica, micelas con una organización inversa (micelas inversas). Esto es, se desarrollan agregados esféricos con un núcleo polar-hidrofílico formado por los grupos -OH primarios y secundarios y una superficie hidrofóbica formada por las cadenas alifáticas del MG, como sería lo esperado de un compuesto ambifático en solventes orgánicos. Estudios realizados por López-Martínez et.al. [27], en soluciones de MG a concentraciones mayores que la concentración crítica micelar (ej., 8%-10%), indicaron mediante análisis calorimétricos que al disminuir la

temperatura de las soluciones de MG, la fase apolar favorece la organización, directamente de la fase isotrópica, en bicapas de MG organizadas de forma inversa a la observada en agua. En estas estructuras lamelares inversas las “cabezas” hidrofílicas están más empaquetada que en las estructuras lamelares desarrolladas en soluciones acuosas. Esto, derivado de que, en las lamelas inversas, los puentes de hidrógeno establecidos entre los grupos -OH de los MGs a través de las bi-capas siguen un patrón de organización diferente al de las lamelas desarrolladas por los MG en agua (**Fig. 1**) [27,29]. Eventualmente, este patrón de interacción por puentes de hidrógeno conlleva a la cristalización de las “colas” alifáticas en el MG para desarrollar estados polimórficos más estables (ej., sub- α y, eventualmente, la fase β) [37]. Esta organización de las “cabezas” del glicerol dentro de las bi-capas es la responsable de la oleogelación de la fase lamelar inversa y es la que le otorga propiedades elásticas a los sistemas de MG-aceite.

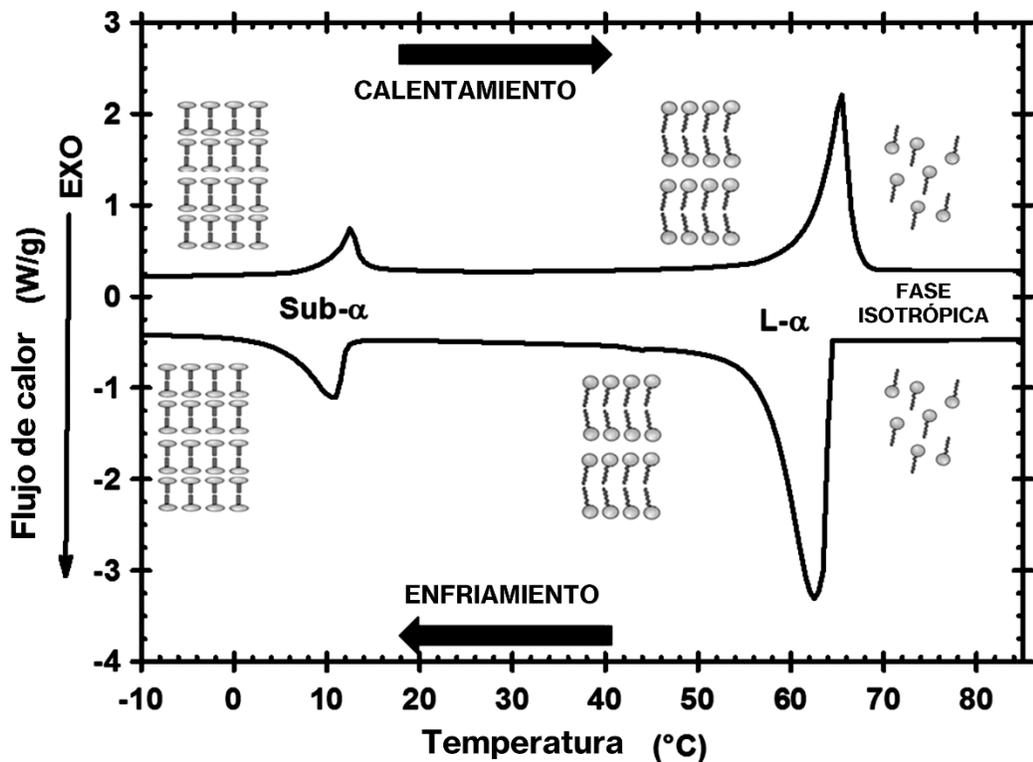


Figura 1. Termográmicas de enfriamiento/calentamiento de una disolución de MG comercial al 8% en aceite vegetal alto en trioleína [tomado de la ref. 20].

Al igual que en los sistemas agua-MG, la temperatura de cristalización y fusión de las meso-fases desarrolladas por el MG, son dependientes de la concentración del MG. Sin embargo, en los sistemas aceite-MG existen factores adicionales que afectan el auto ensamble del MG y la estabilidad del sistema, como lo son el contenido de agua de los MG, el pH [29-30] el tipo y concentración del co-surfactante presente (ej., proporción de 1-mono-estearoil-glicerol a 2-mono-estearoil-glicerol; presencia de fosfolípidos o ácidos grasos) [22, 31,38] y las condiciones de tiempo-temperatura de almacenamiento [29,39].

Durante el proceso de cristalización y desarrollo de organogeles a base de mezclas de MG (ej., MG comerciales), se sabe que las “cabezas” polares son las que termodinámicamente guían el auto-ensamble del MG desarrollando $L\alpha$ inversas en el solvente no polar. En este contexto, se asume que las cadenas alifáticas no están involucradas en el auto-ensamble inicial de las moléculas de MG [37]. Sin embargo, no existen datos experimentales reportados en la literatura que demuestren esto. En lo referente al punto anterior, en un estudio realizado por Watanabe [38], se demostró que en la micro-estructuración de una mezcla de 1-monopalmitoil glicerol (1-MPG) y 1-behenoil glicerol, se desarrolla una fase $L\alpha$ mixta que es estable a temperatura ambiente. Por otro lado, al estudiar las diferencias calorimétricas y reológicas entre soluciones de 1-monoestearoil glicerol puro (MSGP) y de una mezcla comercial a base de 1-monoestearoil glicerol y 1-monopalmitoil glicerol en aceite de cártamo alto en trioleína, se observó que en el sistema con MSGP cristalizan las fases $L\alpha$ inversa, $sub-\alpha_1$ y $sub-\alpha_2$, mientras que en el sistema a base del monoglicérido comercial únicamente se desarrollaron las fases $L\alpha$ inversa y la $sub-\alpha$ [27]. Si las cadenas alifáticas de los MG no están involucradas en el auto ensamble inicial de las moléculas en el aceite vegetal, el diagrama de fases en la zona de temperatura (**Fig. 2**) de la transición del estado isotrópico hacia la fase $L\alpha$ inversa debería de ser el mismo para los

sistemas de MSGP y MSGC en aceite vegetal. Sin embargo, los resultados obtenidos por López et. al. [27] mostraron que esto no es así, lo que indica que el efecto de la solubilidad de la cadena hidrocarbonada en el solvente no polar (ej., aceite vegetal) debe afectar el comportamiento del auto ensamble en mezclas de MG. Evidentemente, esto tendría un efecto significativo en el desarrollo de oleogel a base de mezclas de MGs, como las empleadas comercialmente tanto en sistemas alimentarios como en productos cosméticos y farmacéuticos.

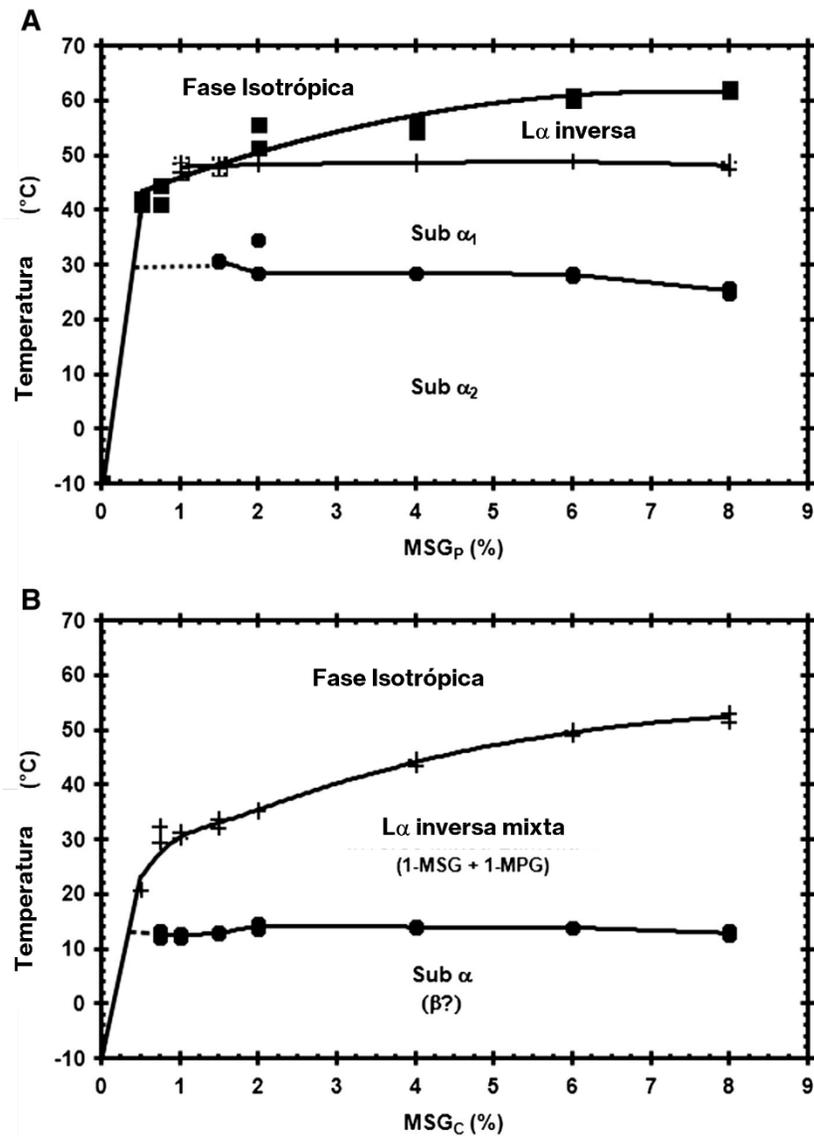


Figura 2. Diagramas de fase para MSGP (A) y MSGC (B) en solución (0.5 a 8% m/m) en aceite vegetal alto en trioleína. Se describen las diferentes fases en función de la temperatura y concentración de MG [tomado de la ref. 27].

JUSTIFICACIÓN

Durante el proceso de cristalización y desarrollo de oleogeles a base de mezclas de MG, se sabe que las “cabezas” polares son las que termodinámicamente guían el proceso de auto-ensamble desarrollando una fase $L\alpha$ inversa en solventes apolares (aceite vegetal y/o aceite mineral). En este contexto, se asume que las cadenas alifáticas no están involucradas en el auto-ensamble inicial de las moléculas de MG. Sin embargo, resultados obtenidos en el laboratorio de Físicoquímica de Alimentos de la UASLP indican que la diferencia en la temperatura de fusión y en la solubilidad, derivado de la diferencia en la longitud de cadenas hidrocarbonadas presentes en mezclas de MG (ej., 1-monoestearoil glicerol y 1-monopalmitoil glicerol), ocasiona que el MG de menor solubilidad en el aceite vegetal es la que inicia el auto-ensamble, siendo esta organización inicial (núcleos de $L\alpha$ inversa) la que origina un auto-ensamble adicional del MG de mayor solubilidad en el solvente. El resultado de este proceso sería el desarrollo de una fase $L\alpha$ inversa mixta. Esto es, una fase $L\alpha$ inversa estructurada por la interacción molecular entre MG con mayor semejanza estructural y solubilidad en el solvente no polar. Es de esperar que la reología, la capacidad de captación de aceite vegetal y la estabilidad termodinámica de la fase cristalina de los oleogeles resultantes varíen en función de la proporción entre los MG constitutivos de la lamela inversa.

En los MG comerciales existen predominantemente dos tipos de MG con cadenas hidrocarbonadas de diferentes longitudes. Sin embargo, el efecto de la solubilidad en el desarrollo de los oleogeles a base de mezclas de MG no ha sido del todo investigado. La presente propuesta plantea generar conocimiento básico en este aspecto utilizando, predominantemente, técnicas termo-mecánicas y de rayos X. Es importante el generar ciencia básica para el desarrollo de oleogeles comestibles y oleogeles empleados por la industria cosmética y

farmacéutica, que proporcionen alternativas para estructurar aceites vegetales y minerales.

HIPÓTESIS

En los MG comerciales existen predominantemente al menos dos tipos de MG con cadenas hidrocarbonadas de diferentes longitudes, siendo el 1-monoestearoil glicerol el MG predominante en la mayoría de las mezclas comerciales. El diferencial en la temperatura de fusión y, por lo tanto, en la solubilidad de cada MG en el aceite vegetal, resultaría en el desarrollo de una fase $L\alpha$ inversa mixta que finalmente estructurará el aceite vegetal al desarrollar la estructura sub α . Es de esperar que la reología, la capacidad de captación de aceite vegetal y la estabilidad termodinámica de la fase cristalina varíen en función de la proporción entre los MG constitutivos de la lamela inversa y que finalmente es la que desarrolla el oleogel.

OBJETIVOS

Mediante el desarrollo de los diagramas de fase de MG saturados puros y en mezclas binarias establecimiento, evaluar el efecto de las cadenas alifáticas de los MGs en el desarrollo de las fases $L\alpha$, sub- α_1 , y sub- α_2 en aceite vegetal y mineral. Los sistemas modelo a emplear considerarán el uso de soluciones puras de C14, C16, C18, C20 y C22, así como mezclas binarias de MGs donde el 1-monoestearoil glicerol (C18) se mentendrá como el MG preponderante, evaluando el efecto de la presencia de MG con cadenas hidrocarbonadas de mayor (C22) y menor longitud de cadena (C14, C16) en el desarrollo de las fases $L\alpha$, sub- α_1 , y sub- α_2 , y de los oleogeles correspondientes.

Para lograr el objetivo general se planteó de manera específica:

1. Evaluar el desarrollo de las fases de cristalización y fusión de los MG puros, y en solución en aceite vegetal y aceite mineral, a fin de establecer el intervalo de concentración de cada MGG a emplear en la investigación.
2. Con las condiciones establecidas en el objetivo 1, determinar para cada MG, el perfil reológico durante el proceso de oleogelación de soluciones MG-aceite.
3. Estudiar el efecto de la diferencia en longitud de la cadena hidrocarbonada en el desarrollo de las diferentes fases (ej., L α , Sub- α 1 y Sub- α 2) tanto en sistemas puros de MG (ej., C14, C16, C18, C20, C22), como en mezclas binarias de C18 - C14, C18 - C16 y C18 - C22. Esto tanto empleando como solvente aceite vegetal y aceite mineral.
4. Con base a los resultados obtenidos en el punto 3, establecer los diagramas de fase de los MGs en cada tipo de aceite.

BIBLOGRAFÍA

1. Mensink, R. P. (2005). Metabolic and health effects of isomeric fatty acids. *Current Opinion in Lipidology*, 16(1), 27-30.
<https://doi.org/10.1097/00041433-200502000-00006>
2. Stender, S., & Dyerberg, J. (2004). Influence of trans fatty acids on health. *Annals of nutrition and metabolism*, 48(2), 61-66.
<https://doi.org/10.1159/000075591>
3. Ascherio, A., Katan, M. B., Zock, P. L., Stampfer, M. J., & Willett, W. C. (1999). Trans fatty acids and coronary heart disease. *New England Journal of Medicine*, 340, 1994-1998.
<https://doi.org/10.1056/NEJM199906243402511>
4. Manku, M. S., Horrobin, D. F., Morse, N., Kyte, V., Jenkins, K., Wright, S., & Burton, J. L. (1982). Reduced levels of prostaglandin precursors in the blood of atopic patients: defective delta-6-desaturase function as a biochemical basis for atopy. *Prostaglandins, Leukotrienes and Medicine*, 9(6), 615-628.
[https://doi.org/10.1016/0262-1746\(82\)90019-1](https://doi.org/10.1016/0262-1746(82)90019-1)
5. Mittal, S. (2007). *The metabolic syndrome in clinical practice* (Vol. 221). Springer Science & Business Media.
[ISBN: 978-1-84628-910-1](https://doi.org/10.1007/978-1-84628-910-1)
6. Stender, S., Dyerberg, J., & Astrup, A. (2006). Consumer protection through a legislative ban on industrially produced trans fatty acids in foods in Denmark. *Scandinavian Journal of Food and Nutrition*, 50(4), 155-160.
[DOI:10.3402/FNR.V50I4.1596](https://doi.org/10.3402/FNR.V50I4.1596)
7. Ratnayake, W. M. N., L'abbe, M. R., & Mozaffarian, D. (2009). Nationwide product reformulations to reduce trans fatty acids in Canada: when trans fat goes out, what goes in?. *European journal of clinical nutrition*, 63(6), 808-811.
<https://doi.org/10.1038/ejcn.2008.39>

8. Resnik, D. (2010). Trans fat bans and human freedom. *The American Journal of Bioethics*, 10(3), 27-32.
[DOI:10.1080/15265160903585636](https://doi.org/10.1080/15265160903585636)
9. Brownell, K. D., & Pomeranz, J. L. (2014). The trans-fat ban—food regulation and long-term health. *New England Journal of Medicine*, 370(19), 1773-1775.
[DOI:10.1056/NEJMp1314072](https://doi.org/10.1056/NEJMp1314072)
10. NORMA Oficial Mexicana NOM-131-SSA1 (2012), Productos y servicios. Fórmulas para lactantes, de continuación y para necesidades especiales de nutrición. Alimentos y bebidas no alcohólicas para lactantes y niños de corta edad. Disposiciones y especificaciones sanitarias y nutrimentales. Etiquetado y métodos de prueba.
https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5267447&fecha=10/09/2012#gsc.tab=0
11. Kodali, D. R. (2014). Trans fats: Health, chemistry, functionality, and potential replacement solutions. In *Trans fats replacement solutions* (pp. 1-39). AOCS Press.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-9830791-5-6.50006-X>
12. Klonoff, D. C. (2007). Replacements for trans fats—will there be an oil shortage?. *Journal of diabetes science and technology*, 1(3), 415-422.
[DOI:10.1177/193229680700100316](https://doi.org/10.1177/193229680700100316)
13. Abdallah, D. J., & Weiss, R. G. (2000). n-Alkanes gel n-alkanes (and many other organic liquids). *Langmuir*, 16(2), 352-355.
[DOI:10.1021/LA990795R](https://doi.org/10.1021/LA990795R)
14. Ostuni, E., Kamaras, P., & Weiss, R. G. (1996). Novel X-ray method for in situ determination of gelator strand structure: polymorphism of cholesteryl anthraquinone-2-carboxylate. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 35(12), 1324-1326.
[DOI:10.1002/ANIE.199613241](https://doi.org/10.1002/ANIE.199613241)

15. Bot, A., & Agterof, W. G. (2006). Structuring of edible oils by mixtures of γ -oryzanol with β -sitosterol or related phytosterols. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(6), 513-521.
<https://doi.org/10.1007/s11746-006-1234-7>
16. Abdallah, D. J., Sirchio, S. A., & Weiss, R. G. (2000). Hexatriacontane organogels. The first determination of the conformation and molecular packing of a low-molecular-mass organogelator in its gelled state. *Langmuir*, 16(20), 7558-7561.
DOI: [10.1021/la000730k](https://doi.org/10.1021/la000730k)
17. Kumar, R., & Katare, O. P. (2005). Lecithin organogels as a potential phospholipid-structured system for topical drug delivery: a review. *Aaps Pharmscitech*, 6, E298-E310.
DOI: [10.1208/pt060240](https://doi.org/10.1208/pt060240)
18. Murdan, S. (2005). Organogels in drug delivery. *Expert opinion on drug delivery*, 2(3), 489-505.
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2007.09.014>
19. Wright, A. J., & Marangoni, A. G. (2007). Time, temperature, and concentration dependence of ricinelaidic acid–canola oil organogelation. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84, 3-9.
DOI: [10.1007/s11746-006-1012-6](https://doi.org/10.1007/s11746-006-1012-6)
20. Toro-Vazquez, J. F., Aguilar-Zárate, M., López-Martinez, A., & Charó-Alonso, M. (2022). Structuring Vegetable Oils with Monoglycerides and Monoglyceride–Lecithin or Monoglyceride–Ethylcellulose Mixtures. In *Development of Trans-free Lipid Systems and their Use in Food Products* (pp. 201-234). The Royal Society of Chemistry.
DOI: <https://doi.org/10.1039/9781839166532-00201>
21. Dassanayake, L. S. K., Kodali, D. R., Ueno, S., & Sato, K. (2009). Physical properties of rice bran wax in bulk and organogels. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86, 1163-1173.

<https://doi.org/10.1007/s11746-009-1464-6>

22. Aguilar-Zárate, M., De la Peña-Gil, A., Álvarez-Mitre, F. D. M., Charó-Alonso, M. A., & Toro-Vazquez, J. F. (2019). Vegetable and mineral oil organogels based on monoglyceride and lecithin mixtures. *Food Biophysics*, *14*, 326-345.
DOI: [10.1007/s11483-019-09583-1](https://doi.org/10.1007/s11483-019-09583-1)
23. 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*, 257-265. DOI: [10.1016/j.cis.2006.11.019](https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.11.019)
24. Cassin, G., De Costa, C., Van Duynhoven, J. P. M., & Agterof, W. G. M. (1998). Investigation of the Gel to Coagel Phase Transition in Monoglyceride- Water Systems. *Langmuir*, *14*(20), 5757-5763.
DOI: [10.1021/LA980340M](https://doi.org/10.1021/LA980340M)
25. Mezzenga, R., Meyer, C., Servais, C., Romoscanu, A. I., Sagalowicz, L., & Hayward, R. C. (2005). Shear rheology of lyotropic liquid crystals: a case study. *Langmuir*, *21*(8), 3322-3333.
DOI: [10.1021/la046964b](https://doi.org/10.1021/la046964b)
26. Wang, Z., & Zhou, W. (2009). Lamellar liquid crystals of Brij 97 aqueous solutions containing different additives. *Journal of solution chemistry*, *38*, 659-668.
DOI [10.1007/s10953-009-9399-y](https://doi.org/10.1007/s10953-009-9399-y)
27. López-Martínez, A., Morales-Rueda, J. A., Dibildox-Alvarado, E., Charó-Alonso, M. A., Marangoni, A. G., & Toro-Vazquez, J. F. (2014). Comparing the crystallization and rheological behavior of organogels developed by pure and commercial monoglycerides in vegetable oil. *Food Research International*, *64*, 946-957.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.08.029>
28. Ojijo, N. K., Neeman, I., Eger, S., & Shimoni, E. (2004). Effects of monoglyceride content, cooling rate and shear on the rheological properties of olive oil/monoglyceride gel networks. *Journal of the*

Science of Food and Agriculture, 84(12), 1585-1593.

[DOI:10.1002/JSFA.1831](https://doi.org/10.1002/JSFA.1831)

29. Chen, C. H., & Terentjev, E. M. (2009). Aging and metastability of monoglycerides in hydrophobic solutions. *Langmuir*, 25(12), 6717-6724.

[DOI: 10.1021/la9002065](https://doi.org/10.1021/la9002065)

30. Chen, C. H., Van Damme, I., & Terentjev, E. M. (2009). Phase behavior of C18 monoglyceride in hydrophobic solutions. *Soft Matter*, 5(2), 432-439.

<https://doi.org/10.1039/B813216J>

31. Lutton, E. S. (1971). The phases of saturated 1-monoglycerides C14-C22. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 48(12), 778-781.

[DOI:10.1007/BF02609279](https://doi.org/10.1007/BF02609279)

32. Ojijo, N. K., Kesselman, E., Shuster, V., Eichler, S., Eger, S., Neeman, I., & Shimoni, E. (2004). Changes in microstructural, thermal, and rheological properties of olive oil/monoglyceride networks during storage. *Food Research International*, 37(4), 385-393.

<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2004.02.003>

33. Poghosyan, A. H., Arsenyan, L. H., & Shahinyan, A. A. (2013). Molecular dynamics study of intermediate phase of long chain alkyl sulfonate/water systems. *Langmuir*, 29(1), 29-37.

[DOI: 10.1021/la302378r](https://doi.org/10.1021/la302378r)

34. Petrov, P. G., Ahir, S. V., & Terentjev, E. M. (2002). Rheology at the phase transition boundary: 1. Lamellar L α phase of AOT surfactant solution. *Langmuir*, 18(24), 9133-9139.

[DOI:10.1021/LA025792K](https://doi.org/10.1021/LA025792K)

35. van Duynhoven, J. P., Broekmann, I., Sein, A., van Kempen, G. M., Goudappel, G. J. W., & Veeman, W. S. (2005). Microstructural investigation of monoglyceride–water coagel systems by NMR and

CryoSEM. *Journal of colloid and interface science*, 285(2), 703-710.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.12.008>

36. Shrestha, L. K., Sato, T., Acharya, D. P., Iwanaga, T., Aramaki, K., & Kunieda, H. (2006). Phase behavior of monoglycerol fatty acid esters in nonpolar oils: Reverse rodlike micelles at elevated temperatures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(25), 12266-12273.
<https://doi.org/10.1021/jp060587p>
37. Chen, C. H., & Terenjev, E. M. (2011). Monoglycerides in oil. In A. Marangoni, & N. Garti (Eds.), *Edible organogels. Structure and health implications* (pp.173-201). Urbana, IL: AOCS Press.
[DOI:10.1016/B978-0-9830791-1-8.50011-5](https://doi.org/10.1016/B978-0-9830791-1-8.50011-5)
38. Watanabe, A. (1997). On the sub- α -form and the α -form in monoacylglycerols. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74(12), 1569-1573.
<https://doi.org/10.1007/s11746-997-0079-z>
39. Qiu, H., & Caffrey, M. (2000). The phase diagram of the monoolein/water system: metastability and equilibrium aspects. *Biomaterials*, 21(3), 223-234.
[DOI: 10.1016/s0142-9612\(99\)00126-x](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(99)00126-x)