

ESTUDIO DE LA FORMACION DE BLOOM EN EL CHOCOLATE MEDIANTE
TÈCNICA DE DIFRACCION DE RAYOS X.

JHON JAVER MONTOYA BUITRAGO

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES
FACULTAD DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA
INGENIERIA QUIMICA
2003

ESTUDIO DE LA FORMACION DE BLOOM EN EL CHOCOLATE MEDIANTE
TÉCNICA DE DIFRACCION DE RAYOS X.

Jhon Javier Montoya Buitrago

Trabajo de grado
Para optar al título
de Ingeniero Químico

DIRECTOR:
GLORIA INES GIRALDO
Especialista en Ciencia y
Tecnología de los Alimentos

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES
FACULTAD DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA
INGENIERIA QUIMICA
2003

Nota de aceptación

Presidente del jurado

Jurado

Jurado

Manizales, Noviembre de 2003

PRINCIPIO Y FIN

DEDICATORIA

A mi madre por su incansable apoyo.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCION	10
1 OBJETIVOS	11
1.1 General	11
1.1.1 Específicos.....	11
2 MARCO TEÒRICO.....	12
2.1 DESARROLLO DE LA DIFRACCION DE RAYOS X.....	12
2.1.1 Difracción de Rayos X	12
2.2 EL CHOCOLATE	13
2.2.1 Historia de la Producción de Cacao en el Mundo	13
2.2.2 Proceso de Producción Licor de Cacao.	14
2.2.3 Usos del Licor de Cacao.....	15
2.3 MANTECA DE CACAO.....	15
2.3.1 Proceso de Obtención	15
2.3.2 Cristalización.....	15
2.3.3 Cristalización de los Sistemas Grasos Empleados en la Elaboración del Chocolate	15
2.4 BLOOM EN CHOCOLATE	19
2.4.1 Formación del Bloom.....	20
2.4.2 Migración de Grasa Líquida	20
2.4.3 Tipos de Bloom.....	20
2.4.4 Ataque del Bloom.....	21
2.4.5 Mecanismo de Formación del Bloom	22
2.4.6 Inhibición del Bloom.....	22
2.5 ANTECEDENTES DE LA DIFRACCION DE RAYOS X PARA ESTUDIOS EN EL CHOCOLATE	24
2.6 PRINCIPIOS PARA MODELAR UNA VELOCIDAD DE CAMBIO	26
2.7 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA VELOCIDAD DE FORMACION DEL BLOOM EN EL CHOCOLOATE. UN FACTOR DE DISTRIBUCION	28
3 METODOLOGÍA	29
3.1 LUGAR DE TRABAJO	29
3.2 MATERIALES	29
3.3 EQUIPOS	29
3.4 METODOS DE ANALISIS	30
3.5 SELECCIÓN DE LA MUESTRA	30
3.6 SELECCIÓN DE LAS TEMPERATURAS DE ALMACENAMIENTO.....	31
3.7 ALMACENAMIENTO.....	31
3.8 DISEÑO EXPERIMENTAL	32

3.9 CÁLCULO DE LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN DE LA GRASA (FORMACIÓN DE BLOOM)	32
4. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	33
4.1 SELECCIÓN DE MUESTRAS Y CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO, Y CARACTERIZACIÓN DEL CHOCOLATE DE MESA SIN AZÚCAR DURANTE EL ALMACENAMIENTO.....	33
4.1.1 Selección de las Muestras	33
4.1.2 Selección de las Condiciones de Almacenamiento	37
4.1.3 Seguimiento Físicoquímico de las Muestras Almacenadas	38
4.1.4 Cálculo de la Cristalinidad Relativa.	41
4.2 CÁLCULO DE LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN DE LAS GRASAS (BLOOM)	56
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	59
6 BIBLIOGRAFÍA	61
ANEXOS.....	63

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura No.1 Geometría de la Analogía de Reflexión de Bragg	13
Figura No.2 Estructura Cristalina Polimorfica de Manteca de Cacao	17
Figura No.3 Polimorfismo de la Manteca de Cacao	18
Figura No.4 Influencia de Mezclado en Aparición de Formas Polimorficas	25
Figura No.5 Grado de Temple de Chocolate en Línea de Producción 1 (sub.-temperado)	34
Figura No.6 Grado de Temple de Chocolate en Línea de Producción 2 (Bien temperado)	34
Figura No.7 Grado de Temple de Chocolate en Línea de Producción 3 (sub.-temperado)	34
Figura No.8 Análisis de Difracción de Rayos X a Muestras de las Tres Líneas de Producción	35
Figura No.9 Microfotografía de una Muestra de Chocolate a 20 °C	36
Figura No.10 Microfotografía de una Muestra de Chocolate a 25 °C	36
Figura No.11 Microfotografía de una Muestra de Chocolate a 30 °C	38
Figura No.12 Variación del Color a las Tres Condiciones de Almacenamiento	40
Figura No.13 Variación del Índice de Iodo a las Tres Condiciones de Almacenamiento	41
Figura No.14 Análisis de Difracción de Rayos X para una Muestra de un Año de Almacenamiento con Presencia de Bloom	42

Figura No.15 Variación de la Cristalinidad Relativa a las Tres Condiciones de Almacenamiento	44
Figura No.16 Correlación entre Color e Índice de Yodo a T = 20°C	45
Figura No.17 Correlación entre Color e Índice de Yodo a T = 25°C	46
Figura No.18 Correlación entre Color e Índice de Yodo a T = 28°C	46
Figura No.19 Correlación entre Color y Cristalinidad Relativa a T = 20 °C	47
Figura No.20 Correlación entre Color y Cristalinidad Relativa a T = 28 °C	47
Figura No.21 Correlación entre Color y Cristalinidad Relativa a T = 25 °C	47
Figura No.22 Correlación entre Índice de Yodo y Cristalinidad Relativa a T = 20 °C	48
Figura No.23 Correlación entre Índice de Yodo y Cristalinidad Relativa a T = 25 °C	48
Figura No.24 Correlación entre Índice de Yodo y Cristalinidad Relativa a T = 28 °C	49
Figura No.25 Análisis de Difracción Durante el Periodo de Almacenamiento a T = 20 °C	49
Figura No.26 Análisis de Difracción Durante el Periodo de Almacenamiento a T = 25 °C	50
Figura No.27 Análisis de Difracción Durante el Periodo de Almacenamiento a T = 28 °C	51
Figura No.28 Acercamiento al Pico 24.29 -2? a T = 20°C	52

Figura No.29 Acercamiento al Pico 16.36 -2? a T = 20°C	52
Figura No.30 Acercamiento al Pico 19.36 -2? a T = 20°C	53
Figura No.31 Acercamiento al Pico 24.29 -2? a T = 25°C	53
Figura No.32 Acercamiento al Pico 16.36 -2? a T = 25°C	54
Figura No.33 Acercamiento al Pico 19.36 -2? a T = 25°C	54
Figura No.34 Acercamiento al Pico 24.29 -2? a T = 28°C	55
Figura No.35 Acercamiento al Pico 16.36 -2? a T = 28°C	55
Figura No.36 Acercamiento al Pico 19.36 -2? a T = 28°C	56
Figura No.37 Comportamiento de Arrhenius Debido al Efecto de la Temperatura	58

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla No.1 Clasificación de Formas Polimórficas. Los d-Espaciamientos en Amstrong	18
Tabla No.2 Especificaciones Fisicoquímicas y Microbiológicas de la Manteca de Cacao	19
Tabla No.3 Ecuaciones para Diferentes Pseudo Orden de Reacción	27
Tabla No. 4 Caracterización Inicial de Chocolate	29
Tabla No.5 Curvas de Enfriamiento	33
Tabla No.6 Intensidades de las Fases Cristalinas Presentes en Chocolate de las Tres Líneas de Producción	36
Tabla No.7 Variación del Color e Índice de Iodo a Temperatura de Almacenamiento de 20°C	38
Tabla No.8 Variación del Color e Índice de Iodo a Temperatura de Almacenamiento de 25°C	39
Tabla No.9 Variación del Color e Índice de Iodo a Temperatura de Almacenamiento de 28°C	39
Tabla No.10 Intensidades de los Máximos Seleccionados al Angulo XRD para Obtener la Cristalinidad Relativa a T = 20°C	42
Tabla No.11 Intensidades de los Máximos Seleccionados al Angulo XRD para Obtener la Cristalinidad Relativa a T = 25 °C	42
Tabla No.12 Intensidades de los Máximos Seleccionados al Angulo XRD para Obtener la Cristalinidad Relativa a T = 28 °C	43
Tabla No.13 Ecuaciones para Cristalinidad Relativa como Función del Tiempo para Diferentes Orden Aparente de Reacción	54

Tabla No.14 Constante Aparente de Reacción vs. Reciproco de la Temperatura Absoluta	54
Tabla No.15 Resumen del Comportamiento Arrhenius	55

ABSTRACT

The bloom of fatty, is since a problem that is presented frequently in the chocolate, its main component, the fat, it can crystallize in six arrangements different from molecules known as polymorphism.

The bloom in fats is a recrystalization process, and it is caused by bad process conditions (he/she appears after 24 hours of elaboration) or for faulty conditions during its storage (conditions of temperature above 20°C and bigger relative humidity to 60%).

For the present study, samples of bitter chocolate were stored to different conditions of temperature, being carried out the pursuit of the formation of the bloom by means of the technique of diffraction of rays X. With the obtained results the kinetics of this phenomenon was developed allowing to predict the behavior from the product to other temperatures during long periods of time. Parallely they were carried out chemical physical test (index of iodine and color). Whit the gotten data a deeper understanding was achieved on the mechanism of bloom formation in the chocolate, because it was found that phenomenon besides being influenced significantly by the storage temperature and for the interaction between time and temperature, it is accompanied by a phase transition. As for the color it was found that it increased (in relative units) with the time as he/she left presenting the formation of the bloom and with regard to the index of iodine it was found that the bloom formation is also presented due to the migration of fats.

RESUMEN

El bloom de grasas, es un problema que se presenta frecuentemente en el chocolate, ya que su principal componente, la grasa, puede cristalizar en seis arreglos diferentes de moléculas conocido como polimorfismo. El bloom en grasas es un proceso de recristalización, y es causado por malas condiciones de proceso (aparece después de 24 horas de su elaboración) o por condiciones deficientes durante el almacenamiento (condiciones de temperatura por encima de 20 °C y humedad relativa mayor a 60 %).

Para el presente estudio, muestras de chocolate amargo, se almacenaron a diferentes condiciones de temperatura, llevándose a cabo el seguimiento de la formación del bloom mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD). Con los resultados obtenidos se desarrolló la cinética de este fenómeno permitiendo predecir el comportamiento del producto a otras temperaturas durante largos periodos de tiempo. Paralelamente se llevaron a cabo pruebas químicas (índice de yodo) y sensoriales (evaluación del color). Con los datos conseguidos se logró una comprensión mas profunda sobre el mecanismo de formación de bloom en el chocolate, pues se encontró que este fenómeno además de ser influenciado significativamente por la temperatura de almacenamiento y por la interacción entre el tiempo y la temperatura, está acompañado de una transición de fase. En cuanto al color se encontró que aumentaba (en unidades relativas) con el tiempo a medida que se iba presentando la formación del bloom y con respecto al índice de yodo se encontró que la formación de bloom también se presenta debido a la migración de grasas.

INTRODUCCION

El bloom en grasas es un proceso de recristalización donde la estructura cristalina sufre procesos para minimizar la energía interna (polimorfismo). Es especialmente rápida a altas temperaturas y fluctuaciones de esta la empeoran. Por esta razón es un problema común en la industria. Se ve frecuentemente en el chocolate. El problema puede causar pérdidas muy significativas del producto.

El bloom de grasas puede ser causado por un número de diferentes procesos: Temperado impropio y fusión y reenfriamiento de chocolate temperado cuya aparición se da en materia de algunas horas; bloom gradual durante el almacenamiento (este depende de la temperatura de almacenamiento), donde el bloom puede aparecer en largos periodos de tiempo; abrasión durante el mercadeo puede formar el bloom en cuestión de semanas.

Mediante análisis de difracción de rayos X se estudia la formación de bloom en grasas y se cuantifica el comportamiento de la cristalinidad en el chocolate. También es posible evaluar el efecto de las diferentes temperaturas, durante el periodo de almacenamiento y la variación de parámetros fisicoquímicos como color e índice de yodo, ya que el análisis de estos parámetros en conjunto con la cinética generan una comprensión más profunda en el estudio de la formación del bloom y permite predecir el comportamiento del producto (desarrollo de la cinética) en diferentes condiciones de temperatura durante largos periodos de tiempo.

1 OBJETIVOS

1.1 General

Por análisis de difracción de rayos X, estudiar la aparición del bloom en grasas del chocolate, sometido a diferentes temperaturas de almacenamiento.

1.1.1 Específicos

Obtener los difractogramas, algunas características fisicoquímicas y atributos sensoriales a muestras de chocolate, durante el periodo de almacenamiento.

Analizar el ajuste de los datos por medio de correlaciones a los resultados obtenidos por los difractogramas y las características fisicoquímicas y/o sensoriales, evaluadas durante el periodo de almacenamiento.

Con los datos obtenidos por difractometría, obtener la cinética de la cristalización de las grasas (bloom), y mediante esto evaluar el efecto de la temperatura por medio de la relación de Arrhenius.

2 MARCO TEÒRICO

2.1 DESARROLLO DE LA DIFRACCION DE RAYOS X

Después del descubrimiento de los rayos X por W.C. Rontgen en 1895, tres importantes ramas de la ciencia se han desarrollado desde el uso de esta radiación:

Radiografía de Rayos X: Hace uso del hecho que la absorción relativa de rayos X por la materia, es una función del número atómico medio y la densidad de la materia a estudiar.

Cristalografía de Rayos X: De la cual la difracción de rayos X es un importante miembro que usa cristales simples o polvos.

Espectrometría de Rayos X: Una muestra (polvo o vidrio) es irradiada con rayos X intensos, excitando así la radiación característica de los elementos presentes en ella. La radiación característica se identifica separándola según su longitud de onda a través de cristales analizadores y detectores (1).

2.1.1 Difracción de Rayos X

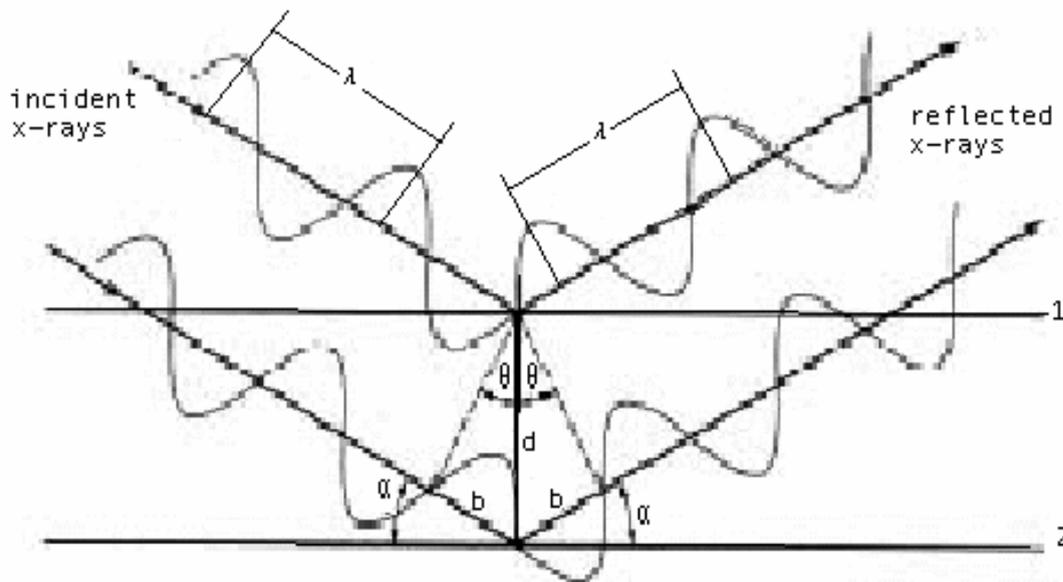
La difracción de rayos X (XRD), es una de las más importantes técnicas usada no solamente para la identificación de componentes por sus modelos de difracción, sino también, para observar propiedades del estado sólido de materiales incluyendo alimentos, drogas, plásticos, metales y cerámicas que pueden ser usados para caracterizar la cantidad y tipo de cristal del componente presente en el sistema (1).

Cuando un rayo X golpea un sólido cristalino, un modelo de difracción de rayos X es producido. La dirección de la luz esparcida y la intensidad de la difracción dependen de la situación del átomo dentro de la célula unidad. La misma sustancia cristalina siempre dará el mismo modelo. En una mezcla de sustancias cristalinas, cada cristal produce modelos independientes de los otros y la intensidad de la difracción es relacionada a la cantidad de cristal presente (1). Materiales amorfos también difractan Rayos X, pero no tienen modelos de difracción de Rayos X característico. La ley de Bragg (ec.1) describe como ocurre la difracción:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad \text{ec.1}$$

La figura 1 muestra la geometría de la ley de Bragg y un rayo X de longitud de onda (λ) chocando a un ángulo θ del plano, separado por distancia d . Los rayos X son reflejados (difractados) a el mismo ángulo θ con estos planos, la figura ilustra el caso donde $n=1$, el cual es referido como la reflexión de primer orden desde el plano dado. La ley de Bragg indica que cada único espaciamento- d difracta diferentes longitudes de onda a su único y propio ángulo de difracción (1).

Figura No.1 Geometría de la Analogía de Reflexión de Bragg



Los rayos X difractados pueden ser detectados usando película fotográfica o un difractómetro (2).

2.2 EL CHOCOLATE

2.2.1 Historia de la Producción de Cacao en el Mundo

El cacao es una planta nativa de América Tropical. El nombre botánico del cacao es THEOBROMA CACAO y pertenece a la familia de las esterculiáceas. Después de que los españoles se acostumbraron al consumo del cacao, la demanda creció y se vieron

obligados a expandir el área de siembra, por lo que lo llevaron primero a Trinidad (1525). Luego su cultivo se extendió por todo el trópico americano y pasó al Asia, Oceanía y finalmente al continente africano (3).

Hasta 1920 Colombia fue exportadora de cacao en grano. De allí en adelante el país se convirtió en importador para abastecer sus crecientes necesidades. Los departamentos donde se produce cacao en Colombia son: Santander, Meta, Tolima, Caldas, Cundinamarca y Nariño (3). Una vez el cacao se recoge, empieza el delicado proceso de fermentación donde las características de sabor, color y olor son cuidadosamente desarrolladas. La fermentación es un proceso químico en el que se desarrollan, mediante reacciones enzimáticas, los precursores de sabor y olor característicos del cacao. Luego se procede a su almacenaje donde se garantice la conservación de sus propiedades, para luego continuar con el proceso de transformación (3).

2.2.2 Proceso de Producción Licor de Cacao.

Limpieza, tosti3n, descascarillado, molienda y atemperado.

Limpieza: Mediante este proceso se eliminan materiales extraños al cacao.

Tosti3n: Proceso mediante el cual se da punto final al desarrollo de sabor, color y aroma del cacao, a partir de los precursores desarrollados en la fermentaci3n (amino3cidos y otros subproductos). La almendra de cacao (parte interna del grano de cacao) tostada, posee todas las caracter3sticas de un chocolate.

Descascarillado: Proceso f3sico donde se separa la c3scara de la almendra.

Molienda: En este proceso la almendra de cacao se reduce a un tama3o de part3cula de 25 micras, rompiendo la pared celular de la almendra para liberar la manteca de cacao, dando lugar a un fluido viscoso conocido como licor de cacao (3).

Atemperado: Esta fase tiene como finalidad dar al chocolate de mesa y a las golosinas de chocolate, la estabilidad f3sica, y en particular la resistencia al calor y a la rotura; contribuye a impedir la formaci3n de "escarcha de grasa" o bloom, y le da la capacidad de adquirir un brillo sedoso, luego de moldeado. El proceso consiste en formar cristales estables que garanticen en el tiempo, la conservaci3n de las caracter3sticas de un producto de chocolate bien elaborado. Los pasos que se cumplen son tres: fusi3n completa, enfriamiento, recalentamiento y enfriamiento final (4).

2.2.3 Usos del Licor de Cacao

El licor de cacao se utiliza para diferentes fines a saber:

Como producto terminado: En la presentación del chocolate amargo.

Como producto para fines industriales: En la presentación de licor de cacao refinado.

Como productos semielaborados: Para la obtención de manteca de cacao y cocoa (cacao en polvo desengrasado); para la elaboración de chocolatinas y coberturas de chocolate como materia prima.

Es así como a partir del licor de cacao, se originan los procesos de producción de todos y cada uno de los productos de chocolates (3).

2.3 MANTECA DE CACAO

2.3.1 Proceso de Obtención

La Manteca de Cacao es el residuo líquido que sale de la prensa, cuando el licor de cacao se somete al proceso de filtración. Luego, la Manteca de cacao se centrifuga, atempera o cristaliza y por último, se moldea y empaca (3).

2.3.2 Cristalización

Es el proceso por el cual núcleos de cristal son formados y crecen basados en una fuerza directriz termodinámica. Durante la cristalización una situación de no equilibrio se desarrolla controlando las condiciones del proceso que llevan a la formación del cristal. La cristalización continúa hasta que el sistema alcanza el equilibrio que puede ser definido por una concentración de solubilidad en el sistema de la solución o por el punto de fusión en el sistema fundido (5).

2.3.3 Cristalización de los Sistemas Grasos Empleados en la Elaboración del Chocolate

El chocolate consiste en una fase grasa (28 a 36%) con azúcar, sólidos del cacao y en el caso del chocolate con leche, sólidos de leche, mezclados con ella.

La grasa es el componente que mantiene al sistema como un todo y son las propiedades de la misma, modificadas en alguna medida por las propiedades de la fase sólida, las que determinan el comportamiento tecnológico, las propiedades físicas y reológicas (viscosidad y fluidez) del producto final.

Por tradición la manteca de cacao es la grasa constituyente de los productos de chocolate dado sus características de fusión y solidificación.

No todas las mantecas de cacao dan los mismos resultados en el producto final, pues algunas de sus propiedades físicas fundamentales como son el comportamiento en la cristalización y la dureza, dependen de varios factores entre los que prevalece el origen geográfico y la naturaleza y contenido de los ácidos grasos y triglicéridos que la componen.

Las características fisicoquímicas de la manteca de cacao determinan las características de cristalización de la misma, y de estas a su vez dependen el brillo, la dureza, el "snap" o sonido al partir, la fusión en la boca, la resistencia térmica del producto, la suavidad y su comportamiento en el almacenamiento en los productos de chocolate.

Las grasas naturales, como la manteca de cacao, son lípidos constituidos de triglicéridos con concentraciones menores de mono y diglicéridos, lípidos polares, esteroides, ácidos grasos libres y algunas vitaminas liposolubles.

La manteca de cacao es una grasa relativamente simple. Más del 95 % (porcentaje en masa) de ella está constituida por triglicéridos, sobresaliendo tres ácidos grasos en la composición de los mismos: los ácidos saturados palmítico (hexadecanoico, C 16:0) y esteárico (octadecanoico, C 18:0), y el monoinsaturado oleico (cis-9-octadecenoico, C 18:1), observándose un hecho singular, la distribución posicional de estos ácidos en la manteca de cacao exhibe una característica distintiva: prácticamente todo el ácido oleico se encuentra esterificado en la posición intermedia del triglicérido con los otros dos ácidos saturados en las posiciones extremas. De este modo tres triacilglicéridos simétricos y semejantes entre sí forman más del 80 % de la manteca de cacao: 2-oleodipalmitina (POP), 2-oleodiestearina (SOS) y 2-oleopalmitoestearina (POS).

La posición de cada ácido graso en la molécula de glicerol está determinada por el proceso de síntesis que ocurre en el cotiledón de grano durante la maduración y su concentración puede variar dependiendo del origen genético y las condiciones ambientales.

Los ácidos grasos y así mismo la composición triglicérido, juega un papel determinante en las características de cristalización y fusión de la manteca de cacao.

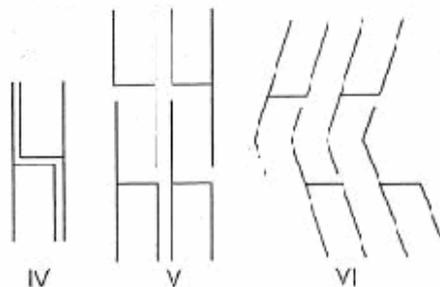
En la elaboración del chocolate las características de dureza de la grasa son determinantes. La dureza de la manteca de cacao está directamente relacionada con su composición triglicérida, la forma polimórfica en que cristaliza, el tamaño de los cristales y la temperatura a que se encuentra.

La presencia de altos contenidos de diglicéridos afecta de manera considerable la dureza de la manteca de cacao. Un contenido ideal de diglicéridos es de no mayor de 2% del total de grasa. De igual forma el contenido de triglicéridos dioleico diinsaturado (POO, SOO), muestra una relación inversa con la dureza de la manteca de cacao.

La característica distintiva que tiene la manteca de cacao en su composición triglicérida hace que tenga un comportamiento térmico y estructural similar a la de un componente puro. Este comportamiento, no obstante, no es simple ya que la mayoría de los triglicéridos que la componen muestran un polimorfismo complejo; lo cual significa que cualquier especie puede solidificar en varias formas cristalinas (ver figura 2) cada una teniendo propiedades físicas independientes como punto de fusión y morfología.

Figura No.2 Estructura Cristalina Polimórfica de Manteca de Cacao

Figure : Polymorphic Crystal Structures Found in Cocoa Butter



La literatura describe, con bastante consenso, el polimorfismo de la manteca de cacao en términos de seis formas polimórficas diferentes, aunque la existencia de algunas de estas seis formas ha sido discutida.

Figura No.3 Polimorfismo de la Manteca de Cacao



La estabilidad y punto de fusión de las formas polimórficas (Figura 3) se incrementa con la transición de la forma I a la VI. Los estudios hasta hoy han demostrado que estas transformaciones ocurren en el estado líquido, excepto la transformación de la forma V a la VI, la que ocurre en estado sólido. La base de identificación de polimorfos es su temperatura de fusión o su estructura cristalina por rayos X. En la tabla 1 (18) se pueden ver los espaciados característicos para las formas cristalinas que normalmente se emplean (mediante la técnica de rayos X), aunque también pueden utilizarse otros espacios, incluso algo mayores.

Tabla No.1 Clasificación de Formas Polimórficas Los d-Espaciamientos en Amstrong.

FORMAS CRISTALINAS DE LA MANTECA DE CACAO					
I	II	III	IV	V	VI
				3.65 (ms) 3.73 (ms)	3.67 (s)
		3.87 (w)	3.75 (m) 3.88 (w)	3.87 (m) 3.98 (ms)	3.84 (m) 4.01 (w)
4.17 (s)	4.20 (vs)	4.20 (vs)	4.13 (s) 4.32 (s)	4.22 (vw)	4.21 (vw)
				4.58 (vs) 5.13 (vw)	4.53 (vs) 5.09(vw)
				5.38 (m)	5.37 (m)

Vs = muy fuerte; s = fuerte; ms = medianamente fuerte; m = mediano; w = débil;

Vw = muy débil.

Fuente: Beckett, S.T. (1988). Fabricación y utilización industrial del chocolate.

Esta propiedad de la Manteca de Cacao (polimorfismo) exige un manejo cuidadoso del proceso de atemperado, para evitar que las formas cristalinas poco estables, con bajo punto de fusión, propicien la formación de manchas blancas de grasa en la superficie del producto, fenómeno conocido como "Bloom". Debido al polimorfismo que presenta la manteca de cacao se hace obligatorio un proceso de atemperamiento. Dicho proceso es requisito indispensable para elaborar productos de chocolate de alta calidad, pues de ello depende sus características de cristalización y por tanto sus propiedades físicas y texturales y su comportamiento durante el almacenamiento.

Los factores que afectan la cristalización de la manteca de cacao son: tiempo, velocidad de enfriamiento y nivel de agitación (6).

A continuación, en tabla 2 se presentan algunas especificaciones fisicoquímicas y microbiológicas de la manteca de cacao a nivel industrial (3).

Tabla No.2 Especificaciones Fisicoquímicas y Microbiológicas de la Manteca de Cacao.

Especificaciones fisicoquímicas y microbiológicas de la Manteca de Cacao	
Parámetro	Especificación
Humedad %	0.4 - 0.6
Acidez %	0.8 - 1.0
Índice de Yodo	32 - 41
Índice de Saponificación	188 - 200
Índice de Refracción a 40°C	1.4530 - 1.4578
Densidad a 25°C g/cm ³	0.9450 - 0.9760
Punto de Fusión °C	32 - 35
Punto de Solidificación °C	29 - 33
Mohos y Levaduras u.f.c./g	50 máx. - 50 máx.
Coliformes totales u.f.c./g	- 3
Color	blanco amarillento
Olor	notable a cacao

Fuente: www.chocolates.com

2.4 BLOOM EN CHOCOLATE

Bloom se refiere a varios procesos de cambio en diferentes alimentos. Uno de estos es el bloom de grasas que puede aparecer en el chocolate. Esto ocurre cuando el chocolate es almacenado a altas temperaturas (sobre 27 °C) o experimenta amplias

fluctuaciones de temperatura, causando que la manteca de cacao cristalice sobre la superficie como rayas grises. El bloom de azúcar ocurre debido a la humedad o humedad extremadamente alta causando que el azúcar disuelva fuera de el chocolate. El bloom de azúcar tiene una textura arenosa (7).

2.4.1 Formación del Bloom

El bloom en grasas es un problema común en la industria de la confitería. Incluso si durante el proceso de fabricación es conducido correcta y eficientemente, pobres condiciones en el manejo y almacenamiento pueden causar la aparición del bloom en grasas. Este defecto inicia con un empañamiento en la superficie del chocolate y eventualmente progresa al punto donde la superficie toma una apariencia nublada blanquecina gris. El bloom en grasas es un proceso de recristalización donde la estructura cristalina sufre procesos para minimizar la energía interna (polimorfismo). Es especialmente rápida a altas temperaturas y fluctuaciones de esta la empeoran.

Un chocolate con presencia de bloom es perfectamente seguro de consumir, pero produce cambios físicos que alteran la textura y el sabor (5).

2.4.2 Migración de Grasa Líquida

En una grasa cristalizada, el componente graso líquido esta disperso en, y, alrededor de los grupos de cristal sólido. La movilidad de este líquido a alguna velocidad dependerá de la estructura tridimensional de la red de cristal sólido. A una temperatura dada, el componente líquido tendrá una composición determinada. Como la temperatura aumenta, la cantidad de grasa líquida incrementará al igual que su composición. En un sistema de matriz simple, la consecuencia de este cambio puede ser nula. Alternativamente, puede activar ciertos triglicéridos a separar o fraccionar desde el volumen principal de la grasa. Esto llevará con el tiempo al crecimiento de cristales más grandes que pueden estar en la forma β (8).

2.4.3 Tipos de Bloom

El bloom de grasas puede ser causado por un número de diferentes procesos, estos incluyen:

- Temperado incorrecto: Cuando el chocolate no es temperado correctamente, la forma cristalina errónea es producida. Como esta estructura cristalina se

transforma a un estado más estable, cristales aparecen en la superficie como bloom.

- Fusión y enfriamiento del chocolate temperado: Si el chocolate temperado es calentado sobre el punto de fusión de la manteca de cacao y es vuelto a enfriar a temperatura ambiente, ocurre cristalización incontrolada.
- Bloom gradual durante el almacenamiento: La aparición y naturaleza de este tipo de bloom depende en la temperatura de almacenamiento y la magnitud de las fluctuaciones de temperatura.
- Abrasión y manejo durante la comercialización: Si la superficie de un chocolate bien temperado es rascada de alguna manera, las imperfecciones superficiales crean sitios de recristalización de la manteca de cacao.
- Migración de grasas: En algunos productos, especialmente aquellos que contienen aceites vegetales líquidos, la grasa líquida eventualmente migrará dentro del chocolate y suavizará la manteca de cacao. Este ablandamiento lleva a la formación del bloom (5)

2.4.4 Ataque del Bloom

Chocolate bien temperado contiene muchos cristales de grasa pequeños en el polimorfo estable βV . Durante las etapas iniciales de la formación del bloom, cristales pequeños en forma de agujas aparecen en los límites externos de la superficie (huecos y fisuras). Después de un mes a condiciones que promueven el bloom, el chocolate contiene más de estas agujas sobresaliendo desde la superficie; luego de largos periodos de tiempo, el bloom aparece como una neblina blancuzca sobre la superficie del chocolate (5).

Las agujas de cristal debido al bloom están en el polimorfo βVI y tienen aproximadamente la misma composición que la manteca de cacao en el chocolate. Sin embargo algunos argumentan que estos cristales tienen un contenido ligeramente más alto de componentes con punto de fusión más alto (ácidos grasos más saturados) con un valor de yodo más bajo (5).

La velocidad de formación del bloom es dependiente de la temperatura. La blancura de un chocolate incrementa gradualmente durante la formación del bloom, pues algunos investigadores han mostrado que la blancura asociada con la formación del bloom incrementa casi linealmente con el tiempo de almacenamiento bajo condiciones cíclicas de temperatura (5).

2.4.5 Mecanismo de Formación del Bloom

Varios mecanismos han sido postulados para exponer la formación del bloom en el chocolate durante el periodo de almacenamiento. Probablemente el mecanismo más citado para exponer este tipo de bloom en chocolates es la transición polimorfa desde βV a βVI . Rao y Hartel (1998) hace referencia a un estudio realizado por Cebula y Ziegleder que muestra claramente mediante análisis de rayos-X que la aparición de bloom en el chocolate está acompañado por la presencia de una forma polimorfa diferente (βVI), comparada en el caso de chocolate sin escarcha de grasa βV (5).

En recientes estudios se ha sugerido que la conformación del componente ácido oleico de los triglicéridos monoinsaturados en manteca de cacao es responsable por esta transición polimórfica (5). Otros investigadores han sugerido que la transición polimorfa misma no es responsable de la formación del bloom. Estos investigadores favorecen la teoría de separación de fases, donde los triglicéridos en la manteca de cacao se separan basados en la estabilidad de la celosía cristalina. Como los componentes con puntos de fusión ligeramente más bajos se separan desde la estructura cristalina, migran a la superficie y recrystalizan para dar el bloom (5).

En Rao y Hartel (1998) hace referencia a un estudio realizado por Neville el cual muestra que los cristales en el bloom, por tener punto de fusión más alto que la manteca de cacao original, tienen un valor γ más bajo. El bajo valor de γ es consistente con el componente de más alto punto de fusión y que es más alto en ácidos grasos saturados (5).

Recientes estudios referenciados en Rao y Hartel (1998) por Bricknell, documentan que la transformación desde la βV a βVI en chocolates no es suficiente para causar formación del bloom. También encontró que una correcta estructura superficial es requerida (5).

En resumen, varios pasos en la formación de Bloom son requeridos: Primero grasa líquida debe migrar a la superficie, donde algunas grasas de punto de fusión más alto se disuelven y luego recrystalizan con fluctuación en la temperatura. Por último una adecuada superficie es requerida para permitir el crecimiento de cristales en forma de aguja para aparecer como bloom (5).

2.4.6 Inhibición del Bloom

Indiscutiblemente la mejor manera para prevenir o inhibir el bloom, es un procesado correcto durante el atemperamiento. Un correcto enfriamiento después de temperado es también muy importante.

Una vez el chocolate ha sido fabricado, es importante mantener condiciones adecuadas de almacenamiento. Una temperatura baja y constante es deseable ya que minimiza la velocidad de formación del bloom. Calentamiento y fluctuaciones en la temperatura deben ser evitados.

Muchos aditivos han sido estudiados y algunos mostraron reducir la velocidad de formación del bloom. De los inhibidores de bloom conocidos, la grasa de leche es la única que puede ser agregada legalmente al chocolate. Chocolates con 2% de grasa de leche anhidro (AMF) son más resistentes al bloom, sin embargo, fracciones de grasa de leche de alto punto de fusión proveen superior inhibición al bloom (9). Emulsificadores también influyen en la cristalización de grasas impidiendo la transición polimorfa e impidiendo la formación del bloom (5). En algunos países, otros ingredientes grasos pueden ser agregados para modificar la resistencia del chocolate al bloom. Se ha sugerido el uso de triglicéridos de alto punto de fusión, hechos de behenic-oleic-behenic (BOB) para inhibir el bloom causado por la fusión del chocolate (5).

El mecanismo para la inhibición del bloom de estos componentes es generalmente creído, que es la inhibición de la transición polimorfa desde βV a βVI . También se ha sugerido que el mecanismo por el cual la grasa de leche inhibe el bloom en el chocolate, está relacionado con la solubilidad de los glicéridos de la manteca de cacao líquida en la fase líquida de la grasa de leche. Con tal de que esta transformación no tome lugar, ha sido pensado que el bloom no ocurrirá. Sin embargo se ha sugerido, que el bloom no aparecerá bajo ciertas circunstancias a pesar de que la transición polimorfa tome lugar. Es más probable que el mecanismo de inhibición del bloom, está relacionado con la velocidad de migración de la grasa y su subsiguiente recristalización en la presencia de aditivos (5).

El chocolate y coberturas, son productos alimenticios complejos, que deben ser procesados correctamente para asegurar la estructura propia. La importancia primaria en el proceso de chocolate, son las condiciones que controlan la cristalización de la manteca de cacao, ya que de esto depende la alta calidad y la resistencia a cambios durante el almacenamiento (5). El bloom de grasas es la razón primaria para pérdidas de calidad en el chocolate; y aunque la comprensión de este fenómeno es limitada, este estudio evalúa, la influencia de la temperatura durante el almacenamiento del chocolate, para observar la aparición de cristales de grasas en su superficie.

2.5 ANTECEDENTES DE LA DIFRACCION DE RAYOS X PARA ESTUDIOS EN EL CHOCOLATE

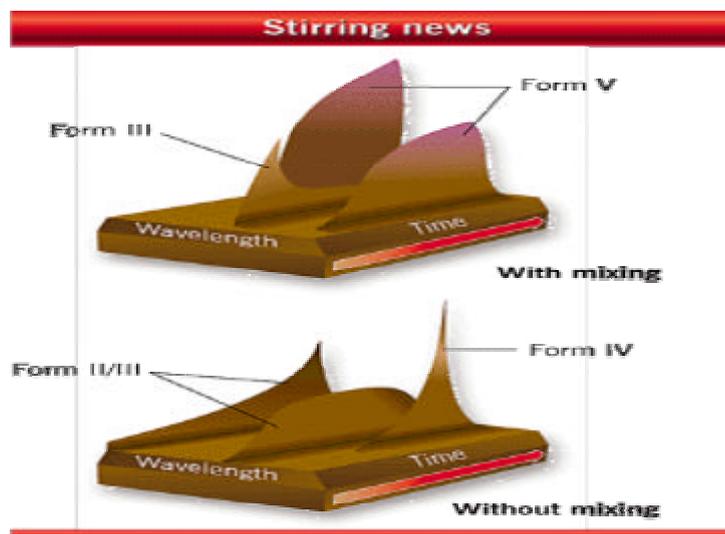
Difracción de polvos de rayos X es idealmente ajustada para la caracterización e identificación de la magnitud de fases policristalinas en sistemas mezclados amorfo-cristalino, como por ejemplo una galleta. En aplicaciones de alimentos, XRD ha sido usado para examinar el efecto de procesamiento y almacenamiento en trigo tal como almidón tipo cristal, gelatinización de almidones, retrogradación de almidones, así como para estudiar complejos lípido-amilosos, cristalización de grasas y cristalización de azúcares.

La técnica de polvos XRD, permite la identificación de matrices cristalinas uniformes pequeñas en matrices complejas, puesto que los resultados son independientes de presencia de fases amorfas o líquidas. Por esta razón ha sido usada para estudiar el enranciamiento de algunos sistemas conteniendo geles de almidón. Hasta ahora, pocos estudios, usando análisis XRD para determinar la fracción de material cristalizado, ha sido utilizado y poca información esta disponible acerca de las relaciones entre los cambios estructurales detectados por XRD y propiedades reológicas (2).

Con respecto al chocolate, los procesos de manufactura y tratamiento durante el almacenamiento, han despertado un gran interés por mantener las características adecuadas en cuanto al sabor y presentación del producto durante su vida de anaquel. Entre los estudios realizados a este producto, se presentan a continuación los resultados encontrados, mediante la técnica de XRD:

Investigadores para la Universidad de Heriot-Watt en Edimburgo, trabajaron sobre las condiciones que permiten al polimorfo βV dominar y como detener la transición a otras formas. Estos investigadores construyeron una celda para imitar el proceso de temperado en una fábrica de chocolates. Ellos bombearon manteca de cacao líquida calentada a 50 °C a la celda. El líquido fue enfriado a una velocidad de 7 °C por minuto hasta alcanzar 22 °C, y esta temperatura fue mantenida. Los investigadores irradiaron con rayos X, la manteca de cacao enfriada, y midieron los modelos de difracción producidos. Las diferentes formas cristalinas difractando rayos X en modelos distintivos, mostró al equipo de trabajo la temperatura precisa a la cual las diferentes formas aparecían y desaparecían. La temperatura en la celda con la manteca de cacao fue aumentada y disminuida, además mezclada a diferentes velocidades de agitación. Con esto se descubrió la importancia de la agitación. Sin mezcla, la forma V no aparecía y predominaban las formas cristalinas menos palatables (ver figura 4)

Figura No.4 Influencia de Mezclado en Aparición de Formas Polimorfitas.



Se encontró también que pequeñas diferencias en temperatura, pueden crear grandes diferencias en el sabor del chocolate. Las impalatables formas II y III aparecen entre temperaturas de 22.3 – 23.55 °C, pero la forma V, hace su aparición a temperaturas ligeramente más altas de 23.86 °C (10).

Hen schenk, Atjen van Langevelde, Kees Van Malssen y René Peschar, del laboratorio de cristalografía de la Universidad de Ámsterdam interesados en los diferentes polimorfos en que cristaliza la manteca de cacao, realizaron un estudio de su comportamiento de cristalización, por medio de difracción de rayos X (XRD). Con XRD los polimorfos fueron identificados notablemente (11).

Otro proyecto realizado, cuyo objetivo era estudiar el efecto de mezclado en la cristalización de la manteca de cacao, la cual es el principal ingrediente graso del chocolate. Entre las técnicas utilizadas para el seguimiento de la cristalización, está el sistema de difracción de Rayos X, con lo que se pudo determinar la estructura cristalina inducida por la agitación y la orientación presente en el material. Estos resultados mostraron que la agitación aplicada a la manteca de cacao durante el proceso de cristalización induce a la grasa a cristalizar en tres formas antes de transformar rápidamente en la forma V (12).

La técnica de difracción de rayos X, ha sido usada para confirmar un caso severo de bloom en la forma VI presentado en chocolate. Una barra de chocolate, rellena con

crema fue expuesta a ciclos de temperatura entre 18 y 28 °C sobre un periodo de ocho semanas. El chocolate se desestabilizó completamente y la superficie fue cubierta de cristales. Particularmente la estructura se transformo al polimorfo β VI (8).

Para el buen control del polimorfismo de la manteca de cacao, y debido a que esto determina en gran magnitud la calidad de producto del chocolate, se tomo una muestra de composición media para pruebas en tr-XRD (time resolved XRD) y medidas estándar de XRD. Muestras son enfriadas en dos minutos a temperatura de solidificación T_p , a la cual los cambios polimorfos han sido seguidos con tr-XRD, y quedaron registradas las fases sólidas en un modelo completo. Entre los resultados obtenidos el comportamiento de solidificación depende fuertemente de la temperatura de solidificación. A T_p menor de 20 °C, la solidificación tomo lugar en unos pocos minutos, incluso en pocos segundos, produciendo una transición de gama a alfa. A T_p entre 20-27 °C, la solidificación lentamente cae a horas y días, resultando en una fase beta prima. A T_p por encima de 27 °C, no hay señales de solidificación en 10 días. Transiciones de fase del estado sólido toman lugar a temperatura sobre -10 °C. Con este estudio se confirmó que todas las fases, excepto beta, pueden cristalizar directamente desde la fusión, pero también que fases pueden ser formadas mucho más rápido, por medio de transformaciones desde polimorfos menos estables (13).

2.6 PRINCIPIOS PARA MODELAR UNA VELOCIDAD DE CAMBIO

La aplicación de los principios cinéticos químicos a la velocidad de cambio de una propiedad en un alimento, puede ser expresada en general como una función de la composición y de factores ambientales:

$$r_Q = f(C_i, E_j) \quad \text{ec. 2}$$

Donde C_i , son los factores de composición, tal como concentración de componentes reactivos, catalizador inorgánico, enzimas, inhibidores de reacción, pH, actividad de agua, así como población microbiana, y E_j factores ambientales como temperatura, humedad relativa, presión total y presión parcial de diferentes gases, luz y tensiones mecánicas (2).

Debido a la complejidad de sistemas alimenticios, la variación en un estado físico y/o la pérdida de calidad, está representada en la práctica por disminución de factores de calidad deseable A (nutrientes, sabores característicos) o la formación de factores indeseados B (decoloración, escarchado de grasas o bloom) (2).

La velocidad de variación de A o B, $r_{A,B}$, son dadas por las siguientes ecuaciones:

$$r_A = \frac{-d[A]}{dt} = k [A]^n \quad \text{ec. 3}$$

$$r_A = \frac{d[B]}{dt} = k' [A]^{n'} \quad \text{ec.4}$$

Los factores de variación A o B pueden ser medidas físicas, químicas, microbiológicas o parámetros sensoriales; k y k' son constantes de velocidad aparente y n y n' el pseudo orden de reacción.

Los ordenes de reacción aparente y constantes son determinadas ajustando los datos medidos de [A] o [B] con el tiempo.

La forma de estas funciones para diferentes órdenes de reacción es mostrada en la siguiente tabla No 3:

Tabla No.3 Ecuaciones para Diferentes Pseudo Orden de Reacción

Table Equations for Quality Parameters as Functions of Time for Different Apparent Reaction Order.

Reaction order n	Equation for A	Equation for B
0	$A_0 - A = kt$	$B - B_0 = kt$
1	$\ln(A_0/A) = kt$	$\ln(B/B_0) = kt$
$n \neq 1$	$1/A^{n-1} - 1/A_0^{n-1} = (n-1)kt$	$1/B_0^{n-1} - 1/B^{n-1} = (n-1)kt$

Fuente: www.fsci.umn.edu/Ted_labuza

Para determinar el orden aparente de reacción, se asumen diferentes valores de n (0, 1, ..., n) y se ensaya una grafica o un ajuste de mínimos cuadrados a las ecuaciones correspondientes (dadas en la tabla anterior) de los datos experimentales. El coeficiente de determinación R^2 de la regresión lineal es en la mayoría de los casos el criterio más común (2).

Un modelo cinético para variación (en este caso velocidad de cristalización de las grasas o bloom) de calidad, no solamente es particular al sistema alimenticio estudiado, también incluye condiciones ambientales como temperatura, humedad relativa, luz y presión total entre otras (2).

2.7 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA VELOCIDAD DE FORMACION DEL BLOOM EN EL CHOCOLOATE. UN FACTOR DE DISTRIBUCION

La importancia de la temperatura en la velocidad de reacción, ha sido reconocida desde hace tiempo. Generalmente, la velocidad de reacción (velocidad de cristalización de las grasas en el chocolate) incrementa con el incremento de la temperatura. El modelo más ampliamente usado es la relación de Arrhenius, derivada de leyes termodinámicas así como de principios de mecánica estadística. Las velocidades en la variación de la calidad de un alimento, descritos por los modelos cinéticos, también ha mostrado seguir un comportamiento Arrhenius con la temperatura. Para sistemas de orden n, la constante de velocidad es una función de la temperatura dada por la ecuación:

$$k = k_A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad \text{ec. 5}$$

Donde k_A , es la constante de la ecuación de Arrhenius y E_A , la energía de activación que el factor A, necesita vencer para producir la variación en la propiedad del producto. En términos prácticos significa que si valores de k, son disponibles a diferentes temperaturas y $\ln k$ es graficado frente al recíproco de la temperatura absoluta, $1/T$, una línea recta es obtenida con una pendiente de $-E_A/R$ ($R= 1.987$ cal/mol, constante universal de los gases). Usualmente la velocidad de reacción es determinada a tres o mas temperaturas y la gráfica de k vs. $1/T$ es hecha en papel semilog (2).

3 METODOLOGÍA

3.1 LUGAR DE TRABAJO

Ubicación: El trabajo se llevo a cabo en la ciudad de Manizales en los Laboratorios de la Universidad Nacional (Laboratorio de Física del Plasma y Laboratorio de Alimentos II) y Casa Luker (Laboratorio de Control de Calidad).

3.2 MATERIALES

Materia Prima: Chocolate de mesa sin azúcar (MARCA LUKER), con las siguientes características (17):

Tabla No. 4 Características del Chocolate

PARAMETRO	VALOR
HUMEDAD (%)	0.062
A_w	0.168
CONTENIDO DE GRASA (%)	52.98
CENIZAS TOTALES (%)	3.684
BRILLO	BRILLANTE

Fuente: Chica, B. Osorio, S.2003.

3.3 EQUIPOS

Estufas incubadoras Binder

Balanza de precisión Kern 770

Equipo de difracción de rayos X (XRD) BRUKER D8 ADVANCED

Microscopio electrónico de barrido a presión ambiental (ESEM) XL30 TMP

Colorímetro digital QuantiK IR-800

Temperímetro SOLLICH CAFU

3.4 METODOS DE ANALISIS

Índice de yodo: Método de Hanus. Norma 574. Icontec (16).

Color: Este fue medido en un colorímetro digital QuantiK IR-800, el cual posee una fuente de emisión de radiación infrarroja que incide directamente sobre la superficie de la muestra de chocolate, donde se absorbe cierta cantidad y la radiación reflejada es cuantificada por el instrumento, en una escala relativa, definida por elementos de referencia. El equipo cuenta con dos elementos de referencia con los cuales se calibra el aparato después de cada lectura; el rango de valores esta entre 9 y 550; un valor alto significa una muestra muy blanca y un valor bajo es una muestra muy oscura; la información se lee directamente en el equipo.

Análisis de difracción de rayos X: Se utilizó un equipo de difracción de rayos X (XRD) BRUKER D8 ADVANCED. Muestras de chocolate de una altura de 2 mm. y un diámetro de 15 mm. son colocadas en el sujetador XRD, para la posterior obtención de los modelos. Las distancias entre los planos del cristal son calculadas por el ángulo de difracción obtenido por el modelo XRD, de acuerdo a la ley de Bragg's:

$$n * \lambda = 2 * d * \sin \theta \quad \text{ec.6}$$

La cristalinidad relativa se calculó siguiendo la metodología descrita por Ted Labuza (2) a partir de datos de difracción de rayos X, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$RC = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta H_{i \text{ sample}}}{\Delta H_{i \text{ standard}}} \quad \text{ec.7}$$

Donde n, es el número de picos seleccionados; ΔH_i , es la intensidad de cada pico seleccionado a el ángulo 2θ , y $\Delta H_{\text{estándar}}$ es la intensidad del mismo pico a el ángulo 2θ pero en la muestra estándar.

3.5 SELECCIÓN DE LA MUESTRA

Se tomaron muestras de la producción de CASA LUKER del 16 de junio del 2003 a las 9:20 am. En esta fecha la empresa contaba con tres líneas de producción de chocolate. La selección fue hecha en cada una de las tres líneas, tomando como referencia el

análisis arrojado por el temperómetro para garantizar un chocolate obtenido bajo condiciones de temperado aceptable en la planta de producción. Esto con el fin de asegurar que el estudio de formación de Bloom estaría afectado solamente por la temperatura de almacenamiento. Además, las muestras seleccionadas se sometieron a observación durante las 24 horas posteriores a la producción comprobando de manera satisfactoria que el chocolate sometido a análisis no presentaba aparición de bloom por el efecto del proceso de atemperamiento.

3.6 SELECCIÓN DE LAS TEMPERATURAS DE ALMACENAMIENTO

Las muestras seleccionadas se sometieron a análisis en el microscopio electrónico de barrido a presión ambiental (ESEM), para fotografiar la microestructura del chocolate durante el calentamiento desde 20 °C a 30 °C a una velocidad de 1 °C/min. y observar el inicio de fusión de la muestra para la selección de las condiciones de almacenamiento entre la temperatura ambiente y una temperatura inferior a la cual la muestra comenzaba a fundir.

3.7 ALMACENAMIENTO

Las muestras se almacenaron bajo las siguientes condiciones:

Condición de almacenamiento 1: 20 °C de temperatura y 85% de humedad relativa

Condición de almacenamiento 2: 25 °C de temperatura y 85% de humedad relativa

Condición de almacenamiento 3: 28 °C de temperatura y 85% de humedad relativa

Luego se procedió a una caracterización inicial en donde se determinaron los parámetros iniciales en las muestras que fueron almacenadas a las temperaturas de trabajo: análisis de difracción de rayos X, índice de yodo y color. Los análisis de difracción de rayos X, color e índice de yodo se realizaron cada semana durante los dos primeros meses, en el tercer mes, se realizaron dos pruebas con intervalos de 15 días. El tiempo total de almacenamiento de las muestras a las temperaturas de trabajo fue de tres meses.

3.8 DISEÑO EXPERIMENTAL

Experimentos factoriales

Para el estudio de formación del bloom en el chocolate, se realizó un diseño experimental con un modelo de efectos fijos para dos factores o variables. Se trabajaron tres temperaturas y nueve análisis durante tres meses de almacenamiento, dando como resultado 27 tratamientos diferentes o sea el mínimo de interacciones posibles entre los diferentes valores de las variables independientes.

Un experimento factorial de dos factores, a y b, involucra pruebas experimentales, en un diseño completamente aleatorizado.

a: Temperaturas de almacenamiento

b: Tiempo de almacenamiento

Las variables dependientes: % de cristalinidad, índice de yodo y color, se midieron cada semana durante los tres meses de almacenamiento.

Para el análisis de los datos fue utilizado el paquete estadístico statgraphics 4.0.

3.9 CÁLCULO DE LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN DE LA GRASA (FORMACION DE BLOOM)

Por medio de los difractogramas obtenidos de las muestras almacenadas para cada temperatura, se hizo la selección de los picos mas representativos (se seleccionaron tres picos por difractograma) para la obtención de la cristalinidad relativa.

Mediante la velocidad de variación de la cristalinidad relativa se determinaron los parámetros cinéticos (k y n) a las tres temperaturas a las cuales se almacenaron las muestras (20, 25 y 28 °C). Para determinar energía de activación por medio de la relación de Arrhenius se tienen en cuenta los valores obtenidos de k (constante de velocidad aparente) y las temperaturas de almacenamiento elaborando una grafica de $\ln k$ vs. $1/T$ (el reciproco de la temperatura absoluta), obteniéndose una línea recta con pendiente E (energía de activación).

4. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 SELECCIÓN DE MUESTRAS Y CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO, Y CARACTERIZACIÓN DEL CHOCOLATE DE MESA SIN AZUCAR DURANTE EL ALMACENAMIENTO

4.1.1 Selección de las Muestras.

Los resultados de los datos de Temperatura vs. tiempo de enfriamiento para cada una de las líneas de producción se muestran en la tabla 5

Tabla No.5 Curvas de Enfriamiento

CHOCOLATE LINEA 1		CHOCOLATE LINEA 2		CHOCOLATE LINEA 3	
TIEMPO (s)	TEMP. (°C)	TIEMPO (s)	TEMP. (°C)	TIEMPO (s)	TEMP. (°C)
0	26.0	0	26.7	0	26.8
15	25.8	15	26.5	15	26.4
30	25.5	30	26	30	25.9
45	25.3	45	25.4	45	25.2
60	25.25	60	24.8	60	24.5
75	25.35	75	24.5	75	24.09
90	25.38	90	24.6	90	24
105	25.3	105	24.8	105	24.1
120	25.1	120	25	120	24.6
135	24.9	135	25.15	135	24.85
150	24.6	150	25.1	150	25
		165	25.03	165	25
		180	24.9	180	24.9
		195	24.7	195	24.7
				210	24.5

Las figuras 5, 6 y 7 son obtenidas a partir de los datos de la tabla 5 con el fin de mostrar el perfil de temperatura con el tiempo durante el enfriamiento de muestras de chocolate, cuyo comportamiento fue registrado por el tempermetro.

Figura No.5 Grado de Temple de Chocolate en Línea de Producción 1. (sub.-temperado)

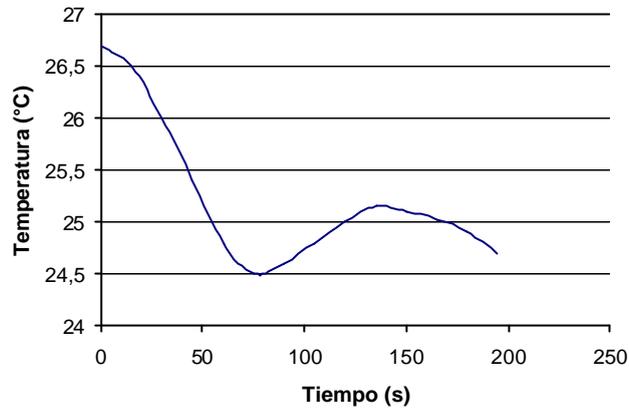


Figura No.6 Grado de Temple de Chocolate en Línea de Producción 2. (Bien temperado)

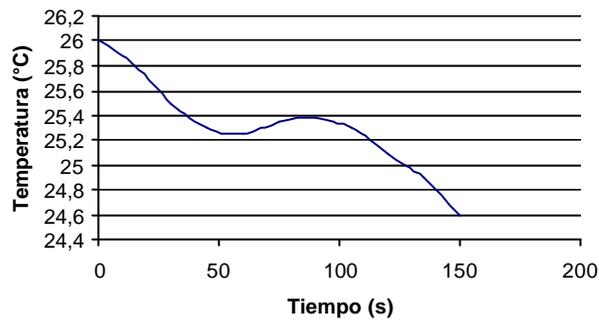
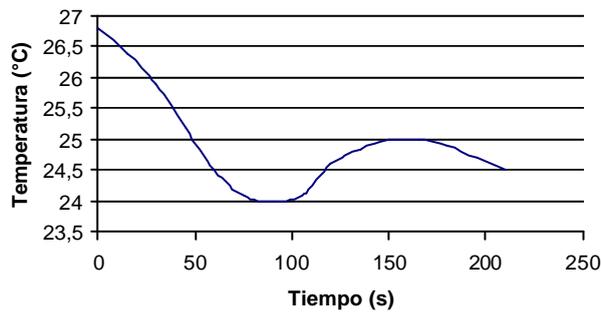


Figura No.7 Grado de Temple de Chocolate en Línea de Producción 3. (sub.-temperado)



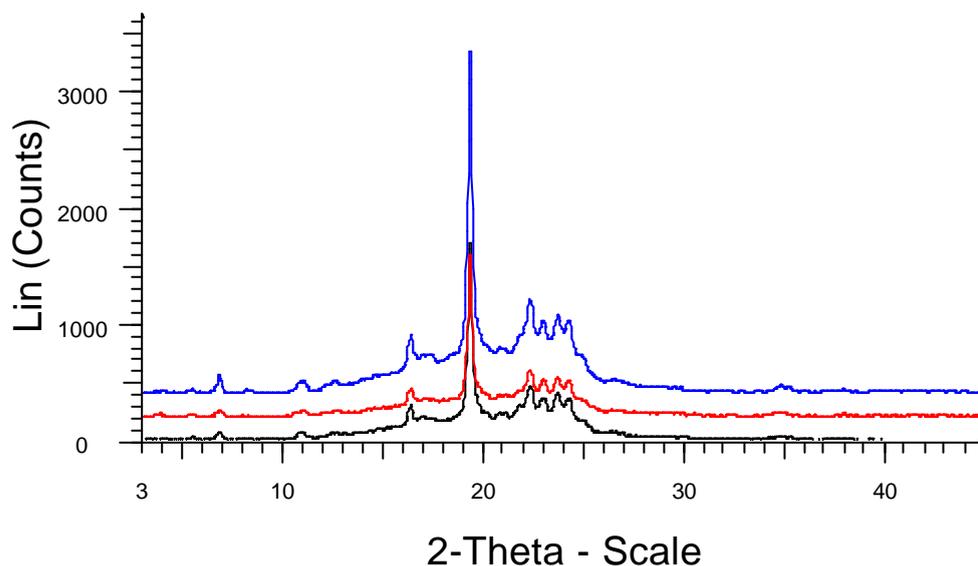
Como se puede ver en las figuras 5, 6 y 7 la temperatura inicialmente disminuye cuando la muestra comienza a enfriar, a continuación hay un ligero incremento debido a

que la grasa cristaliza, produciéndose una descarga del calor latente el cual se balancea con el enfriamiento para mantener la temperatura aproximadamente constante por un breve periodo de tiempo formando una meseta en la curva tomada por el temperimetro; luego la masa continua enfriando y la temperatura disminuye. Este comportamiento se da en la figura 6 proviniendo de una muestra de chocolate bien templado (línea de producción 2) y fue el factor clave para la selección de muestras de chocolate de esta línea de producción.

El enfriamiento de chocolate subtemplado analizado en el temperimetro, resulta con excesiva descarga de calor latente por un breve periodo de tiempo, por lo tanto la curva de enfriamiento exhibe un incremento característico en temperatura durante este periodo, como se observa en figuras 5 y 7.

Análisis de difracción de rayos X, también fueron realizados a muestras de chocolate de cada línea de producción como se presenta en figura 8.

Figura No.8 Análisis de difracción de Rayos X a Muestras de las Tres Líneas de Producción.



P:\Tlaker - File: P\Tlaker-jul14.raw - Type: 2Th alone - Start: 3.000 ° - End: 40.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 3.000 ° - Theta: 1.50
 Operations: Background 0.000,0.000 | Smooth 0.153 | Import
 Quesadajunio16.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 45.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 3.000 ° - Theta: 1.500
 Operations: Y Scale Add 200 | Background 0.000,0.000 | Smooth 0.153 | Import
 Lakerjunio16.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 45.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 4. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 3.000 ° - Theta: 1.500 ° -
 Operations: Y Scale Add 400 | Background 0.000,0.000 | Smooth 0.153 | Import

Difractograma para línea de producción 1

Difractograma para línea de producción 2

Difractograma para línea de producción 3

De la anterior figura se hizo una tabla comparativa (Tabla 6) de las intensidades más fuertes de las diferentes fases presentes en cada muestra de las líneas de producción.

Tabla No.6 Intensidades de las Fases Cristalinas Presentes en Chocolate de las Tres Líneas de Producción

FASE CRISTALINA	ANGULO 2 θ	LÍNEA DE PRODUCCION 1	LÍNEA DE PRODUCCION 2	LÍNEA DE PRODUCCION 3
		INTENSIDADES (CUENTAS)		
I	20.98	238	182	398
III	22.96	369	321	630
IV	23.71	404	344	680
	20.54	238	182	398
V	24.37	365	316	632
	21.09	338	182	398
	19.36	1698	1399	2939
	16.46	299	247	499
VI	24.23	365	316	632

Como se puede ver en la tabla 6 las muestras de chocolate de la línea de producción 2, posee las intensidades mas bajas para las fases cristalinas menos estables y la menos deseada (fase VI); se utilizó como referencia teórica los datos de la tabla 1. Por lo tanto la línea de producción 2 presenta las mejores características para la selección de las muestras ya que presenta el comportamiento adecuado (chocolate bien templado) durante el análisis arrojado por el temperómetro y además el análisis de difracción de rayos x, mostró bajas intensidades en los picos donde se presentan las formas más inestables.

Adicionalmente muestras de chocolate de la línea de producción 2 se sometieron a observación durante las siguientes 24 horas, luego de las cuales no presentaron alteración alguna. Por lo tanto fue la muestra que se seleccionó para el desarrollo del presente trabajo.

4.1.2 Selección de las Condiciones de Almacenamiento.

Las figuras 9, 10 y 11 permiten visualizar claramente que la muestra de chocolate a temperaturas sobre 30 °C comienza a fundir. Teniendo en cuenta que a esta temperatura, las muestras sufren un cambio físico, se tomaron como temperaturas de almacenamiento: la temperatura ambiente (20 °C), 28 °C y una intermedia (25 °C).

Figura No.9 Microfotografía de una Muestra de Chocolate a 20 °C

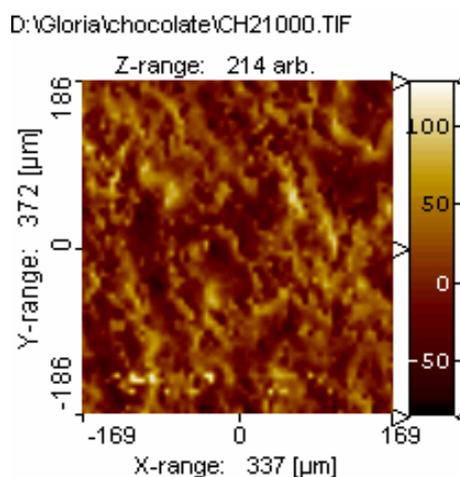


Figura No.10 Microfotografía de una Muestra de Chocolate a 25 °C

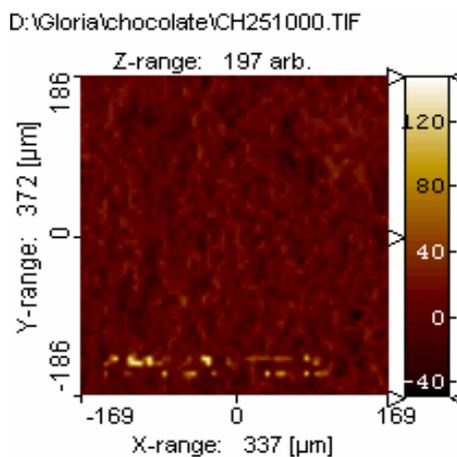
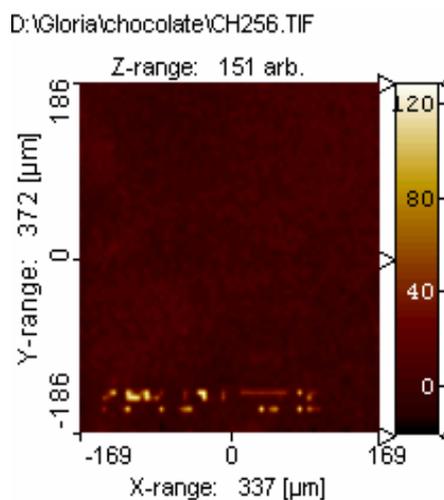


Figura No.11 Microfotografía de una Muestra de Chocolate a 30 °C



Debido a que la muestra funde a temperatura sobre 30 °C, se seleccionó una temperatura inferior a esta, ya que el objetivo del estudio es la formación de bloom y saber si el mecanismo de este fenómeno es la transición de la fase V a la fase VI, transición que solamente se da en el estado sólido.

4.1.3 Seguimiento Fisicoquímico de las Muestras Almacenadas.

En las tablas 7, 8 y 9 se presentan los datos obtenidos durante el tiempo de almacenamiento para color, cristalinidad relativa e índice de yodo a las diferentes temperaturas de almacenamiento.

Tabla No.7 Variación del Color, Cristalinidad Relativa e Índice de Iodo a Temperatura de Almacenamiento de 20°C

Tiempo (semanas)	Índice de Iodo	Cristalinidad Relativa	Color (Unidades Relativas)
0	33.76	0.42	140
1	40.76	0.50	143
2	46.56	0.58	145
4	47.09	0.67	146
5	47.94	0.71	148
6	50.38	0.73	152
8	52.10	0.75	153
10	52.28	0.75	159
12	53.18	0.79	167

Tabla No.8 Variación del Color, Cristalinidad Relativa e Índice de Iodo a Temperatura de Almacenamiento de 25°C

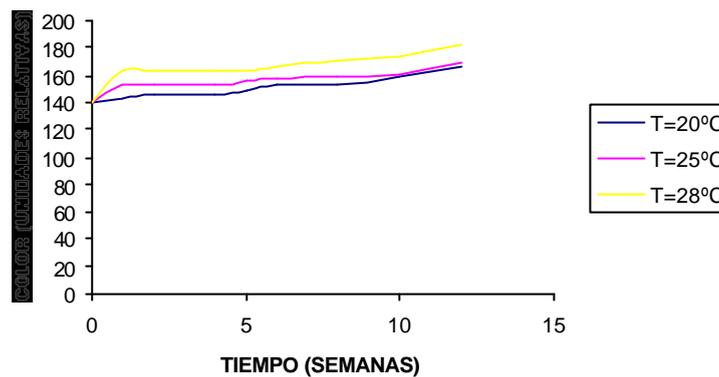
Tiempo (semanas)	Índice de Iodo	Cristalinidad relativa	Color (Unidades Relativas)
0	33.76	0.42	140
1	42.32	0.55	152
2	44.81	0.6	153
4	46.54	0.7	153
5	48.88	0.75	157
6	50.80	0.76	158
8	51.6	0.79	159
10	53.98	0.85	161
12	54.97	0.87	169

Tabla No.9 Variación del Color, Cristalinidad Relativa e Índice de Iodo a Temperatura de Almacenamiento de 28°C

Tiempo (semanas)	Índice de Iodo	Cristalinidad relativa	Color (Unidades Relativas)
0	33.76	0.42	140
1	39.75	0.57	163
2	48.63	0.71	163
4	49.89	0.81	164
5	50.06	0.81	164
6	50.73	0.87	167
8	53.89	0.91	171
10	54.05	0.97	173
12	55.67	0.97	182

Las figuras 12 y 13 muestran la variación de los análisis tomados a las muestras de chocolate durante el tiempo de almacenamiento.

Figura No.12 Variación del Color a las Tres Condiciones de Almacenamiento

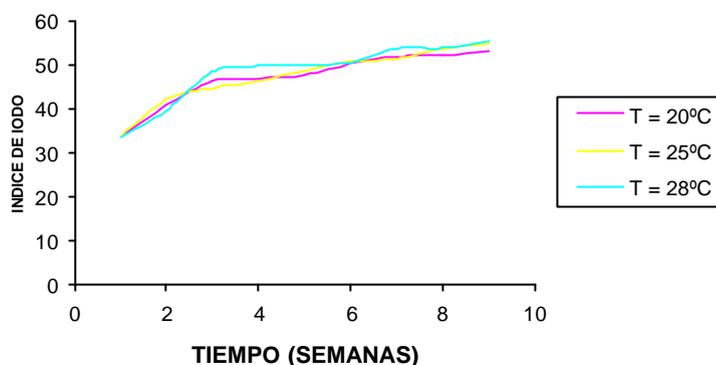


En la figura 12 se puede ver un ligero aumento del color con el tiempo a las mas bajas temperaturas (20 y 25 °C) durante las primeras nueve semanas de almacenamiento luego de las cuales tiende a estabilizar; pero a la temperatura de 28 °C el color tiende a aumentar durante todo el periodo de almacenamiento. De acuerdo al análisis estadístico los factores tiempo y temperatura de almacenamiento tienen gran influencia en la variación de este parámetro, con un nivel de confianza del 95%, al igual que la interacción temperatura-temperatura. De esta manera se pueden explicar el 84.1277 % de los datos.

Con este análisis queda ratificado que la blancura del chocolate incrementa gradualmente durante la formación del bloom así como lo han demostrado muchos investigadores, tales como los que referencia Rao y Hartel (1998): Hettich, 1996: Lhoman y Hartel, 1994; Word, 1994. (5).

La figura 13 muestra la variación del índice de yodo a las tres condiciones de almacenamiento.

Figura No.13 Variación del Índice de Iodo a las Tres Condiciones de Almacenamiento



La figura 13 muestra que el índice de yodo se incrementa con el tiempo de almacenamiento, sin mostrar mucha diferencia por la temperatura a la que el producto se encuentra; por lo tanto solamente el factor tiempo tiene una influencia estadísticamente significativa en el índice de yodo del chocolate, al igual que la interacción temperatura-temperatura, explicándose así el 77.85% de los datos.

Sin embargo Rao y Hartel (1998) referencia algunos investigadores como Neville et al., 1950; Adenier et al., 1993, los cuales arguyen que los cristales de bloom tienen un contenido mayor de componentes de mas alto punto de fusión con un índice de yodo mas bajo, lo que va en contradicción con los datos obtenidos en el presente trabajo, pues el aumento en el índice de yodo, significa la presencia en la superficie del chocolate de mas componentes insaturados ratificando que la formación de bloom se da también por migración de grasa (5).

4.1.4 Cálculo de la Cristalinidad Relativa.

El grado de cristalinidad es expresado por la altura de los principales picos. En particular, son seleccionados tres ángulos de difracción XRD representativos de acuerdo a la ocurrencia de los principales picos ($2\theta_i = 16.36, 19.39$ y 24.3) y la altura de cada pico (ΔH_i) se calculó por substracción eventual del ruido de fondo (2):

$$\Delta H_i = H_{2\theta_i} - H_{2\theta_0} \quad \text{ec.8}$$

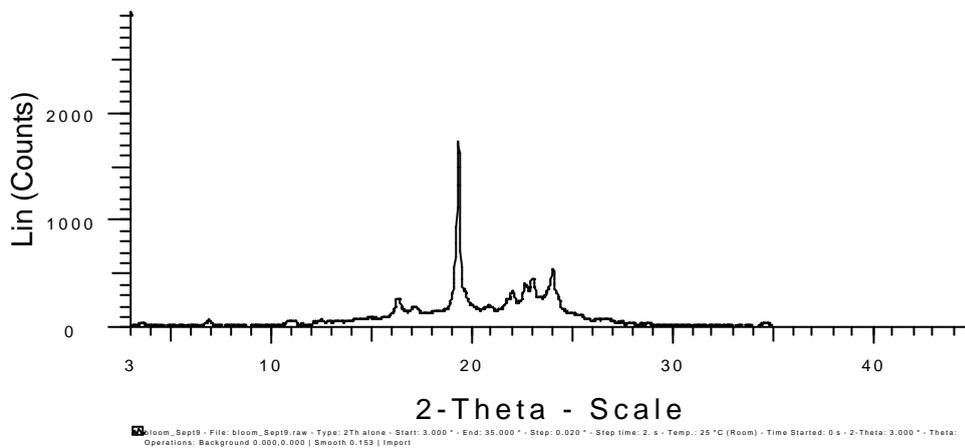
Donde $H_{2\theta_i}$ es la altura del pico a el ángulo i XRD seleccionado y $H_{2\theta_0}$ es la señal de intensidad donde el máximo se comienza a formar ($2\theta_0 = 15.77, 18.7$ y 23.93).

La cristalinidad relativa (RC) es expresada como el valor medio de la razón entre la altura del pico i en la muestra y la altura del mismo pico en la estándar (ec.7):

$$RC = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta Hi_{sample}}{\Delta Hi_{standard}}$$

Donde, el estándar ideal deberá ser la muestra cristalizada al máximo, por lo tanto, se hizo un análisis de difracción de rayos X adicional a una muestra de chocolate con bloom, que tenía un año de almacenamiento. El modelo obtenido se muestra en la figura 14.

Figura No.14 Análisis de difracción de Rayos X para una Muestra de un Año de Almacenamiento con presencia de Bloom



En las tablas 10, 11 y 12 se dan a conocer las alturas de los máximos seleccionados de los difractogramas (figuras 25, 26 y 27), junto con la cristalinidad relativa de las muestras a cada temperatura de almacenamiento.

Tabla No.10 Intensidades de los Máximos Seleccionados a el Angulo XRD para Obtener la Cristalinidad Relativa a T = 20°C.

H2q _i			H2q _o			RC	Tiempo (semanas)
2q = 16.36	2q = 19.36	2q = 24	2q = 16.1	2q = 19.1	2q = 23.8		
246	1400	315	146	423	290	0.42	0
258	1436	341	120	419	291	0.5	1
254	1490	330	106	370	272	0.58	2
276	1574	355	116	254	278	0.67	4
312	1724	393	145	344	305	0.71	5
294	1719	382	122	309	289	0.73	6
307	1736	382	132	296	285	0.75	8
281	1699	377	103	229	282	0.75	10
271	1657	373	90	147	262	0.79	12
268	1735	537	85	168	267		a

Tabla No.11 Intensidades de los Máximos Seleccionados a el Angulo XRD para Obtener la Cristalinidad Relativa a T = 25 °C.

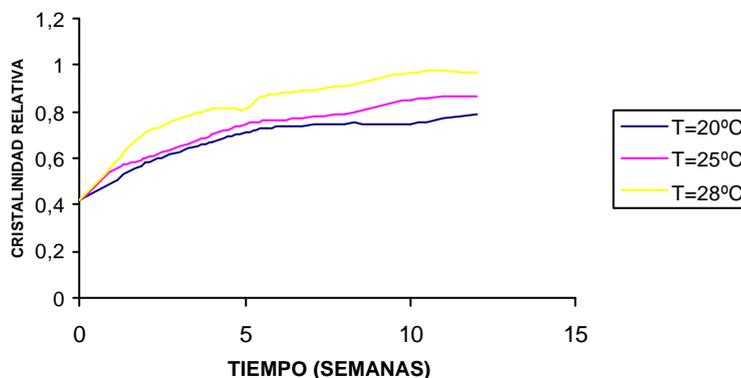
H2q _i			H2q _o			RC	Tiempo (semanas)
2q = 16.36	2q = 19.36	2q = 24	2q = 16.1	2q = 19.1	2q = 23.8		
246	1400	315	146	423	290	0.42	0
246	1455	320	113	236	283	0.55	1
474	2923	733	334	1626	677	0.60	2
278	1688	449	131	328	334	0.70	4
280	1770	88	122	380	360	0.75	5
281	1812	512	114	397	387	0.76	6
295	1853	533	123	423	396	0.79	8
296	1851	545	121	371	387	0.85	10
253	1647	528	72	127	350	0.87	12
268	1735	537	85	168	267		a

Tabla No.12 Intensidades de los Máximos Seleccionados a el Angulo XRD para Obtener la Cristalinidad Relativa a T = 28 °C.

H2q _i			H2q _o			RC	Tiempo (semanas)
2θ = 16.36	2θ = 19.36	2θ = 24	2θ = 16.1	2θ = 19.1	2θ = 23.8		
246	1400	315	146	423	290	0.42	0
263	1478	330	132	178	286	0.57	1
263	1549	463	109	189	352	0.71	2
272	1780	509	109	360	339	0.81	4
280	1770	550	115	349	369	0.81	5
298	1769	567	123	319	373	0.87	6
299	1891	595	138	360	361	0.91	8
301	1882	578	123	332	320	0.97	10
301	1882	578	123	333	320	0.97	12
268	1735	537	85	168	267		a

La variación de RC con el tiempo se muestra en figura 15.

Figura No.15 Variación de la Cristalinidad Relativa a las Tres Condiciones de Almacenamiento



A partir de la figura 15 se puede observar que la cristalinidad relativa presenta un aumento notable en las primeras tres semanas para las muestras almacenadas a tres temperaturas luego de las cuales, aunque aumenta, tiende a volverse constante. También se puede ver que la cristalinidad relativa es muy influenciada por el aumento de los factores: tiempo y temperatura. Con un efecto mas marcado en temperaturas cercanas al punto donde la muestra comienza a fundir ($T > 28\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Según el análisis estadístico en la cristalinidad relativa, la temperatura es muy significativa y aunque el factor tiempo no afecta por si solo estadísticamente, las interacciones entre temperatura y tiempo, presentan un alto nivel de significancia. El 83.46% de los datos es explicado mediante este análisis.

Los resultados obtenidos mediante análisis de varianza se encuentran resumidos en ANEXO A.

Para observar la relación entre color e índice de yodo a las temperaturas de almacenamiento se realizaron las figuras 16, 17 y 18 con su correspondiente correlación.

Figura No.16 Correlación entre Color e Índice de Yodo a T = 20°C

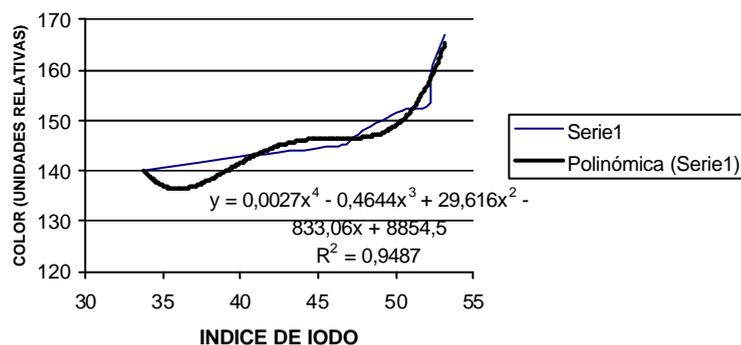


Figura No.17 Correlación entre Color e Índice de Yodo a T = 25°C

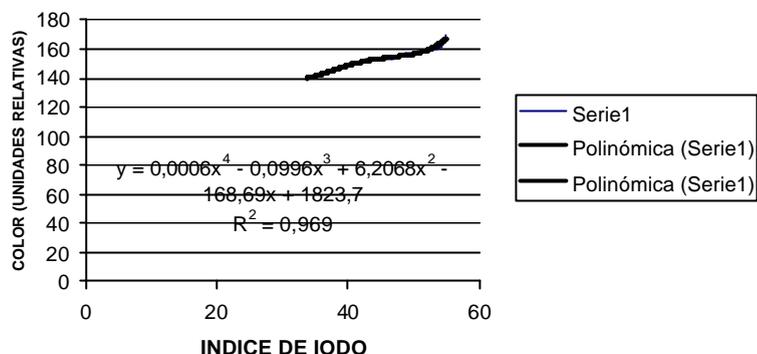
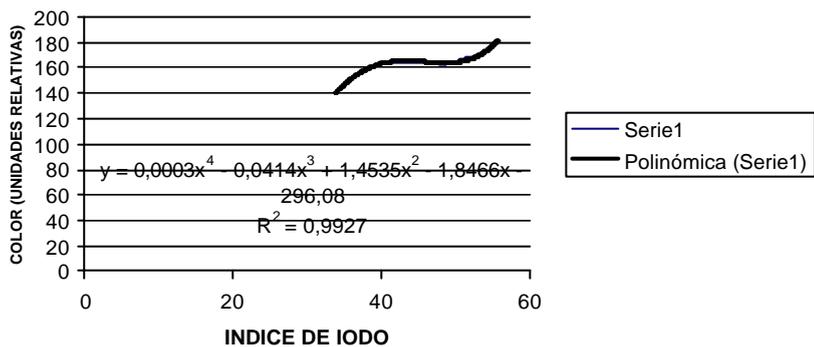


Figura No.18 Correlación entre Color e Índice de Yodo a T = 28°C



En las figuras 16, 17 y 18 se puede observar que el color aumenta con el índice de yodo, pronunciándose más el efecto a medida que aumenta la temperatura.

Las figuras 19, 20 y 21 presentan la relación entre color y cristalinidad relativa.

Figura No.19 Correlación entre Color y Cristalinidad Relativa a T = 20 °C

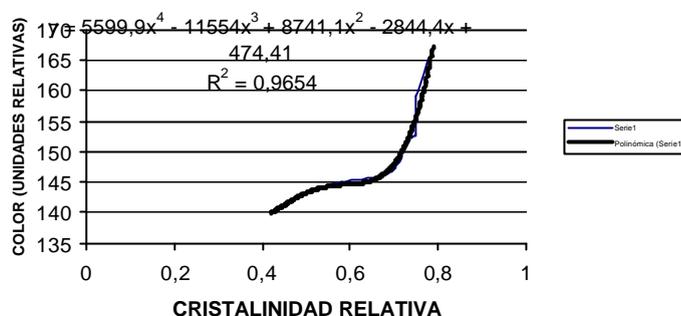


Figura No.20 Correlación entre Color y Cristalinidad Relativa a T = 25 °C

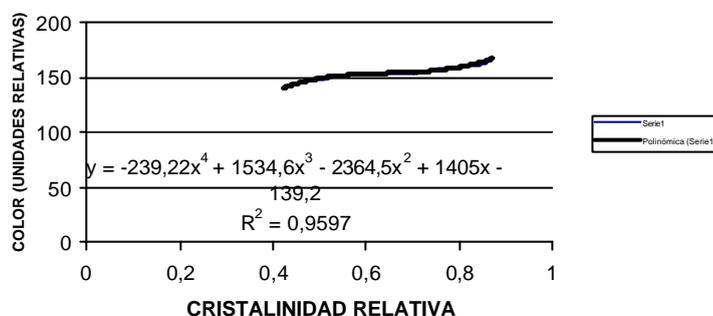
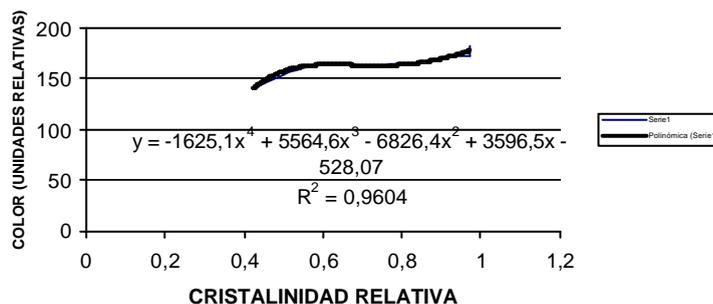


Figura No.21 Correlación entre Color y Cristalinidad Relativa a T = 28 °C



Las figuras 19, 20 y 21 muestran un aumento de la blancura a medida que el chocolate se vuelve más cristalino. Una línea de tendencia de orden 4 ajusta los valores a coeficientes de correlación muy aceptables estadísticamente (R^2 mayor de 0.95).

Las figuras 22, 23 y 24 muestran la relación entre índice de yodo y cristalinidad relativa a las condiciones de trabajo.

Figura No.22 Correlación entre Índice de Yodo y Cristalinidad Relativa a T = 20 °C

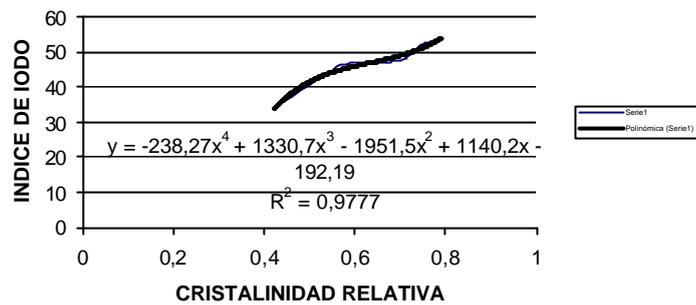


Figura No.23 Correlación entre Índice de Yodo y Cristalinidad Relativa a T = 25 °C

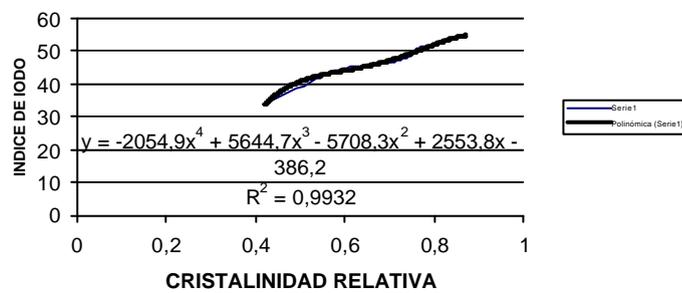
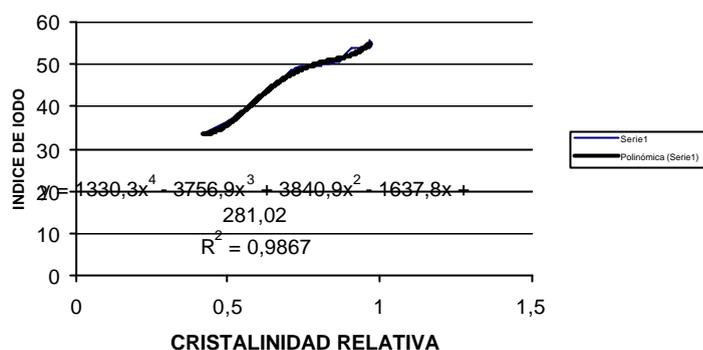


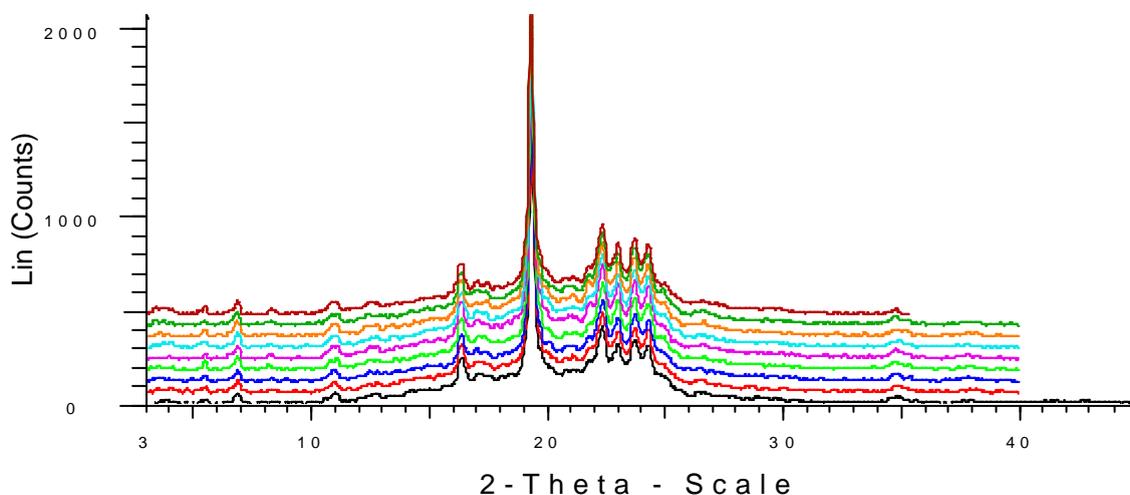
Figura No.24 Correlación entre Índice de Yodo y Cristalinidad Relativa a T = 28 °C



Las figuras 22, 23 y 24 que relacionan la variación del índice de yodo con la cristalinidad relativa, muestran un aumento constante sin tender a estabilizar en las 22 y 23, pero en la figura 24 tiende a estabilizar al final resultando en una buena correlación de los datos con un coeficiente de determinación superior a 0.95.

Las figuras 25, 26 y 27 presentan la variación de los difractogramas con el tiempo para cada una de las condiciones de almacenamiento a las que fueron sometidas las muestras.

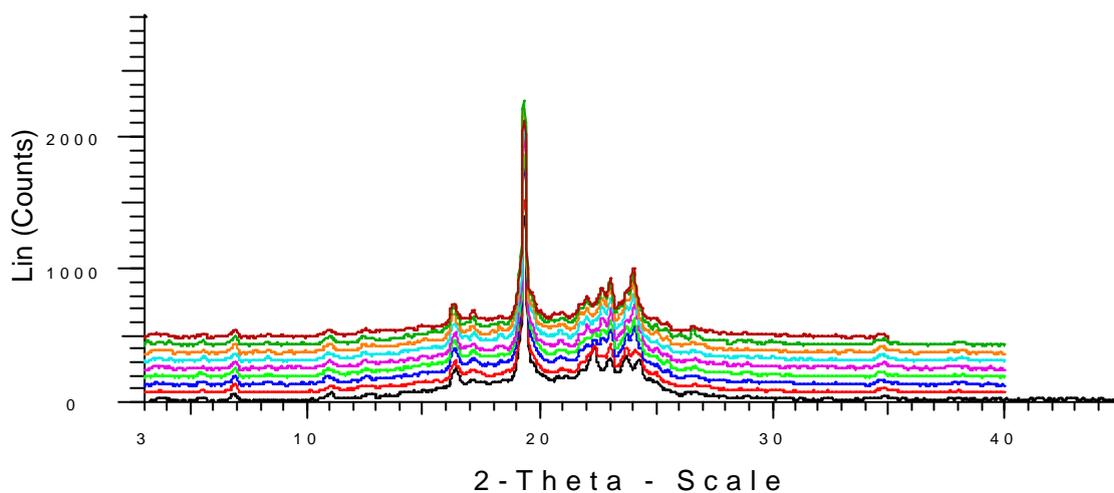
Figura No.25 Análisis de Difracción Durante el Periodo de Almacenamiento a T = 20 °C



Línea	No de Semana de Almacenamiento
—	Semana 0
—	Semana 1
—	Semana 2
—	Semana 4
—	Semana 5
—	Semana 6
—	Semana 8
—	Semana 10
—	Semana 12

En la figura 25 se puede apreciar que aunque los cristales de las formas cristalinas V y VI se desarrollan (aumento en la cristalinidad relativa), el desplazamiento de los picos es casi imperceptible debido a lo lento que se da (transición de fase).

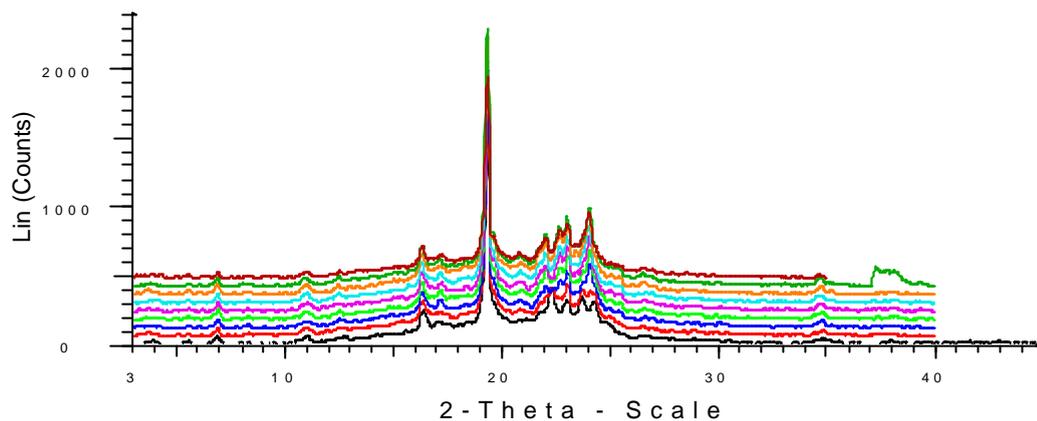
Figura No.26 Análisis de Difracción Durante el Periodo de Almacenamiento a T = 25 °C



Línea	No de Semana de Almacenamiento
—	Semana 0
—	Semana 1
—	Semana 2
—	Semana 4
—	Semana 5
—	Semana 6
—	Semana 8
—	Semana 10
—	Semana 12

En la figura 26 las formas cristalinas V y VI, se desarrollan un poco más rápido que las muestras almacenadas a 20 °C (figura 25), al igual que la transición de fase, pero solamente existe aparición de bloom después de los 70 días de almacenamiento

Figura No.27 Análisis de Difracción Durante el Periodo de Almacenamiento a T = 28 °C



Línea	No de Semana de Almacenamiento
—	Semana 0
—	Semana 1
—	Semana 2
—	Semana 4
—	Semana 5
—	Semana 6
—	Semana 8
—	Semana 10
—	Semana 12

En la figura 27 se observa un rápido crecimiento y formación de picos debido a la temperatura, al igual que ocurre el desplazamiento de picos de forma V a VI. La presencia de bloom se hizo evidente a los 60 días de almacenamiento.

Las figuras 28 a 36 muestran un acercamiento de los tres picos en donde ocurre el aumento más significativo de cristalinidad y se puede observar mejor la transición de fase durante el almacenamiento de las muestras a las tres temperaturas de trabajo. En las tablas 1, 2 y 3 del anexo B se muestran las coordenadas de los picos para apreciar en forma numérica tales cambios.

Figura No.28 Acercamiento al Pico 24.29 -2? a T = 20°C

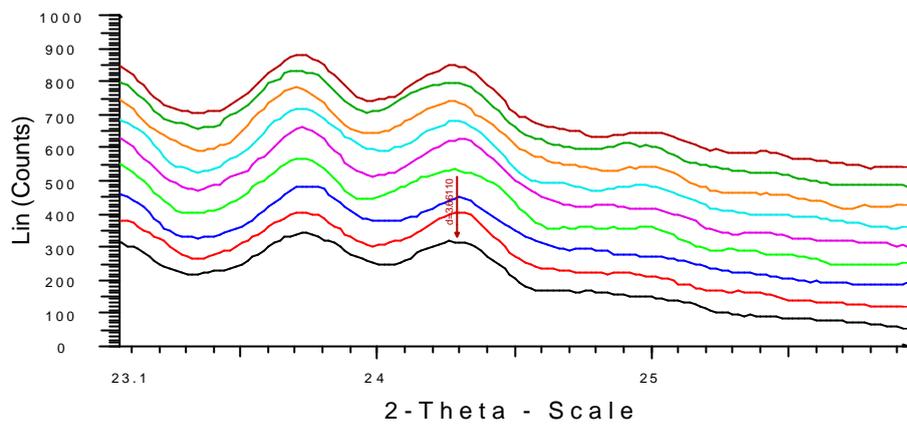


Figura No.29 Acercamiento al Pico 16.36 --2? a T = 20°C

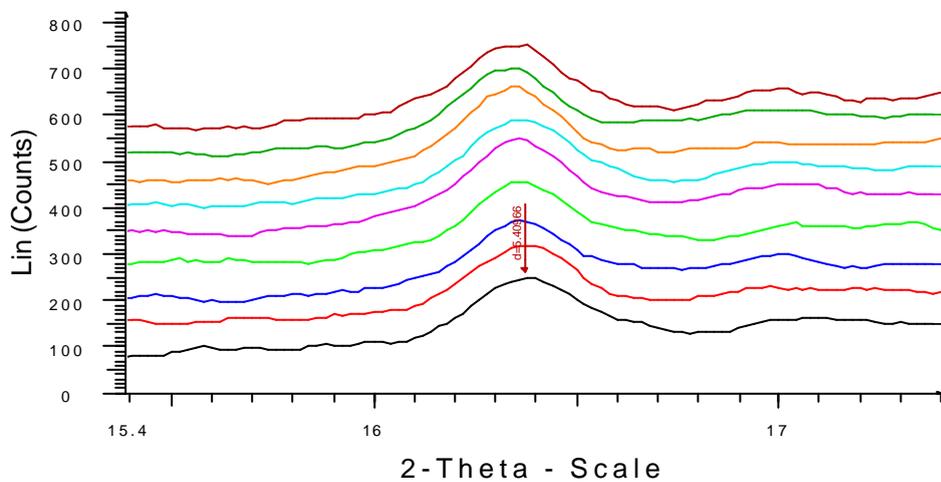


Figura No.30 Acercamiento al Pico 19.36 --2? a T = 20°C

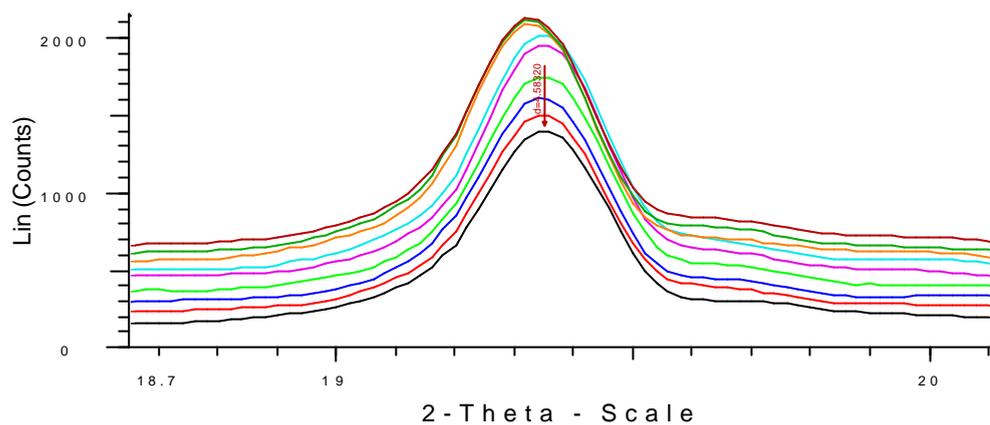


Figura No.31 Acercamiento al Pico 24.29 -2? a T = 25°C

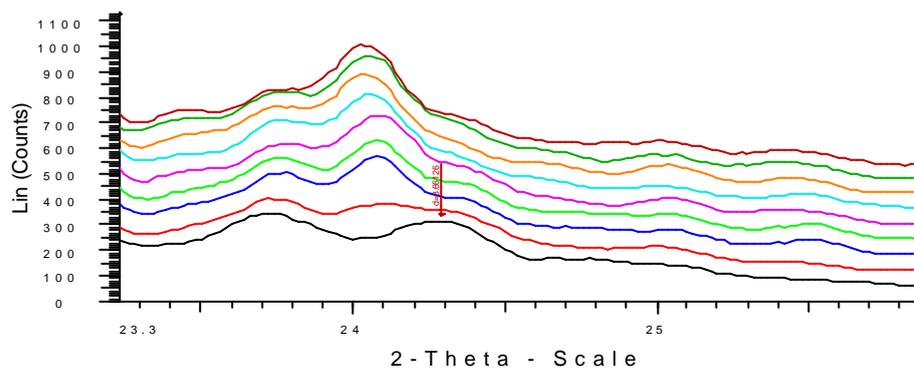


Figura No.32 Acercamiento al Pico 16.36 --2? a T = 25°C

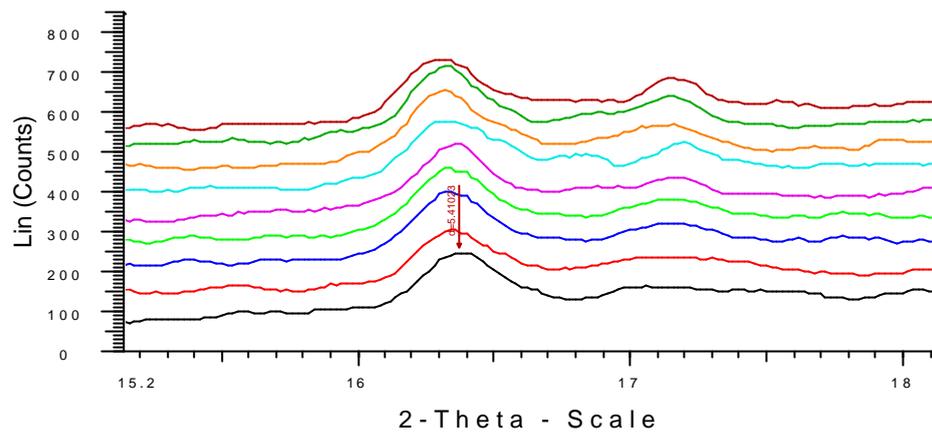


Figura No.33 Acercamiento al Pico 19.36 --2? a T = 25°C

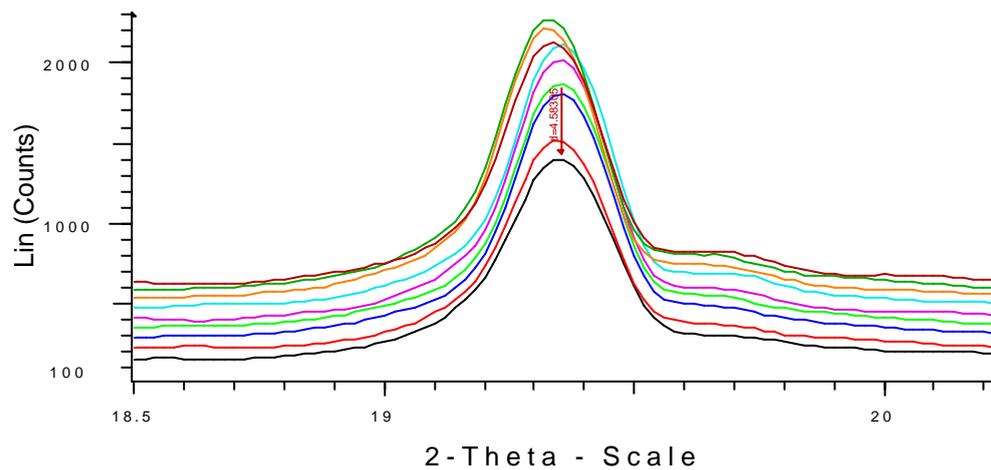


Figura No.34 Acercamiento al Pico 24.29 -2? a T = 28°

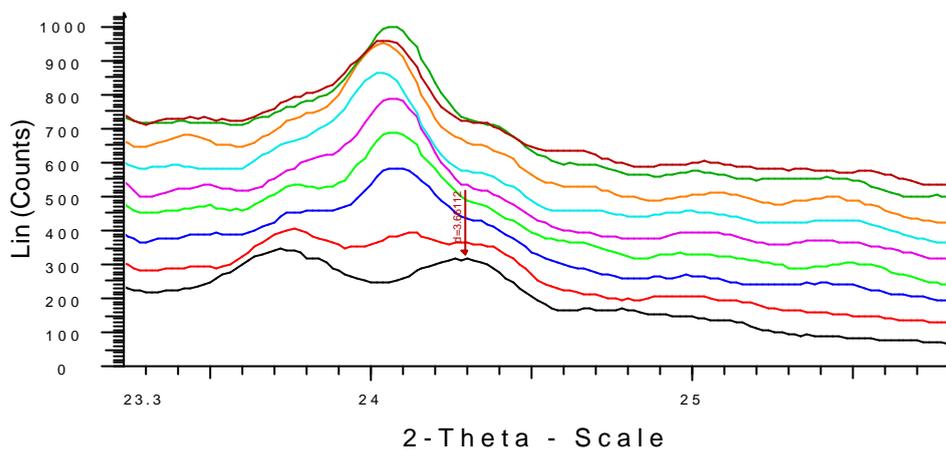


Figura No.35 Acercamiento al Pico 16.36 ---2? a T = 28°C

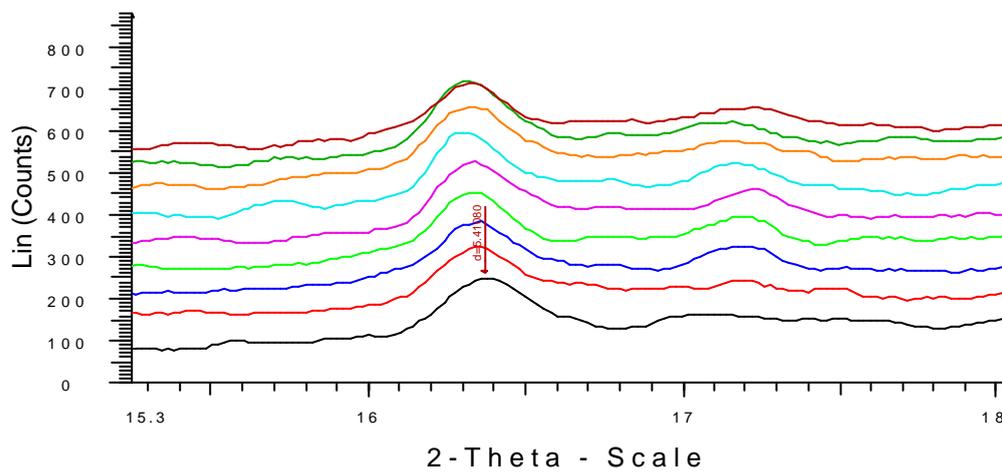
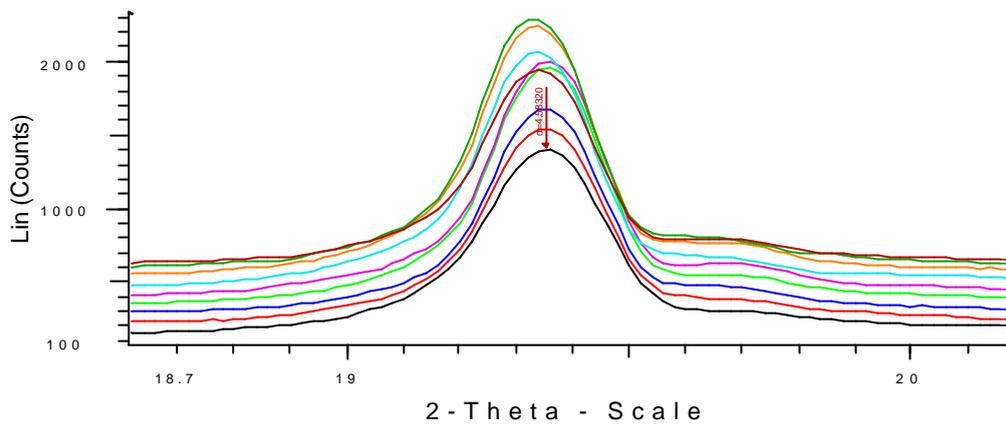


Figura No.36 Acercamiento al Pico 19.36 --2? a T = 28°C



A partir de estas figuras se puede ver que durante las tres primeras semanas de almacenamiento ocurre el mayor impacto de transición de fase V a VI, volviéndose más pronunciado el efecto con el aumento de temperatura; y aunque esta transición de fase se da en las primeras semanas de almacenamiento, la formación de bloom se hace evidente solamente después de algún tiempo (depende de la temperatura de almacenamiento), confirmado por análisis estadístico de la fuerte interacción que ejercen la temperatura y el tiempo.

4.2 CALCULO DE LA CINETICA DE CRISTALIZACION DE LAS GRASAS (BLOOM)

Luego de la determinación de la cristalinidad relativa a las muestras almacenadas a tres temperaturas, se procedió a la determinación del orden de reacción y constantes de velocidad aparente, ajustando los datos de cristalinidad con el tiempo.

Para la determinación del orden de reacción, se asumieron diferentes valores de n y se ensayó en una grafica un ajuste de mínimos cuadrados a las ecuaciones correspondientes de los datos experimentales. El coeficiente de determinación R^2 de la regresión lineal se utilizó como criterio para establecer el ajuste de los datos.

La Tabla 13 muestra los resultados obtenidos de los ajustes realizados:

Tabla No.13 Ecuaciones para Cristalinidad Relativa como Función del Tiempo para Diferentes Orden Aparente de Reacción

TEMPERATURA	n	ECUACION	R ²	k
20 °C	0	Y=0.0438*x+0.4364	0.8866	0.0438
	1	Y=0.0724*x-0.8035	0.8436	0.0724
	2	Y=1.4833*x-2.0833	0.9852	1.4833
	3	Y=-0.4278+4.7936	0.7381	-0.2139
25 °C	0	Y=0.0523*x+0.4372	0.9311	0.0523
	1	Y=0.0815*x-0.7896	0.8705	0.015
	2	Y=0.1292*x+2.1514	0.8012	0.1292
	3	Y=-0.4302+4.5497	0.7286	-0.2151
28 °C	0	Y=0.0643*x+0.4606	0.8947	0.0643
	1	Y=0.0918*x-0.7357	0.8204	0.0918
	2	Y=-0.1378*x+2.0592	0.7343	0.1378
	3	Y=-0.4383*x+4.2406	0.6414	-0.2191

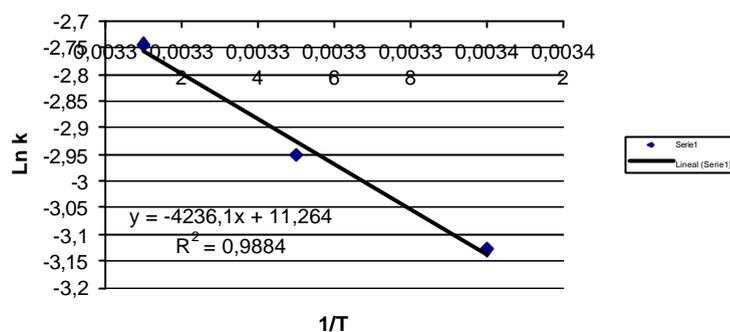
Utilizando el coeficiente de determinación (R²) como criterio estadístico, se seleccionó el pseudo orden de reacción cero para caracterizar los cambios ocurridos en el chocolate. El orden de reacción obtenido para cada temperatura, mostrados en la tabla 13 se ajusta a la teoría de que la mayoría de las reacciones estudiadas en los alimentos se ajustan al pseudo orden cero o pseudo primer orden (2). También se puede observar que tanto el orden como la constante aumentan ligeramente con el aumento de la temperatura. Las velocidades en la variación de la calidad de un alimento, descritos por los modelos cinéticos, también han mostrado seguir un comportamiento Arrhenius con la temperatura.

Con los valores de k a las tres temperaturas de trabajo se realizó una grafica de Ln k vs. 1/T así:

Tabla No.14 Constante Aparente de Reacción vs. Recíproco de la Temperatura Absoluta

Ln K	1/T
-3.1281	0.00340
-2.9507	0.00335
-2.7442	0.00331

Figura No.37 Comportamiento Arrhenius Debido al Efecto de la Temperatura



La pendiente de la línea recta obtenida es $-E_A/R$ ($R = 1.987$ cal/mol, constante universal de los gases). Los datos se encuentran resumidos en tabla 15

Tabla No.15 Resumen del comportamiento Arrhenius

HUMEDAD RELATIVA (%)	K_0 (SEMANAS ⁻¹)	E_A/R (K)	R^2
85	$1.2826 \cdot 10^{-5}$	-4236.1	0.9884

Empleando el coeficiente de determinación como parámetro estadístico para comprobar el buen ajuste de los datos, nuevamente se confirma la utilidad de la relación de Arrhenius como modelo cinético para describir reacciones de pérdida de calidad en alimentos por efecto de la temperatura (2).

En la tabla 15 el valor muy bajo para la constante K_0 (mucho menor que cero) explica la lenta degradación que sufre el chocolate de mesa sin azúcar.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Mediante análisis por difractometría, se pueden encontrar las condiciones óptimas de operación en el proceso de atemperamiento del chocolate y comparar con los resultados obtenidos por el temperímetro para establecer el chocolate Standard como base de comparación en control de calidad.
- A partir de los difractogramas obtenidos, se pudo no solamente extraer información de la velocidad de cristalización que es afectada significativamente por la temperatura, sino también cual es la etapa de almacenamiento crítica, en la cual se presentan los cambios más bruscos y que podrían ser objeto de otro estudio.
- Los difractogramas mostraron que durante las tres primeras semanas de almacenamiento, ocurren los cambios más significativos de cristalización y transición de fase, afectados a su vez por el aumento de temperatura, por lo tanto sería recomendable que se propusiera un estudio para llevar a cabo una toma de muestras en intervalos de tiempo mucho menores, ya que sería importante obtener la cinética de la transición de la fase V a la VI, y una cinética más aproximada de la velocidad de cristalización.
- Se pudo comprobar que, mediante el seguimiento en la variación de color, este aumenta ligeramente (la muestra se vuelve más blanca) de acuerdo con la aparición del bloom, y además es afectado significativamente por la temperatura.
- Con el seguimiento al índice de yodo, se pudo demostrar que el chocolate no solo es afectado por el tipo de bloom que aparece gradualmente durante el almacenamiento, sino que también interviene el bloom debido a la migración de grasas, además de que la interacción tiempo-temperatura ejerce una influencia altamente significativa.
- Con el cálculo de la cristalinidad relativa a partir de los difractogramas, se observa el comportamiento de la cristalización de las grasas a medida que se presenta el fenómeno de formación del bloom.
- Las correlaciones obtenidas entre color, índice de yodo y cristalinidad relativa analizadas mediante el estadístico: coeficiente de determinación (R^2) dan buenos

resultados ($R^2 > 0.95$), ya que las tres variables respuesta están significativamente interrelacionadas durante la aparición del bloom en el chocolate.

- Mediante la obtención de la cristalinidad relativa y la utilización del coeficiente de determinación como criterio estadístico, se seleccionaron los parámetros cinéticos, comprobándose de manera satisfactoria que el chocolate hace parte del grupo de alimentos que se ajusta al pseudo orden cero o pseudo primer orden.
- Aunque estadísticamente ya se había encontrado la alta influencia de la temperatura sobre la variación en la cristalinidad relativa, también era de esperarse el buen ajuste encontrado por la ecuación de Arrhenius, para describir el comportamiento cinético de las grasas del chocolate.
- Como conclusión final, se puede decir satisfactoriamente, que el presente estudio prueba significativamente, que la variación en la cristalización de las grasas en el chocolate esta acompañada por la formación de bloom en el chocolate y que además existe transición de fase, disminuyéndole calidad al producto, manteniendo presente que el control de la temperatura (se recomienda temperatura de almacenamiento $<$ de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) es el factor clave en el manejo de este fenómeno conocido también como eflorescencia de grasas.

6 BIBLIOGRAFIA

- 1 Jenkins, Ron.; Snyder, Robert L.(1996). Introduction to X Ray Powder Diffractometry. Ed. John Wiley and Sons, Inc.
- 2 www.fsci.umn.edu/Ted_labuza
- 3 www.chocolate.com.co
- 4 Castillo Araujo, Rildo.; Noreña, Hugo. Influencia de las Características del Cacao en Grano (THEOBROMA CACAO) como Materia Prima sobre la Calidad del Chocolate de Mesa. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales Mayo 2002
- 5 Rao, M. A. (1998) Phase/ State Transitions in Foods: chemical, structural and rheological changes. Ed. Marcel Dekker, Inc. New York.
- 6 www.manila.com.mx/rev_junio_2002
- 7 www.foodreference.com/html/fchocolate.html
- 8 www.britanniafood.com/media/news.
- 9 www.cals.wisc.edu
- 10 www.chocolatier-electro.com
- 11 www.cheng.cam.ac.uk
- 12 <http://wwwsoc.nii.ac.jp/crsj/journal01>
- 13 <http://xraywww.chem.uva.nl/xray/namen/malssen/tr-xrd.htm>

- 14 Anzaldúa, Morales, Antonio (1994). La Evaluación Sensorial de los Alimentos en la Teoría y la Práctica. Ed. Acribia, S.A. Zaragoza (España).
- 15 Rodríguez de Stouvenel, Aída. Madriñan, Cecilia. Manual de Métodos de Análisis Físico-Químicos de Alimentos. Universidad del Valle.
- 16 Gaviria, Luis.; Calderon, Carlos. Manual de Métodos Analíticos para el Control de Calidad en la Industria Alimentaria.
- 17 Chica Cardona, Bibiana.; Osorio Saldarriaga, Sandra. Determinación de la Vida de Anaquel del Chocolate de Mesa sin Azúcar en una Película de Propileno Biorientado. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales 2003.
- 18 Beckett, S. T. (1988). Fabricación y Utilización Industrial del Chocolate. Ed. Acribia, S.A. Zaragoza (España).

ANEXOS

ANEXO A

RESULTADOS DEL ANALISIS ESTADISTICO

Multiple Regression Analysis

 Dependent variable: Color

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Val
CONSTANT	102,796	6,61952	15,5293	0,00
Temp	1,78231	0,265035	6,72483	0,00
tiempo	2,05224	0,226654	9,0545	0,00

 Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Val
Model	2627,03	2	1313,51	63,60	0,00
Residual	495,638	24	20,6516		
Total (Corr.)	3122,67	26			

R-squared = 84,1277 percent
 R-squared (adjusted for d.f.) = 82,8051 percent
 Standard Error of Est. = 4,5444
 Mean absolute error = 3,18288
 Durbin-Watson statistic = 1,68529

Multiple Regression Analysis

 Dependent variable: II

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Val
CONSTANT	36,025	4,62728	7,78536	0,00
Temp	0,162721	0,185269	0,878298	0,38
tiempo	1,44873	0,158439	9,14377	0,00

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Val
Model	851,511	2	425,756	42,19	0,00
Residual	242,193	24	10,0914		
Total (Corr.)	1093,7	26			

R-squared = 77,8557 percent
 R-squared (adjusted for d.f.) = 76,0103 percent
 Standard Error of Est. = 3,17669
 Mean absolute error = 2,40222
 Durbin-Watson statistic = 0,695637

Multiple Regression Analysis

 Dependent variable: Rc

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Val
CONSTANT	0,15993	0,0981269	1,62983	0,11
Temp	0,015102	0,00392884	3,84389	0,00
tiempo	0,0346517	0,00335989	10,3134	0,00

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Val
Model	0,549752	2	0,274876	60,57	0,00
Residual	0,108915	24	0,00453812		
Total (Corr.)	0,658667	26			

R-squared = 83,4643 percent
 R-squared (adjusted for d.f.) = 82,0864 percent
 Standard Error of Est. = 0,0673656
 Mean absolute error = 0,0529983
 Durbin-Watson statistic = 1,06984

ANEXO B

Tabla No.1 Coordenadas de los Picos a T = 20°C

Línea	No de Semana de Almacenamiento	T = 20 °C		
		Inten-2?	Inten-2?	Inten-2?
-----	Semana 0	315-24.29	247-16.37	1397-19.36
	Semana 1	341-24.3	258-16.37	1436-19.35
-----	Semana 2	331-24.3	254-16.36	19.35-1490
	Semana 4	24.29-357	276-16.36	1574-19.36
-----	Semana 5	393-24.31	310-16.36	1711-19.36
	Semana 6	382-24.25	294-16.36	1719-19.36
-----	Semana 8	382-24.27	307-16.36	1736-19.33
	Semana 10	378-24.27	282-16.35	1699-19.32
-----	Semana 12	374-34.27	271-16.36	1647-19.32

Tabla No.2 Coordenadas de los Picos a T = 25 °C

Línea	No de Semana de Almacenamiento	T = 25 °C		
		Inten-2?	Inten-2?	Inten-2?
-----	Semana 0	315-24.29	247-16.37	1397-19.36
	Semana 1	320-24.10	246-16.36	1455-19.35
-----	Semana 2	735-24.07	479-16.36	2923-19.34
	Semana 4	448-24.08	278-16.33	1698-19.36
-----	Semana 5	488-24.08	282-16.36	1772-19.36
	Semana 6	514-24.07	280-16.33	1811-19.36
-----	Semana 8	535-24.04	297-16.31	1853-19.33
	Semana 10	546-24.05	298-16.32	1852-19.34
-----	Semana 12	529-24.03	253-16.29	1647-19.34

Tabla No.3 Coordenadas de los Picos a T = 28 °C

Línea	No de Semana de Almacenamiento	T = 25 °C		
		Inten-2?	Inten-2?	Inten-2?
-----	Semana 0	315-24.29	247-16.37	1397-19.36
	Semana 1	331-24.13	263-16.36	1481-19.36
-----	Semana 2	464-24.09	265-16.36	1551-19.36
	Semana 4	510-24.07	273-16.34	1782-19.36
-----	Semana 5	550-24.07	289-16.34	1770-19.36
	Semana 6	566-24.03	298-16.31	1766-19.34
-----	Semana 8	595-24.04	297-16.33	1880-19.34
	Semana 10	578-24.07	301-16.33	1871-19.34
-----	Semana 12	479-24.04	234-16.33	1472-19.34