



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Estudio del comportamiento viscoelástico
lineal de coberturas sabor chocolate
reducidas en calorías en función de las
variables de proceso**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA DE ALIMENTOS

PRESENTA

MELINA MARTÍNEZ LEYVA



MÉXICO, D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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 la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: PEDRO VILLANUEVA GONZÁLEZ

VOCAL: Profesor: MARCOS FRANCISCO BAEZ FERNÁNDEZ

SECRETARIO: Profesor: LUIS MEDINA TORRES

1er. SUPLENTE: Profesor: MARIANA RAMÍREZ GILLY

2° SUPLENTE: Profesor: ERNESTO SÁNCHEZ MENDOZA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 213, CONJUNTO E, FACULTAD DE QUÍMICA

ASESOR DEL TEMA: DR. LUIS MEDINA TORRES

SUSTENTANTE: MELINA MARTÍNEZ LEYVA

ÍNDICE GENERAL

	Página
ÍNDICE GENERAL	I
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABLAS	VII
ABREVIATURAS	VIII
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
I MARCO TEÓRICO	3
1.1 CHOCOLATE	3
1.1.1 Proceso para la elaboración de las coberturas de chocolate	5
1.1.2 Proceso de Conchado	6
1.1.3 Proceso de atemperado y maduración	7
1.2 PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS AFECTADAS DURANTE LA ELABORACIÓN DE LAS COBERTURAS SABOR CHOCOLATE	9
1.2.1 Efecto de la grasa	9
1.2.2 Efecto del emulsificante	10
1.2.3 Efecto del tamaño de partícula	11
1.2.4 Efecto de la temperatura de maduración	12
1.2.5 Efecto del tiempo de maduración	13
1.2.7 Efecto de la velocidad de agitación	14
1.2.7.1 Mezclado	15
1.3 HIDROCOLOIDES	17
1.3.1 Propiedades de la goma xantana	19

1.3.2	Propiedades de las carrageninas	22
1.3.2.1	Iota-carragenina	22
1.4	GENERALIDADES DE REOLOGÍA	24
1.4.1	Clasificación de los fluidos	27
1.4.1.1	Fluidos viscoelásticos	28
1.4.2	Viscoelasticidad lineal	29
1.4.3	Importancia de la reología en la investigación y en el procesamiento de alimentos	31
1.5	DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA	33
1.5.1	Dispersión de luz dinámica	33
1.5.2	Tamaño de partícula	35
1.6	CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	37
1.6.1	Aplicaciones comunes de la calorimetría diferencial de barrido	40
II	OBJETIVO GENERAL	41
	Objetivos particulares	41
III	JUSTIFICACIÓN	42
IV	HIPÓTESIS	42
V	DESARROLLO EXPERIMENTAL	43
5.1	Descripción de la metodología y los materiales	43
VI	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
6.1	Pruebas reológicas	49
6.1.1	Caracterización reológica de coberturas con goma xantana	50
6.1.1.1	Evaluación de $G' = G''$ en función del tiempo de maduración a temperaturas constantes para las coberturas con goma xantana	52
6.1.2	Caracterización reológica de coberturas con iota-carragenina	55

6.1.3 Comparación reológica de coberturas elaboradas con goma xantana contra las que se elaboraron con iota-carragenina	57
6.2 Pruebas de determinación de tamaño de partícula	61
6.3 Pruebas de calorimetría diferencial de barrido	67
6.4 Análisis global de los resultados de las coberturas de chocolate reducidas en calorías	71
VII CONCLUSIONES	74
VIII RECOMENDACIONES	75
IX ANEXOS	76
ANEXO I. Funcionamiento del reómetro TA Instrument AR2000®	76
ANEXO II. Funcionamiento del equipo ZETASIZER NANO	79
ANEXO III. Funcionamiento del equipo de DSC TA-60WS	81
ANEXO IV. Resultados complementarios	86
A. Reología de Coberturas realizadas con goma xantana, rotor-estator y con goma xantana y cinta helicoidal	86
B. Puntos de entrecruzamiento para las coberturas con goma xantana y cinta helicoidal a 30 y 35 °C	93
C. Reología de Coberturas realizadas con iota-carragenina, rotor-estator	95
X BIBLIOGRAFÍA	99

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Elaboración de chocolate.	5
Figura 2. Flujo de cizalla.	6
Figura 3. Flujo elongacional.	6
Figura 4. Influencia del contenido de grasa sobre los parámetros de viscosidad en dos chocolates con leche. (1) Chocolate fino 5.75 % partículas > 20 μm , (2) Chocolate “medio grueso” 16 % partículas > 20 μm .	10
Figura 5. Representación de las partículas presentes en emulsiones de chocolate.	12
Figura 6. Efecto de la relación tiempo-temperatura en el proceso de maduración.	14
Figura 7. Efecto del tiempo de maduración sobre la viscosidad del chocolate.	14
Figura 8. Tanque con deflectores y agitador de turbina de paletas planas con patrón de flujo axial, a) vista lateral, b) vista de fondo.	16
Figura 9. Esquema de un agitador de cinta helicoidal.	16
Figura 10. Rotor-estator diseño de conjunto.	17
Figura 11. Aspas del rotor-estator (parte superior).	17
Figura 12. Estructura de la goma xantana.	21
Figura 13. Estructura de la iota-carragenina.	23
Figura 14. Diagrama reológico.	27
Figura 15. Luz dispersada cayendo en el detector.	33
Figura 16. Diámetro de una esfera equivalente de un cilindro de 100x20 μm	35
Figura 17. Ejemplo de termograma.	38
Figura 18. Principio de la calorimetría de barrido diferencial.	38
Figura 19. Viscoelasticidad de cobertura comercial tipo Ganaché elaborada a 30 °C, 150 rpm y 36 h.	50
Figura 20. Evaluación de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para la cobertura GX, RE, 36 h y 35 °C.	51
Figura 21. Evaluación de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para la cobertura GX, CH, 24 h y 35 °C.	52
Figura 22. Puntos de intersección de G' y G'' en función del tiempo de maduración y a una temperatura de maduración constante, con una temperatura de análisis reológico de 25 °C para las coberturas elaboradas con GX y RE.	53
Figura 23. Puntos de intersección de G' y G'' en función del tiempo de maduración y a una temperatura de maduración constante, con una temperatura de análisis reológico de 30 °C para las coberturas elaboradas	54

con GX y RE.

Figura 24. Puntos de intersección de G' y G'' en función del tiempo de maduración y a una temperatura de maduración constante, con una temperatura de análisis reológico de 35 °C para las coberturas elaboradas con GX y RE. 54

Figura 25. Puntos de intersección de G' y G'' en función del tiempo de maduración y a una temperatura de maduración constante, con una temperatura de análisis reológico de 25 °C para las coberturas elaboradas con GX y CH. 55

Figura 26. Evaluación de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para la cobertura IC, RE, 36 h y 35 °C. 56

Figura 27. Determinación de DTP para la cobertura GX, RE, 36 h y 35 °C. 62

Figura 28. Determinación de DTP para la cobertura GX, CH, 24 h y 35 °C 62

Figura 29. Determinación de DTP para la cobertura IC, RE, 36 h y 35 °C. 62

Figura 30. Termograma para la cobertura GX, RE, 36 h y 35 °C. 68

Figura 31. Termograma para la cobertura GX, CH, 24 h y 35 °C. 68

Figura 32. Termograma para la cobertura IC, RE, 36 h y 35 °C. 68

Figura 33. Reómetro AR2000[®] de esfuerzos controlados. 76

Figura 34. Perfil de tiempo de un experimento de cizalla simple oscilatoria. 77

Figura 35. Respuesta oscilatoria de esfuerzo y deformación de un material viscoelástico. 77

Figura 36. Sistema de platos paralelos. 77

Figura 37. Determinación del rango de viscoelasticidad lineal con la prueba de amplitud. 77

Figura 38. Equipo Zetasizer ZS de la serie Nano. 79

Figura 39. Operación del Zetasizer de la serie Nano. 80

Figura 40. Equipos necesarios para realizar las pruebas de DTP. 80

Figura 41. Calorímetro de barrido diferencial DSC TA-60WS. 81

Figura 42. Esquema del calorímetro diferencial de barrido DSC TA-60WS. 83

Figura 43. Fusión endotérmica típica para una muestra de peso molecular bajo, y material de alta pureza. 84

Figura 44. Calentamiento del vidrio. La transformación exotérmica corresponde a la cristalización del material, la transformación endotérmica representa la fusión de la fase cristalina. 85

Figura 45. Evaluación de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para las coberturas con GX y RE a 25 °C de temperatura de maduración: (A) 12 h, (B) 24 h, (C) 36 h y (D) 48 h. 87

Figura 46. Evaluación de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para las coberturas GX y RE a 30 °C de temperatura de maduración: (A) 12 h, (B) 24 h, (C) 36 h y (D) 48 h. 88

Figura 47. Evaluación de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para las coberturas GX y RE a 35 °C de temperatura de maduración: (A) 12 89

h, (B) 24 h, (C) 36 h y (D) 48 h.

Figura 48. Evaluación de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para las coberturas GX y CH a 25 °C de temperatura de maduración: (A) 12 h, (B) 24 h, (C) 36 h y (D) 48 h. 91

Figura 49. Evaluación de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para las coberturas GX y CH a 30 °C de temperatura de maduración: (A) 12 h, (B) 24 h, (C) 36 h y (D) 48 h. 92

Figura 50. Evaluación de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para las coberturas GX y CH a 35°C de temperatura de maduración: (A) 12 h, (B) 24 h, (C) 36 h y (D) 48 h. 93

Figura 51. Puntos de intersección de G' y G'' en función del tiempo de maduración y a una temperatura de maduración constante, con una temperatura de análisis reológico de 30 °C para las coberturas elaboradas con GX y CH. 94

Figura 52. Puntos de intersección de G' y G'' en función del tiempo de maduración y a una temperatura de maduración constante, con una temperatura de análisis reológico de 35 °C para las coberturas elaboradas con GX y CH. 94

Figura 53. Evaluación de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para las coberturas con IC y RE a 25 °C de temperatura de maduración: (A) 12 h, (B) 24 h, (C) 36 h y (D) 48 h. 96

Figura 54. Evaluación de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para las coberturas con IC y RE a 30 °C de temperatura de maduración: (A) 12 h, (B) 24 h, (C) 36 h y (D) 48 h. 97

Figura 55. Evaluación de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para las coberturas con IC y RE a 35 °C de temperatura de maduración: (A) 12 h, (B) 24 h, (C) 36 h y (D) 48 h. 98

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Modelos reológicos para alimentos.	26
Tabla 2. Comparación reológica a una frecuencia de 5 rad s^{-1} .	57
Tabla 3. Resultados de las pruebas de determinación del tamaño de partícula para las coberturas elaboradas con goma xantana.	62
Tabla 4. Resultados de calorimetría diferencial de barrido para las coberturas elaboradas con goma xantana.	69
Tabla 5. Determinación de las porciones calóricas de las coberturas con goma xantana y con κ -Carragenina.	72
Tabla 6. Aporte calórico de la cobertura tipo Ganaché y de las coberturas elaboradas con goma xantana y con κ -carragenina.	73

Abreviaciones

Goma xantana	GX
Iota-carragenina	IC
Impulsor rotor-estator	RE
Impulsor cinta helicoidal	CH
Calorimetría de barrido diferencial	CBD
Distribución del tamaño de partícula	DTP
Dispersión de luz dinámica	DLD
Triglicéridos	TAG
Entalpía	ΔH
Entalpía de fusión	ΔH_f
Entropía	ΔS
Energía de Gibbs	ΔG
Capacidad calorífica	C_p
Componente elástica	G'
Componente viscosa	G''
Intensidad de la distribución de partículas	PDI

RESUMEN

Las coberturas de chocolate son dispersiones que consisten de sólidos (cocoa, azúcares y aditivos) dispersados en manteca de cacao como fase continúa. La respuesta mecánica al flujo de una cobertura de chocolate esta determinada por la composición de la muestra, así como por las diferentes etapas involucradas durante su procesamiento. Las propiedades mecánicas al flujo (viscoelasticidad lineal) de las coberturas de chocolate fueron estudiadas en este trabajo, en el proceso de conchado se emplearon dos tipos de impulsores: rotor-estator y cinta helicoidal, además de emplear sustitutos de grasa (goma xantana y iota-carragenina), de esta forma se buscó obtener, coberturas con mejores propiedades al flujo respecto a una muestra comercial tipo Ganaché de la marca Chantilly; además cabe mencionar que la cobertura comercial está elaborada con el método de conchado tradicional, empleando rodillos. Las coberturas fueron sometidas a diferentes temperaturas (25, 30 y 35 °C) y diferentes tiempos (12, 24, 36 y 48 h) de maduración. A la par con la respuesta reológica, se llevaron a cabo pruebas de distribución del tamaño de partícula y calorimetría de barrido diferencial, a fin de obtener las mejores condiciones de preparación durante el proceso de conchado y maduración, desde el punto de vista reológico.

INTRODUCCIÓN

La cobertura de chocolate se caracteriza por ser un tipo de material duro al tacto y se quiebra fácilmente cuando es sometida a esfuerzos mecánicos. La viscosidad de una cobertura de chocolate esta determinada por la composición de la muestra, así como por las diferentes etapas involucradas durante su procesamiento. Estas emulsiones son ampliamente utilizadas para proporcionar dulzor y recientemente, se ha comenzado a elaborar coberturas reducidas en calorías disminuyendo el contenido de grasa y/o azúcar en favor de la salud de los consumidores. Los atributos mecánicos de este tipo de emulsiones son estudiadas por medio de las propiedades al flujo y gracias a ello se pueden reducir los costos en los procesos de manufactura.

Durante el proceso de conchado se convierte chocolate de un polvo laminado o una pasta espesa y seca, a un líquido que fluya libremente y se pueda utilizar para fabricar otros productos, esto implica el recubrimiento de las superficies de las partículas sólidas con grasa, de modo que se puedan deslizar unas junto a otras. Durante la maduración del chocolate, se logra una correcta cristalización de las moléculas de la manteca de cacao. El objetivo de este trabajo, fue estudiar el proceso de conchado mediante sus propiedades de viscoelasticidad lineal, la distribución del tamaño de partícula; así como la calorimetría de barrido diferencial de las coberturas sabor chocolate elaboradas con dos hidrocoloides (goma xantana y iota-carragenina) como sustitutos de grasa.

I MARCO TEÓRICO

En este capítulo se definirán los conceptos más relevantes para un mejor entendimiento de la importancia del procesamiento de las coberturas de chocolate, así como de las técnicas que se utilizadas.

1.1 CHOCOLATE

El chocolate es una sustancia fascinante, la calidad de un chocolate está determinada por el origen, el porcentaje de sus componentes y por el proceso de elaboración. En general, los chocolates de mayor calidad, son los que contienen un alto porcentaje de componentes de cacao (cocoa y manteca) y los que se someten a un proceso denominado “conchado”; el cual se definirá posteriormente. Las propiedades de la fase grasa, así como los sólidos de cacao, leche y azúcar determinan las características de sabor y textura, es por ello que los consumidores prefieren estos productos ^[34, 37, 51].

El Chocolate se obtiene por un proceso adecuado de fabricación a partir de materias de cacao que pueden combinarse con productos lácteos, azúcares y/o edulcorantes, y otros aditivos. Para constituir distintos productos de chocolate, pueden añadirse otros productos alimenticios comestibles, a excepción de la harina, el almidón y grasas animales distintas a la grasa de leche. Las adiciones de los aditivos en combinación se limitarán al 40 % del peso total del producto terminado, la adición de grasas vegetales

distintas de la manteca de cacao no deberá exceder del 5 % del producto terminado, tras deducir el peso total de cualquier otro producto alimenticio comestible, sin reducir el contenido mínimo de las materias de cacao ^[53].

La definición de chocolate según la NOM-186-SSA1/SCFI-2002 es: “producto homogéneo elaborado a partir de la mezcla de dos o más de los siguientes ingredientes: pasta de cacao, manteca de cacao, cocoa, adicionado de azúcares u otros edulcorantes, así como de otros ingredientes opcionales, tales como productos lácteos y aditivos para alimentos, encontrándose dentro de éste diferentes variedades”.

La cobertura de chocolate debería contener, en extracto seco, no menos del 35 % de extracto seco total de cacao, del cual no menos del 31 % será manteca de cacao y el 2.5 %, por lo menos, extracto seco magro de cacao ^[53].

El chocolate se ha reportado como un fluido no newtoniano, una suspensión densa que consiste de partículas no grasas (cacao, azúcares, etc.) dispersadas en manteca de cacao como fase continua. La determinación de las propiedades reológicas del chocolate, son muy importantes en el proceso de manufactura para obtener una alta calidad del producto con una buena textura ^[46].

El chocolate de cobertura puede ser negro o con leche, pero en todo caso se trata de un chocolate con un 55 % de cacao y una proporción de manteca de cacao de alrededor del 30 % ^[53]. La cobertura se utiliza, para conseguir un alto brillo al templar el chocolate, porque se funde fácilmente y es muy moldeable ^[1]. La elaboración del

chocolate consiste en varias etapas: mezclado, atemperado, conchado, maduración y moldeado ^[21].

1.1.1. Proceso para la elaboración de las coberturas de chocolate

Para la elaboración de chocolate (ver Figura 1), no se ha desarrollado ningún procedimiento completamente uniforme, admitido para todas las empresas. Muchas de las tecnologías de elaboración se encuentran en un estado empírico. Sin embargo, existen rangos operativos comunes y básicos que son compartidos por las empresas molineras de cacao y de manufactura de chocolate ^[46]. En los puntos siguientes se definen algunos de los pasos principales para la elaboración de la cobertura de chocolate; pero, para fines de este proyecto se partirá desde el proceso de conchado, y se estudiará el efecto que tienen sobre la cobertura.

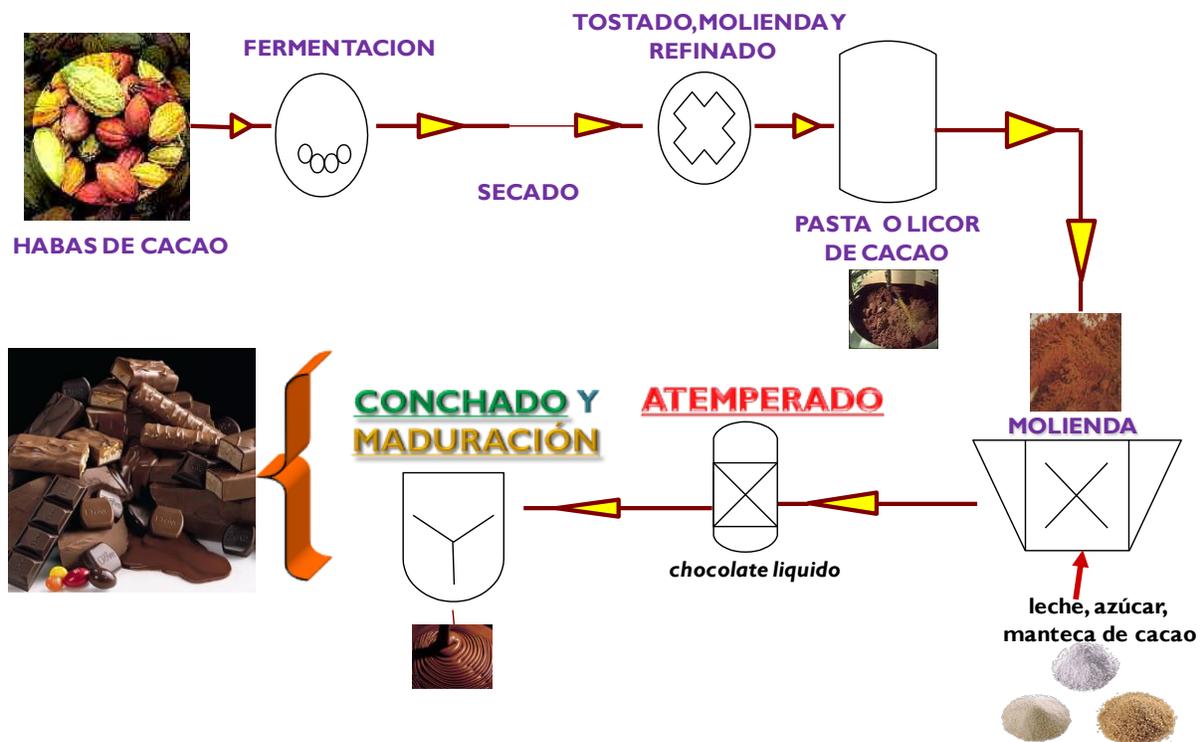


Figura 1. Elaboración de chocolate.

1.1.2 Proceso de Conchado

La concha para el chocolate fue inventada por Rudi Lindt en Suiza en 1878 y se le atribuyo este nombre por que se asemejaba en forma a las conchas. Lindt dijo que este proceso ayudaba a que su chocolate fuese más suave y además modificaba su sabor. Hoy en día, además de que ayuda a modificar el sabor del chocolate y la fusión en boca, determina la viscosidad final del chocolate líquido antes de destinarlo a un producto final ^[10]. El conchado convierte al chocolate de un polvo laminado o una pasta espesa y seca a un líquido que fluya libremente y el cual, se puede utilizar para fabricar otros productos, esto implica el recubrimiento de las superficies de las partículas sólidas con grasa, de modo que se puedan deslizar unas junto a otras ^[35].

Para realizar esta etapa en la elaboración de la cobertura de chocolate, se utiliza un proceso de cizallamiento por medio de un flujo inducido por agitación y calentamiento que transforma los ingredientes (azúcar, leche, licor de cacao, etc.) en un “líquido homogéneo” ^[46]. Se utilizan dos tipos de flujo, el de *cizalla*, donde el chocolate se mueve entre dos superficies por medio de dos rodillos, uno estático y otro en movimiento (Figura 2); y el *elongacional*, donde el chocolate entra por el extremo ancho y se va mezclando por medio del rodillo y la pared de la concha (Figura 3) ^[35].

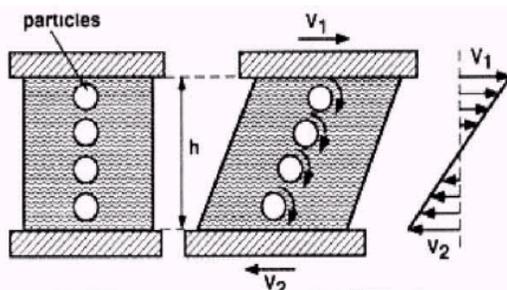


Figura 2. Flujo de cizalla.

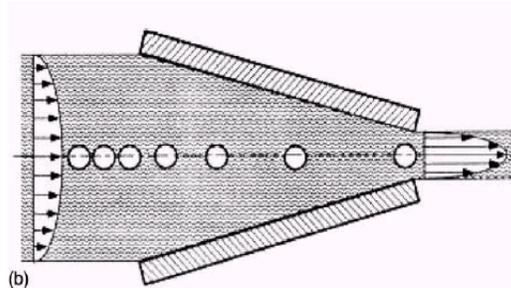


Figura 3. Flujo elongacional.

Por otro lado, en el proceso de conchado se utilizan diferentes tipos de máquinas como [10, 11, 35].

- A. Concha longitudinal (flujo de cizalla). Consiste en una artesa de granito en la que se aloja un rodillo de granito, este rodillo empuja el chocolate hacia adelante y hacia atrás durante un largo periodo de tiempo (días). Estas conchas tienen un mal control de temperatura y un elevado consumo de energía.
- B. Conchas giratorias o rotatorias. Los mezcladores giran en el interior del cuerpo del depósito, que constituye el exterior de la concha, y del mismo modo que la concha longitudinal, tienen mal control de temperatura.

Los parámetros que influyen en el conchado son la distribución del tamaño de partícula, el contenido de grasa y el atemperado del chocolate; estos parámetros se ven reflejados en las propiedades reológicas y los costos de producción del chocolate [45].

1.1.3 *Proceso de atemperado y maduración*

El atemperado del chocolate, es el proceso en el cual logramos una correcta cristalización de las moléculas de la manteca de cacao. El proceso de paso para el cambio de estado líquido a sólido de la manteca de cacao, se debe realizar en unas condiciones determinadas, dado que se considera que la manteca de cacao tiene una estructura polimórfica, es decir, esta formada por grasas diferentes y cada una de ellas tiene puntos de fusión diferentes [5, 7]. La dificultad del atemperado, reside en que todas las moléculas de la manteca se mueven en una única dirección, lo que hace necesario que haya movimiento para lograr una cristalización estable. El atemperado es un

proceso necesario para todos aquellos productos secos que contengan manteca de cacao como ^[68]:

- Coberturas de chocolate, cuando se trabajan para elementos decorativos.
- Mezclas de cobertura y manteca, si se pretende un resultado con brillo.

El objetivo del atemperado es lograr que la pieza se quiebre perfectamente y sobretodo una superficie muy brillante. Gracias a este proceso, podemos almacenar chocolate sin alteración de sus propiedades, hasta los 35 °C ^[10]. De realizar un perfecto atemperado la textura en boca es muy diferente, ya que se liberan de forma más explosiva las propiedades aromáticas propias de cada chocolate ^[8]. Durante el proceso de atemperado, se busca que la forma cristalina de la manteca de cacao usada en la fabricación del chocolate tenga una estructura más estable. Parte importante del atemperado involucra una fusión y un enfriamiento, de tal manera que el chocolate fundido resulta ser una suspensión de sólidos no grasos (azúcar y cocoa) en una fase continua de manteca de cacao ^[9].

El proceso de maduración, es un proceso que controla la cristalización, donde es uno de los pasos mas importantes en la manufactura del chocolate debido a que es responsable de diversas características de calidad tales como dureza, rompimiento a temperatura ambiente, fusión rápida y completa en la boca, liberación de sabor, desmolde sencillo ^[19].

La manteca de cacao fundida ha sido documentada como un fluido newtoniano ^[56], sin embargo cuando los sólidos del cacao están presentes, el chocolate fundido presenta

un comportamiento no newtoniano ^[73]. La viscosidad del chocolate es afectada por la composición de la muestra, así como por las diferentes etapas involucradas durante su procesamiento ^[17]. Es conocido que la viscosidad del chocolate disminuye con un incremento en la cantidad de grasas y emulsificantes (lecitinas principalmente), pero aumenta conforme el contenido de humedad se incrementa. De esta manera, el atemperado (que induce la cristalización parcial de manteca de cacao) aumenta la viscosidad y el valor del esfuerzo cortante ^[56]. Diversos trabajos sobre viscosidad y atemperado han sido documentados para demostrar la gran influencia del corte en esta etapa ^[14], algunos estudios adicionales han mostrado, como los diferentes tipos de cristal pueden aparecer en la precristalización y los diferentes métodos existentes para monitorearlos ^[67].

1.2 PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS AFECTADAS DURANTE LA ELABORACIÓN DE LAS COBERTURAS SABOR CHOCOLATE

1.2.1 Efecto de la grasa

La grasa láctea tiene el mismo efecto que la manteca de cacao sobre la viscosidad al ser añadida a 40 °C, pero disminuye la velocidad de agitación y hace que el chocolate final sea más blando. Así mismo, la grasa láctea disminuye el punto de fusión en la boca. Por consiguiente, las dos grasas deben estar presentes. La grasa debe encontrarse en forma libre para facilitar el flujo ^[10]. La mayoría de los chocolates contienen de 25 a 35 % de grasa, la cantidad real aparente, dependerá del proceso que

se vaya a utilizar, es necesaria cierta cantidad para que la película de chocolate permanezca en el rodillo y la concha no se sobrecargue [7].

El efecto de un 1 % (p/v) de grasa extra sobre la viscosidad, depende de la cantidad que haya y también de que parámetros de viscosidad estamos considerando. En la Figura 4, se observa que cuando hay un contenido de grasa del 32 % hay muy pocos cambios en la viscosidad con adiciones de grasa, por otro lado, cuando se aumenta 1 % de grasa a un contenido inicial de 28 %, este tiene un efecto sobre la viscosidad, la cual se reduce casi a la mitad [63].

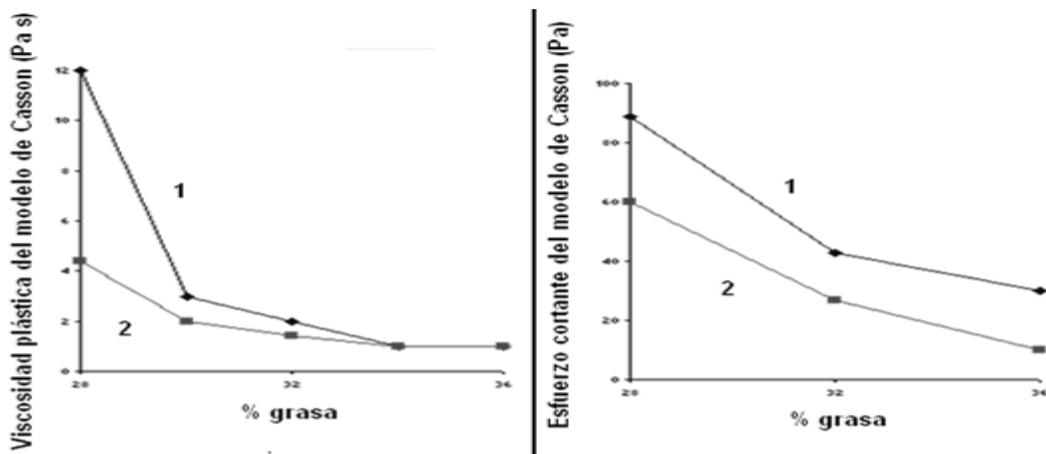


Figura 4. Influencia del contenido de grasa sobre los parámetros de viscosidad en dos chocolates con leche. (1) Chocolate fino 5.75% partículas > 20 µm; (2) Chocolate "medio grueso" 16% partículas > 20 µm.

1.2.2 Efecto del emulsificante

El papel de un emulsificante, es formar una barrera entre dos sustancias inmiscibles, juega un papel importante entre la separación de los glóbulos de agua en la grasa. En el chocolate hay poca agua, por lo tanto el emulsificante atrapa agua pero repele la grasa. El azúcar y otras partículas sólidas fluyen unas contra otras en un chocolate líquido, de modo que, la superficie de estas partículas, deben estar recubiertas por grasa [10, 11]. De aquí la importancia de estudiar el efecto que tienen la GX y la IC en la

elaboración de este tipo de coberturas y más adelante se estudiarán sus propiedades y características principales.

La lecitina es un emulsificante muy utilizado en productos a base de chocolate, es una sustancia de origen natural, tiene la capacidad de unirse fuertemente al azúcar, por lo tanto facilita el flujo. Por otro lado, demasiada lecitina disminuye la viscosidad ^[58].

1.2.3 Efecto del tamaño de partícula

Normalmente, el tamaño de partícula es medido, por medio de una estimación del volumen de las partículas sólidas y asumiendo que el sistema tiene una densidad constante. El chocolate es un pequeño número de partículas grandes, que darán una textura arenosa ^[2]. Las partículas más grandes tienen importancia en la sensación que produce el chocolate en la boca en lo que respecta a su grado de textura (arenosidad), pero las más pequeñas son importantes en lo que se refiere a las propiedades de fluencia del chocolate. ^[10]. Esto se debe a la gran cantidad de grasa que es necesaria para recubrirlas, de manera que se pueden desplazar unas junto a otras en el chocolate líquido ^[63]. Debido a esto, es necesario reducir el tamaño de partícula por lo que se forma una gran cantidad de superficies nuevas, que estarán utilizando la grasa que es necesaria para que el chocolate pueda fluir ^[4].

Se ha mostrado que las partículas finas hacen más espeso el chocolate, por que reducen la cantidad de grasa presente en el chocolate que permite que las partículas pasen unas junto a otras. Sin embargo, no afecta a los parámetros de flujo del mismo

modo. En general, el tamaño de partícula determina la calidad y estabilidad de las emulsiones, así como, su estructura va a depender de la formulación, el manejo y proceso del producto (Figura 5) [45].

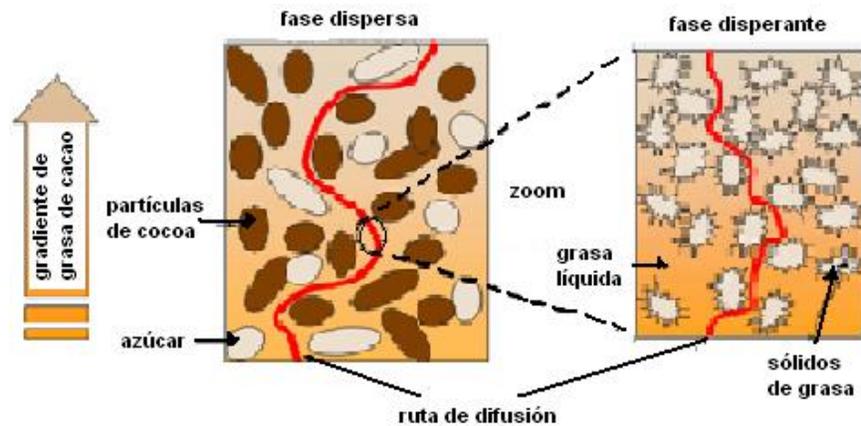


Figura 5. Representación de las partículas presentes en emulsiones de chocolate.

1.2.4 Efecto de la temperatura de maduración

La temperatura juega un papel importante, esta modifica la textura y la viscosidad del chocolate, de tal forma que cambia las propiedades de fluencia de la grasa aparente [1]. La temperatura de la boca es aproximada a 37 °C, esta es superior al punto de fusión del chocolate, de modo que el chocolate funde rápidamente, especialmente si es sometido a un mezclado intenso [58]. Sin embargo, a temperatura mayor de 70 °C el chocolate con leche empieza a desarrollar cambios que van a originar un sabor a cocido y diferencias en la viscosidad del mismo.

Algunos fabricantes de chocolate, utilizan temperaturas mayores a 100 °C para promover sabores de tipo Maillard. Debido a la poca cantidad de agua presente, estos sabores no son tan fuertes como los desarrollados durante el desecado de leche a altas temperaturas. En algunos chocolates con sabor a leche, deben evitarse sabores tipo

Maillard, de manera que las temperaturas de conchado deben mantenerse por debajo de los 50 °C ^[10]. Esta característica se debe cumplir también en chocolates sin azúcar que contienen polialcoholes; en este caso, las altas temperaturas funden los cristales que posteriormente pueden volver a solidificar como conglomerados arenosos ^[63].

1.2.5 Efecto del tiempo de maduración

El sabor del chocolate depende de la combinación de tiempo y temperatura empleados, por lo tanto, a una temperatura de maduración más alta a 35 °C, implica un tiempo de proceso menor como se muestra en la Figura 6 ^[20], en donde se observa que los cristales tienen mayor orden a bajas temperaturas y un tiempo prolongado.

Por otro lado, el tiempo de maduración también va a afectar a la viscosidad, como se muestra en la Figura 7 ^[46], donde se tiene al mismo chocolate con diferentes gradientes de deformación tangencial, se observa que todos alcanzan el equilibrio a diferentes valores de viscosidad y los retienen, sea cual sea el tiempo que son sometidos a esta gradiente. Esto significa que, dentro de los gradientes de deformación normales empleados en el conchado, cuanto mayor sean estos, mayor fluidez tendrá el chocolate ^[47].

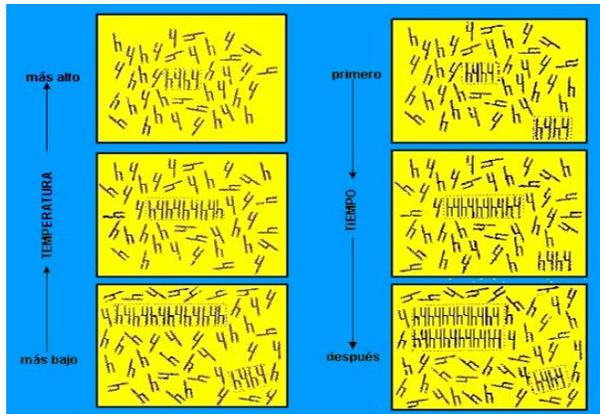


Figura 6. Efecto de la relación tiempo-temperatura en el proceso de maduración.

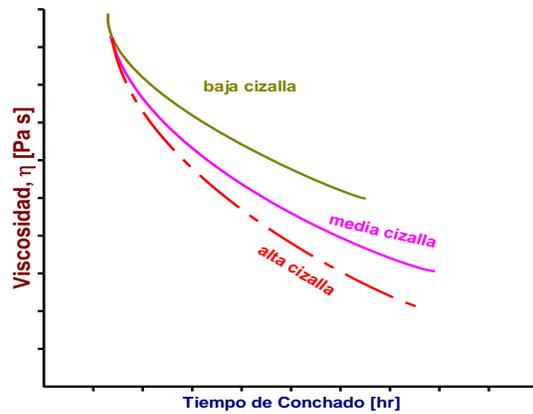


Figura 7. Efecto del tiempo de maduración sobre la viscosidad del chocolate.

1.2.7 Efecto de la velocidad de agitación

La velocidad de agitación en el conchado es importante por el diseño de la concha y sus mezcladores, otros factores importantes son el orden de agitación de los ingredientes ^[10]. El modo de control de los elementos de conchado también afectará a la viscosidad del chocolate líquido final.

Tradicionalmente los brazos de amasado, han tenido una o dos velocidades; se puede invertir el giro una vez que el chocolate este fluido. Debido a esto, durante los periodos prolongados en la concha, se utiliza poca energía y baja eficiencia en el mezclado. Hoy en día, esto se controla aumentando la velocidad cada vez que se cae el consumo de energía. Este tipo de control permite la producción de un chocolate más fluido en un tiempo menor, además, la velocidad de corte promueve la cristalización de las grasas a un punto de fusión mayor ^[13, 14, 65].

Como ya se mencionó, el conchado afectará a la viscosidad de las coberturas elaboradas, es por ello que se dan las características importantes del mezclado y de los impulsores que se están proponiendo para llevar a cabo el proceso de conchado.

1.2.7.1 Mezclado

En los procesos industriales, muchas operaciones dependen de la agitación y el mezclado eficaz de los fluidos; por lo general, la agitación se refiere a forzar un fluido por medios mecánicos para que adquiera un movimiento circulatorio en el interior de un recipiente. El mezclado implica partir de dos fases individuales, tales como un fluido y un sólido pulverizado o dos fluidos, y lograr que ambas fases se distribuyan al azar entre sí ^[12]. Existen varios objetivos en la agitación de fluidos y algunos de ellos son:

- a. Mezclado de dos líquidos miscibles, tales como alcohol etílico y agua.
- b. Disolución de sólidos en líquidos, tales como sal en agua.
- c. Dispersión de un segundo líquido, inmisible con el primero, para formar una emulsión o suspensión de gotas diminutas.

Generalmente, los líquidos se agitan en un recipiente cilíndrico que puede estar cerrado o abierto. La altura del líquido debe equivaler en forma aproximada al diámetro del tanque. Un motor eléctrico impulsa al propulsor agitador que está montado en un eje. En la Figura 8 se muestra un sistema de agitación típico.

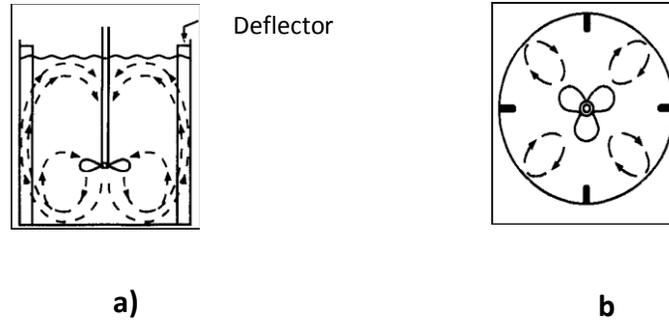


Figura 8. Tanque con deflectores y agitador de turbina de paletas planas con patrón de flujo axial, a) vista lateral, b) vista de fondo.

Los agitadores de cinta helicoidal (Figura 9) se usan para soluciones sumamente viscosas y opera a pocas rpm, en la región laminar. La banda se forma en una trayectoria helicoidal y está unida a un eje central. El líquido se mueve en una trayectoria de flujo hacia abajo en el centro y hacia arriba a los lados, con movimiento de giro. Otros tipos semejantes son el de banda helicoidal doble y el de banda helicoidal con tornillo. Un agitador helicoidal da lugar a tiempos de mezcla mucho más cortos para el mismo consumo de potencia, pero es más lento que la turbina para líquidos viscosos. Los tiempos de mezcla con hélices son altos en comparación con las turbinas, pero el consumo de potencia es más de un orden de magnitud inferior para la misma velocidad del agitador.

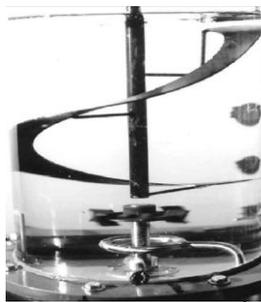


Figura 9. Esquema de un agitador de cinta helicoidal.

Por otro lado un impulsor de tipo rotor-estator (ver Figura 10), es ideal para homogenización de fluidos de baja viscosidad, solubilidad, emulsificación, pastosidad,

trituration y reducción de partículas. Aplican trituración de gran intensidad hidráulica y mecánica. Las cuatro aspas (ver Figura 11), corren a velocidades periféricas de 3000 a 4000 rpm en compañía de un estator fijo; mientras la aspas giran, todo pasa a través de las aberturas del estator, la partículas se someten a esfuerzo cortante y se expulsa el material a altas velocidades en el medio, tan rápido como el material es expulsado más estirado dentro de la zona de esfuerzo cortante eliminando aglomerados, la mezcla en general es sometida a una trayectoria radial ^[61].



Figura 10. Rotor-estator diseño de conjunto.



Figura 11. Aspas del rotor-estator (parte superior).

1.3 HIDROCOLOIDES

Los hidrocoloides pueden ser definidos en términos prácticos como moléculas de alto peso molecular con características hidrofílicas o hidrofóbicas que, usualmente, tienen propiedades coloidales, con capacidad de producir geles al combinarse con el solvente apropiado. También se puede usar el término goma, el cual se aplica a una gran variedad de sustancias con características gomosas. Sin embargo, es más común la utilización del término goma para referirse a polisacáridos o sus derivados, obtenidos de plantas o por procesamiento microbiológico, que al dispersarse en el agua, producen soluciones o mezclas viscosas ^[25].

Las gomas tienen como atributos en el procesamiento de los alimentos ser emulsificantes, estabilizantes y espesantes. Además, algunas son agentes gelificantes, agentes de suspensión que aumentan la capacidad para la dispersión de gases en sólidos o líquidos. La industria alimentaria, así como otras aplicaciones industriales de las gomas, aprovecha de sus propiedades físicas, especialmente su viscosidad y su estructura coloidal ^[39; 71, 72].

Puesto que las gomas tienen funciones estabilizantes en muchos alimentos, es importante hacer notar, que un estabilizante alimenticio es cualquier material que al ser adicionado a un alimento, aumenta su tiempo de almacenamiento; aunque existe una definición menos amplia, que define a un estabilizante como un material que reduce la tasa en la cual suceden algunos cambios dentro de un producto alimenticio durante su almacenamiento, transporte y manipuleo; esto es, los estabilizantes retardan o evitan cualquiera de los siguientes procesos ^[71, 72]:

- Cristalización, usualmente del agua o azúcar.
- Sedimentación gravitacional de partículas en suspensión.
- Encuentro entre partículas, gotitas o burbujas en un medio fluido.
- Floculación, coagulación o coalescencia de fracciones dispersas.
- Descremado.
- Pérdida de pequeñas moléculas o iones debido a cambios en el potencial químico del ión o molécula disuelta, o debido a la formación de una película impermeable.

- Sinéresis en geles. Aunque la sinéresis usualmente sucede como resultado de la presencia de gomas, en algunos casos donde una goma es adicionada para formar un gel (esto es una función no estabilizante), una u otra goma pueden ser adicionadas para prevenir la sinéresis, convirtiéndose, por tanto, en un estabilizante.

1.3.1 Propiedades de la goma xantana

La GX es un producto utilizado desde 1969, se desarrolló en Estados Unidos, como parte de un programa para buscar nuevas aplicaciones del maíz, ya que se pueden producir por fermentación del azúcar, que puede obtenerse previamente a partir del almidón de maíz, por la bacteria *Xanthomonas campestris*. El hecho de que se trate de un polisacárido ramificado explica en gran parte, las extraordinarias características de capacidad viscosificantes y estabilidad que presentan las soluciones de esta goma, lo que ha hecho que sus aplicaciones sean muy amplias en varias industrias, incluyendo la de alimentos ^[57].

La GX es completamente soluble en agua fría o caliente y produce elevadas viscosidades en bajas concentraciones, además de poseer una excelente estabilidad al calor y a cambios de pH, es utilizada en muchos productos como espesante, estabilizante y agente para mantener suspensiones. No es capaz por sí misma de formar geles, pero sí, de conferir a los alimentos una gran viscosidad empleando concentraciones relativamente bajas de substancia ^[57].

La GX se utiliza en emulsiones, como salsas, helados y para estabilizar la espuma de la cerveza. Mezclada con otros polisacáridos, especialmente con la goma de algarrobo, es capaz de formar geles, utilizándose entonces en pudines y otros productos. Se utiliza para dar consistencia a los productos bajos en calorías. Prácticamente no se metaboliza en el tubo digestivo, eliminándose en las heces. No se conoce ningún efecto adverso y tiene un comportamiento similar al de la fibra presente de forma natural en los alimentos. Funciona como un coloide hidrófilo que espesa, suspende y estabiliza emulsiones y otros sistemas basados en agua ^[36]. Las funciones más relevantes de la GX son ^[26]:

- No forma geles, aunque en mayores proporciones tiene un comportamiento “pseudoplástico”; es decir, con viscosidad similar a una salsa tipo ketchup, que parece un gel en reposo, pero es un líquido fluido.
- Emulsionante: permite ligar aceite con líquidos de base acuosa.
- Soluble en agua fría o caliente y en soluciones tanto ácidas como alcalinas.
- No añade color a las mezclas.
- Se puede utilizar en preparaciones con alcohol.
- Resiste la congelación y descongelación.
- Retarda la formación de cristales en la congelación y permite conseguir helados mucho más cremosos que en las preparaciones clásicas caseras.
- En alimentos y preparaciones bajas en calorías se utiliza para sustituir la sensación untuosa que tienen los alimentos más grasos, por ejemplo la leche de coco ligera.

La goma xantana es un polisacárido con un esqueleto de β -D-glucosa como la celulosa (Figura 12) [30], pero cada segunda unidad de glucosa está conectada a un trisacárido

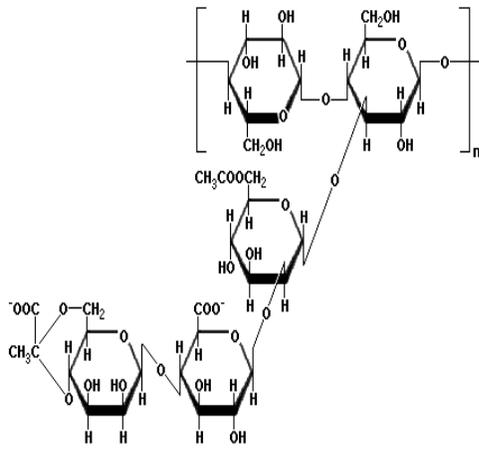


Figura 12. Estructura de la goma xantana

de manosa, ácido glucorónico, y manosa. La manosa más cercana a la cadena principal tiene un éster de ácido acético en el carbono 6, y la manosa final del trisacárido tiene un enlace entre los carbonos 6 y 4 al segundo carbono de un ácido pirúvico. Como ya se mencionó anteriormente la goma xantana es producida por la bacteria

Xanthomonas campestris que se encuentra en

vegetales crucíferos como la col y coliflor. Las cargas negativas en los grupos carboxilos de las cadenas laterales causan que las moléculas formen fluidos muy espesos al ser mezclados con agua.

La viscosidad de soluciones prácticamente no cambia en un intervalo de 4 y 93 °C y lo mismo sucede en un intervalo de pH entre 1 y 13. Fuerzas iónicas equivalentes a soluciones de cloruro de sodio entre 0.05 y 1 % no tienen efecto en la viscosidad aparente. La compatibilidad de la goma xantana en solución con metales, ácidos, sales, agentes reductores, otros texturizantes, solventes, enzimas, surfactantes y conservadores, es en general muy alta en las concentraciones presentes comúnmente en formulaciones industriales.

1.3.2 Propiedades de las Carrageninas

La carragenina es una goma hidrófila, de alta viscosidad, buena transparencia, sin olor de alga marina y buena retención de agua. La carragenina es un polvo de color blanco o amarillo pálido, puede disolverse en el agua caliente, después se forma la disolución viscosa y transparente y se convierte en un gel al enfriarse. La carragenina se aplica ampliamente a los campos de alimentos, química, bioquímica y farmacia. La carragenina es la principal materia prima de jaleas, budín, caramelo blando, bebidas, productos lácteos, productos de carne, cerveza, condimentos y productos de harina, etc. ^[38, 69]. Las Carrageninas, pertenecen a la familia de las *Rhodophyceae* (algas rojas) procedentes de Filipinas, Indonesia, Marruecos, Chile, Argentina y el Norte de Europa, estas se clasifican en κ , λ , ι , μ y ν . Tienen estructuras químicas similares, en general tienen un residuo A compuesto de β -D-galactosa sulfatada unida en (1 \rightarrow 3) y el residuo B es una α -D-galactosa sulfatada o no, algunas veces bajo la forma de 3,6-anhidro y unida en (1 \rightarrow 4). Según el grado de sulfatación y la posición de los carbonos sustituidos por los sulfatos, los principales son κ , λ y ι . Cada especie se caracteriza por una composición diferente en estas fracciones ^[33, 48, 50, 75]. A continuación nos enfocaremos principalmente en la ι -carragenina, debido a que esta es la que se empleó para sustituir grasa en las coberturas.

1.3.2.1 Iota-carragenina

La IC proviene de un alga llamada *Eucheuma spinosum*, es un polímero de galactosa sulfatado (Figura 13) ^[31]. Esta carragenina favorece la formación de geles transparentes y suaves, estos geles no provocan sinéresis. Se puede emplear como estabilizador,

gelificante y espesante ^[48, 64]. Es un ingrediente multifuncional, se comporta de manera

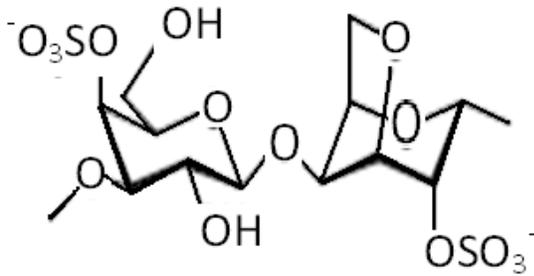


Figura 13. Estructura química de iota-carragenina

diferente en agua y en leche. En el agua, se presenta, típicamente, como un hidrocoloide con propiedades espesantes y gelificantes. En la leche, tiene la propiedad de reaccionar con las proteínas y proveer funciones

estabilizantes. Puede ser utilizado, también,

como agente de suspensión, retención de agua, gelificación, emulsificación y estabilización en otras diversas aplicaciones industriales ^[75].

Las aplicaciones de la carragenina están concentradas en la industria alimentaria. Las aplicaciones pueden ser divididas en sistemas lácticos, acuosos y bebidas. Sin embargo, ya existen actualmente otras diversas aplicaciones para una gran variedad de aplicaciones industriales. La carragenina posee diversas funciones de acuerdo con su aplicación: gelificación, espesamiento, estabilización de emulsiones, estabilización de proteínas, suspensión de partículas, control de fluidez y retención de agua ^[24, 48, 69]. Los usos de la IC en la industria alimentaria son:

- Productos Lácticos: Helados, leches o productos de chocolate, flanes, pudines, crema de leche, postres cremosos, quesos, postres en polvo, leche de coco.
- Confitería: Postres tipo gelatina, jaleas, dulces en pasta, caramelos de goma, confites, merengues.
- Productos Cárnicos: Jamón, mortadela, hamburguesa, patés, aves y carnes procesadas.

- Bebidas: Clarificación y refinación de zumos, cervezas, vinos y vinagres, bebida con chocolate, jarabes, zumos de fruta en polvo.
- Panificación: Coberturas de pasteles, rellenos, masas de pan.
- Salsas y sopas: Salsas para ensaladas, en polvo, sopas en polvo, mostaza, salsa blanca, salsas listas para pastas.
- Otras aplicaciones industriales: Pasta dentífrica, cosméticos, pinturas, emulsiones, etc.

1.4 GENERALIDADES DE REOLOGÍA

La reología es definida como la ciencia de la deformación y el flujo de los materiales. Se ha comprobado que las características de dicha respuesta dependen de la temperatura y composición del sistema, así como del tiempo de aplicación de la excitación y de las condiciones a la cuales se este trabajando. Las propiedades reológicas se pueden definir a partir de la relación existente entre fuerza o sistema de fuerzas externas y su respuesta, ya sea como deformación o flujo. Todo fluido se va a deformar en mayor o menor medida al someterse a un sistema de fuerzas externas ^[40, 70].

Las propiedades de los líquidos viscosos se rigen por la Ley de Newton (Ecuación 1), que establece que: “el esfuerzo es proporcional a la rapidez de deformación pero independiente de la deformación” ^[44]. La elasticidad dentro de la reología, se refiere a las propiedades mecánicas de los sólidos elásticos, los cuales se rigen por la Ley de

Hooke (Ecuación 2) en donde el esfuerzo, es directamente proporcional a la deformación pero independiente de la rapidez de deformación. Aquellos materiales que presentan propiedades intermedias a las descritas por la ley de Hooke y la ley de Newton se les denominan materiales viscoelásticos^[22]. El comportamiento viscoelástico de los materiales depende de la naturaleza de éstos pero también del tiempo de observación del experimento y del tiempo característico del sistema el cual se define como el tiempo que le toma al sistema relajar algún esfuerzo aplicado.

$$\text{Ley de Newton} \quad \tau = \mu \cdot \frac{du}{dy} = \mu D \quad [1]$$

Donde: τ esfuerzo cortante [Pa], μ es la viscosidad de deformación [Pa·s], $\frac{du}{dy}$ es proporcional al gradiente de velocidad y D es la velocidad de deformación [s^{-1}].

$$\text{Ley de Hooke} \quad \sigma = G \cdot \gamma \quad [2]$$

Donde: σ esfuerzo cortante [Pa], G es el módulo de rigidez [Pa], γ es la deformación.

Existen tres tipos de viscosidad:

Viscosidad dinámica o absoluta (μ), se utiliza para fluidos newtonianos

Viscosidad aparente (μ), se utiliza para fluidos no newtonianos

Viscosidad cinemática (ν), esta relaciona a la viscosidad dinámica y la densidad del fluido utilizado.

$$\text{Viscosidad cinemática} \quad \nu = \frac{\mu}{\rho} \quad [3]$$

Donde: ν es la viscosidad cinemática [$m^2 s^{-1}$], μ es la viscosidad dinámica, ρ es la densidad [$kg m^3$].

Ante la gran diversidad del comportamiento de los materiales y su complejidad, se recurre a los modelos mecánicos para explicar su respuesta ante la aplicación de una acción externa. Cada modelo explica un determinado comportamiento, definiéndolo con ecuaciones matemáticas y representarlo gráficamente en función de las variables implicadas: esfuerzo, velocidad de deformación y tiempo. Existen gran variedad de modelos reológicos, sin embargo, se mencionan en la Tabla 1 algunos que se aplican a la industria alimentaria los cuales van a ser divididos en independientes y dependientes del tiempo, sin embargo, para el caso de estudio reológico del chocolate la IOCCC (International Office of Cocoa, Chocolate and Sugar Confectionery) en el 2000, mostró que el modelo reológico que mejor describe el comportamiento del chocolate, es el Modelo de Casson.

Tabla 1. Modelos reológicos para alimentos ^[66].

Independientes del tiempo		Dependientes del tiempo	
Newtoniano	$\sigma = \eta \dot{\gamma}$	Weltman	$\sigma = A - B \log t$
Ley de potencia	$\sigma = \kappa \dot{\gamma}^n$		
Bingham	$\sigma = \eta' \dot{\gamma} + \sigma_0$		
Herschel-Bulkley	$\sigma = \kappa (\dot{\gamma})^p + \sigma_0$		
Casson	$\frac{1}{\sigma^p} = \kappa (\dot{\gamma})^{\frac{1}{p}} + \sigma_0$	Tiu y Boger	$\sigma = \lambda [\sigma_0 + \kappa (\dot{\gamma})^p]$
Cross	$n_a = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (a_c \dot{\gamma})^m}$		
Carreau	$n_a = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{[1 + (a_c \dot{\gamma})^2]^m}$		

Nomenclatura: σ esfuerzo cortante [Pa], η viscosidad aparente [Pa s], $\dot{\gamma}$ tiempo de corte [s^{-1}], κ constante de viscosidad [$m^2 s^{-2}$], η' viscosidad dinámica [Pa s], ρ densidad [$kg m^{-3}$], σ_0 tensión de corte, η_∞ límite de viscosidad del esfuerzo cortante [Pa s], m comportamiento del flujo, A área [m^2], B condensación arrastrada [Pa^{-1}], t tiempo [s], λ parámetro estructural.

1.4.1 Clasificación de los Fluidos

Se define al fluido como una sustancia que se deforma continuamente bajo la acción de un esfuerzo de corte, por tanto, en ausencia de éste, no habrá deformación. Los fluidos pueden clasificarse de manera general de acuerdo con la relación entre el esfuerzo de corte aplicado y la relación de deformación. Los fluidos son agregaciones de moléculas, muy separadas en los gases y próximas en los líquidos, siendo la distancia entre las moléculas mucho mayor que el diámetro molecular, no estando fijas en una red, sino que se mueven libremente. Un fluido se denomina medio continuo, cuando la variación de sus propiedades es tan suave que se puede utilizar el cálculo diferencial para analizarlo ^[16].

Los fluidos pueden clasificarse en Newtonianos y no Newtonianos. En los primeros existe una relación lineal entre el esfuerzo cortante aplicado y la velocidad de deformación resultante tal como se observa en el gráfico de la Figura 14, donde también se observan algunos de los modelos reológicos mencionados en la Tabla 1.

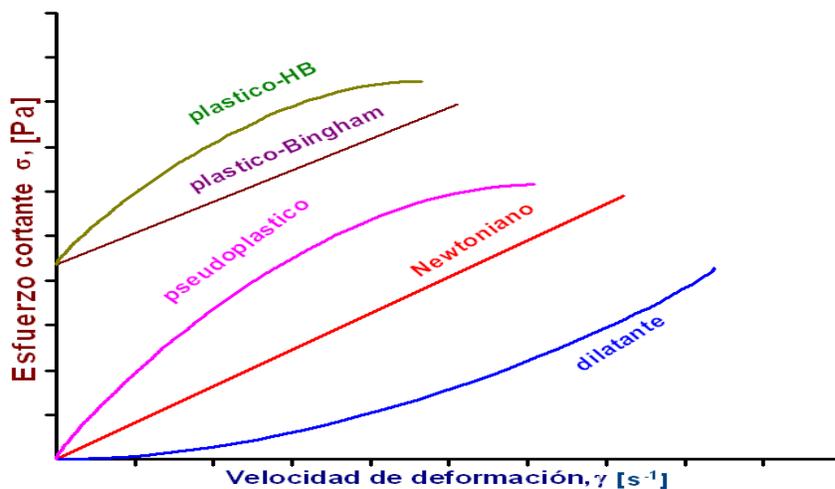


Figura 14. Diagrama reológico.

El aire, el agua, el vapor de agua, todos los gases y la mayoría de fluidos constituidos por moléculas sencillas son newtonianos ^[16]. En los segundos no existe tal relación lineal ^[42]. Las suspensiones densas, lodos, emulsiones, soluciones de polímeros de cadena larga, fluidos biológicos, alimentos líquidos, pinturas, suspensiones de arcillas y mezclas de hormigón son, en general, fluidos no newtonianos ^[16].

1.4.1.1 Fluidos viscoelásticos

Anteriormente se hablaba de que la viscoelasticidad hace referencia a la coexistencia de propiedades viscosas y elásticas de un material, entonces los materiales viscoelásticos son los que combinan las propiedades elásticas de los sólidos con el comportamiento de los fluidos. Como ejemplos se tiene la saliva y en general todos los fluidos biológicos, sopa concentrada de tomate, masa de pan y muchas soluciones poliméricas. La ecuación 4 que describe el comportamiento viscoelástico está basada en el modelo de *Maxwell* ^[42]:

$$\text{Modelo de Maxwell} \quad \tau + \lambda \cdot \dot{\tau} = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad [4]$$

Donde: τ es el esfuerzo cortante aplicado [s], λ el tiempo de relajación [s], $\dot{\tau}$ son los gradientes de esfuerzos cortantes, μ es la viscosidad aparente [Pa s] y $\dot{\gamma}$ la velocidad de deformación.

Ante la aplicación de un esfuerzo, un material viscoelástico responde, deformándose instantáneamente con algún comportamiento elástico, la tensión aplicada produce una deformación. A partir del instante cero, el material fluye de acuerdo a un modelo reológico, de forma que la tensión se relaja al aproximarse el material a una nueva

posición de equilibrio. A tiempo infinito, la tensión puede haberse relajado totalmente, si el material fluye de acuerdo al modelo newtoniano o conserva un valor si el flujo es de plástico general o de Bingham. Si el esfuerzo cesa en cualquier momento antes de la relajación, el material recupera algo de su forma inicial ^[16].

El esfuerzo o la rapidez de deformación, se aplica en forma diferencial y la relación entre la deformación y el esfuerzo en función del tiempo, se puede expresar por medio de ecuaciones diferenciales lineales con coeficientes constantes, entonces se tiene un comportamiento viscoelástico lineal, donde la dependencia de la relación esfuerzo/deformación, es una función del tiempo (o frecuencia) y no de la magnitud del esfuerzo ^[44]. Así pues, el término de “viscoelasticidad” hace referencia a la coexistencia de propiedades viscosas y elásticas de un material.

1.4.2 Viscoelasticidad lineal

El término viscoelástico se aplica a materiales que exhiben características viscosas y elásticas, cuando son sujetos a una deformación. La forma de caracterizar el comportamiento de los líquidos viscoelásticos es a través de mediciones de las funciones materiales viscoelásticas lineales ^[27]. La viscoelasticidad lineal, es aplicada cuando la deformación encontrada en los materiales, es suficientemente pequeña, para que el material no modifique su estado de equilibrio, una característica del comportamiento lineal, es que las propiedades reológicas medidas son independientes de la magnitud de la deformación o el esfuerzo aplicado, y las relaciones entre el esfuerzo, la deformación y su dependencia con el tiempo, son descritos generalmente por ecuaciones constitutivas o ecuaciones reológicas de estado. Como se menciona

anteriormente, los fluidos viscoelásticos se caracterizan, por presentar a la vez propiedades viscosas y elásticas. Esta mezcla de propiedades puede ser debida a la existencia en el líquido de moléculas muy largas y flexibles o también a la presencia de partículas líquidas o sólidos dispersos. La respuesta dinámica de los materiales viscoelásticos puede ser utilizada para obtener información de aspectos estructurales de un sistema a nivel molecular o predecir el comportamiento a una escala macroscópica ^[44].

Uno de los modelos que describe el comportamiento viscoelástico es el de Maxwell. A partir de este modelo se pueden obtener funciones que representen los módulos de almacenamiento y pérdida (G' y G''), resultando las ecuaciones 5 y 6:

$$\text{Módulo de almacenamiento o elástico} \quad G' = \eta_0 \frac{\lambda \omega^2}{1+(\lambda \omega)^2} = G \frac{(\lambda \omega)^2}{1+(\lambda \omega)^2} \quad [5]$$

$$\text{Módulo de pérdida o viscoso} \quad G'' = \eta_0 \frac{\omega}{1+(\lambda \omega)^2} = G \frac{\lambda \omega}{1+(\lambda \omega)^2} \quad [6]$$

Donde, tenemos los parámetros viscoelásticos: G es el módulo de rigidez [Pa], G' el módulo de almacenamiento [Pa], G'' el módulo de pérdida [Pa], η_0 la viscosidad a bajas velocidades de cizalla simple [Pa s], λ el tiempo de relajación de esfuerzos y ω la frecuencia de oscilación [rad s^{-1}].

En la viscoelasticidad lineal las funciones materiales son: los módulos de almacenamiento o elástico (G') y de pérdida o viscoso (G''), los cuales representan la cantidad de energía que se almacena en el material en cada ciclo de deformación, y el último es un indicativo de la cantidad de energía disipada durante cada ciclo de

deformación. De esta manera, para un sólido perfectamente elástico, donde toda la energía se almacena y se recupera en cada ciclo, G' tendrá un valor de cero, así; el esfuerzo y la deformación estarán en un ángulo de desfase a $\delta=0$; contrariamente, para un líquido perfectamente viscoso, donde toda la energía se disipa en forma de calor, G'' tendrá un valor de cero; es por ello que, el esfuerzo y la deformación estarán desfasados 90° . Por lo tanto, para un material viscoelástico donde tanto la componente elástica como la viscosa están presentes, el δ tendrá un valor entre 0° y 90° [44].

1.4.3 Importancia de la reología en la investigación y en el procesamiento de alimentos

Existen varios campos en los que se observa la importante participación del comportamiento reológico [16]:

- Formulación para el desarrollo de productos.
- Control de calidad en productos intermedios y finales: éste control se realiza en la propia línea de producción. Es determinante para la aceptación de productos como patatas fritas, cereales, quesos, aperitivos, dulces, chocolates, cremas entre otras.
- Estudio de vida de anaquel.
- Evaluación de la textura del alimento mediante la correlación con datos sensoriales.

- Estudio de la textura y consistencia de productos alimenticios; dichas propiedades son muy importantes a la hora de que un producto sea del agrado del consumidor.
- Producción de pegamentos; como ejemplo se tiene el estudio de su plasticidad, de la forma de fluir dentro del recipiente que lo contiene.
- Producción de productos cosméticos y de higiene corporal; la duración de una laca sobre el pelo, la distribución de la pasta de dientes por toda la boca, la forma de como se esparce una crema, etc., para obtener la eficacia del producto.
- Producción de medicamentos: se estudia su estabilidad química, su tiempo de caducidad y su facilidad de extrusión, entre otras.
- Estabilidad de emulsiones y suspensiones.
- Caracterización de metales (en situaciones de elevada temperatura), y de cristales líquidos.

Debido a lo anterior, Chevaley en 1975 concluyó que el control de la reología del chocolate es importante para la calidad y el exacto control de peso durante el conchado, fabricación y proceso de moldeado. Parámetros de proceso tal como: condiciones de conchado, distribución del tamaño de partícula, contenido de grasa, templado y temperatura influyen en las propiedades reológicas y costos de producción ^[1, 2].

1.5 DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

1.5.1 *Dispersión de luz dinámica*

La DLD se utiliza para determinar el radio de pequeñas partículas que se mueven en una dispersión y es una de las técnicas que consiste en hacer incidir un haz de luz monocromático, tal como un rayo laser en una suspensión o emulsión con partículas en movimiento browniano causando un efecto Doppler y esto es asociado a un tamaño de partícula promedio ^[29]. Es posible computar la distribución del tamaño, dar una descripción del movimiento de la partícula en el medio y medir su coeficiente de difusión. Este método tiene varias ventajas: el experimento es rápido, automatizado y además, es barato.

En la Figura 15, muestra las ondas propagadas de la luz dispersada por las partículas. Las áreas iluminadas son donde la luz dispersada de las partículas, llega al detector interfiere constructivamente para formar un haz de luz.

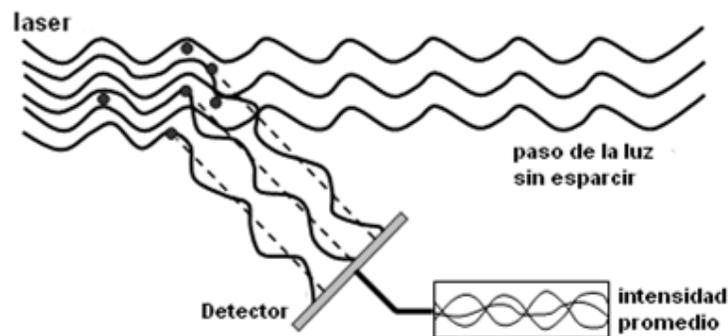


Figura 15. Luz dispersada cayendo en el detector.

En el ejemplo, se considera que las partículas no están en movimiento. En esta situación el haz de luz estará estacionario en término de posición y tamaño. En las

prácticas, las partículas nunca están estacionarias, están en constante movimiento. Esos movimientos se deben al movimiento de tipo browniano, que es el movimiento debido al choque aleatorio con las moléculas del líquido que rodea a la partícula.

La teoría del experimento está basada esencialmente en dos suposiciones. La primera condición, es que la partícula esta en movimiento Browniano (también llamado movimiento aleatorio), en esta situación se conoce la función de densidad de probabilidad dada por la ecuación:

$$\text{Función de densidad de probabilidad} \quad p\left(r, \frac{t}{0,0}\right) = (4\pi Dt)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{-r^2}{4Dt}\right) \quad [7]$$

Donde **D** es la constante de difusión, t el tiempo, r el radio de la partícula.

La segunda suposición, es que las partículas son esféricas con diámetros pequeños, comparados con las dimensiones moleculares. Si esto es cierto, entonces es posible aplicar la relación de Stoke-Einstein y de ahí obtener una fórmula, que dé fácilmente la constante de difusión:

$$\text{Relación de Sotke-Einstein} \quad D = K_B T 6\pi\eta a \quad [8]$$

Donde **a**, es el radio de la partícula; K_B , es la constante de Boltzmann; **T**, es la temperatura [K] y **η**, es la viscosidad del disolvente [Pa s]. De la luz dispersada es posible obtener información sobre la posición de las partículas, a través de la ecuación 8 es fácil obtener el radio de las partículas.

1.5.2 *Tamaño de partícula*

Cuando se mide el tamaño de un cuerpo tridimensional, como un cubo, es necesario dar las dimensiones de su largo, ancho y alto; un total de tres números por cuerpo. Esto resulta poco práctico, si se desea hacer una distribución del tamaño de muchos cuerpos diferentes, y se complica todavía más, si se considera que las partículas tienen formas complejas e irregulares que un cubo.

La esfera es la única cuyas dimensiones pueden ser descritas con un solo número, por lo que se busca aproximar el tamaño de la partícula, al de una esfera equivalente. Es decir, se mide alguna propiedad dependiente del tamaño de partícula, como el peso, volumen o el área superficial y se asume que esta se refiere a una esfera; por lo tanto se deriva a un único número, el diámetro de una esfera, para describir a la partícula en tamaño. De esta forma, no se tiene que describir las tres dimensiones de la partícula con tres o más números, que aunque daría más precisión, resultaría muy inconveniente para fines prácticos. Obsérvese que esto puede producir algunos efectos interesantes, dependiendo de la forma del objeto, que está ilustrado con un ejemplo de esferas equivalentes de cilindros como el de la Figura 16.

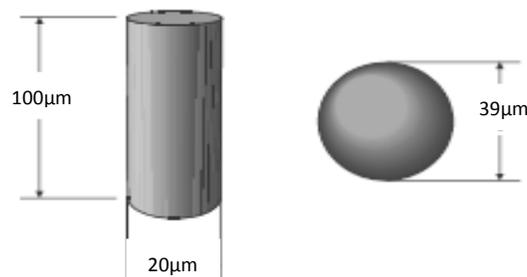


Figura 16. Diámetro de una esfera equivalente de un cilindro de 100x20 μm.

Sin embargo, si el cilindro cambia de forma o tamaño, también cambiará el volumen/peso, por lo que se podrá saber si la partícula es mayor o menor con nuestro modelo de esfera equivalente.

Las partículas en una suspensión coloidal o en una emulsión, rara vez son del mismo tamaño y con frecuencia, tienen varias formas. Las gotas de una emulsión pueden ser consideradas esféricas. Para partículas sólidas con frecuencia, se tienen que hacer descripciones generales de la forma y el tamaño, esto es un problema significativo. La DTP puede variar en un amplio intervalo. Para describir ésta situación, se consideran varios intervalos de tamaño de partícula y se intenta encontrar, con qué frecuencia aparecen las partículas de cada rango ^[29].

En la práctica, todas las emulsiones alimenticias contienen un intervalo de diferentes tamaños de partícula, y son por lo tanto conocidas como “polidispersas”. Una emulsión polidispersa, es caracterizada por su DTP, la cual define, la concentración de los diferentes tamaños de partículas ^[29]. Con respecto al chocolate, la DTP puede ser manipulada con la acción combinada, en el control de la grasa y la lecitina ^[2, 3, 4, 6]. La DTP de sistemas de chocolate, consiste de muchos componentes discretos con el área superficial específica (A_s , $m^2 g^{-1}$). La DTP es un factor significativo en la respuesta reológica de la cobertura de chocolate negro ^[2, 3, 4].

1.6 CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL

La CBD, es una técnica utilizada ampliamente en el análisis térmico. Se mide la diferencia de energía aplicada a una sustancia y a un material de referencia, como una función de la temperatura, mientras la sustancia y el material de referencia están sujetos, a un control programado de temperatura ^[8, 59].

En un experimento de CBD, se registra de forma continua, la capacidad calorífica aparente de una disolución de proteína o de cualquier macromolécula, en función de la temperatura, obteniéndose lo que comúnmente se denomina **termograma** (ver Figura 17). Éste generalmente, está caracterizado por un pico de absorción de calor, correspondiente a un proceso o transición térmicamente inducida, por lo que, de acuerdo con el segundo principio de la termodinámica (supuesto el proceso de equilibrio), corresponde a un proceso exotérmico. La información fundamental que proporciona la CBD, es la capacidad calorífica relativa de un sistema, en función de la temperatura. El procesamiento subsiguiente de esta magnitud, nos puede proporcionar una caracterización termodinámica completa del proceso investigado. En general, hay tres tipos de información que se pueden obtener a partir de la DSC:

1. La capacidad calorífica parcial absoluta del compuesto de interés.
2. Los parámetros termodinámicos globales (ΔH , ΔS , ΔG y ΔC_p) asociados a la transición inducida por temperatura.
3. La función de la partición y análogamente a la población de los estados relevantes del sistema y sus parámetros termodinámicos.

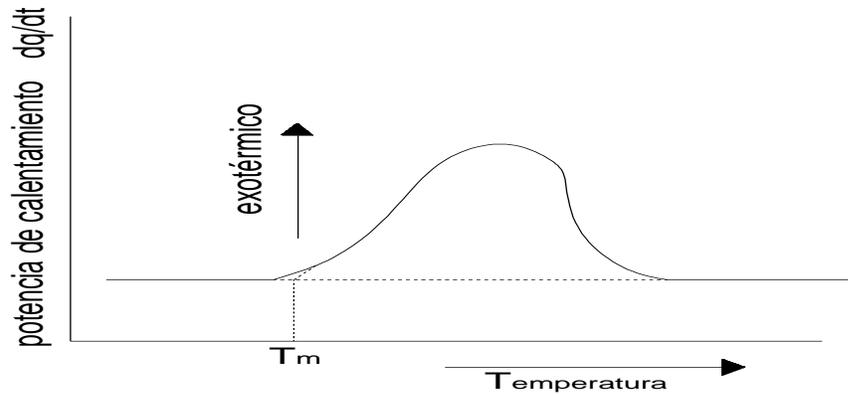


Figura 17. Ejemplo de termograma.

Así pues la CBD, consiste en calentar una muestra (S), así como un compuesto de referencia (R) de tal manera que la temperatura, es en todo momento igual en R y en S (ver Figura 18).

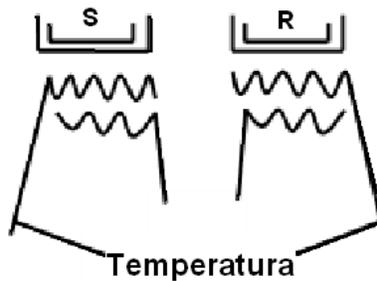


Figura 18. Principio de la calorimetría de barrido diferencial.

Esto se consigue midiendo las temperaturas con sensores y ajustando las potencias de calentamiento. Se aplican velocidades de calentamiento ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$) uniforme a la muestra y a la referencia, para realizar el barrido de temperaturas. La representación de la potencia de calentamiento frente a la temperatura, es lo que se denomina diagrama CBD, dado que se realiza frente a la temperatura, termograma.

La CBD, detecta transiciones que implican intercambio de energía, sea almacenamiento de calor (procesos endotérmicos) o liberación de calor (procesos exotérmicos). Ejemplos de estos procesos son las transiciones de fase (sólido-sólido o sólido-líquido), procesos de cristalización, oxidaciones irreversibles, deshidrataciones, etc. Esta técnica también resulta muy adecuada para comprobar la pureza de un material, examinando la forma y la anchura del pico obtenido. Para la realización de cualquier experimento de CBD, conviene siempre asegurar que la respuesta del instrumento, sea lo suficientemente rápida para que no se distorsione la señal o al menos que se pueda corregir por los métodos de corrección dinámica existentes.

En la CBD, las temperaturas que se miden, son de cápsulas metálicas donde se introducen ambas muestras. Esto hace que sea necesario un calibrado previo, que generalmente, es diferente para cada velocidad de calentamiento o enfriamiento. Aunque los principios básicos en los que se basa esta técnica son muy sencillos, sin embargo, existen muchas variables que deben tenerse siempre muy presentes y que, muchas veces, son difíciles de controlar. Las más importantes se muestran a continuación:

- A. De tipo instrumental: Velocidad de calentamiento o enfriamiento, geometría de las células, tipo de sensor de temperatura y tipo de registro de termograma.
- B. De la muestra: Tamaño de la muestra, grado de visión de la muestra, empaquetamiento, control atmósfera ambiente, tratamiento previo.

1.6.1. Aplicaciones comunes de la CBD

Calor específico y propiedades en las que varía el calor específico como la temperatura de transición vítrea o la transición de Curie ^[44].

- Transiciones de fase
- Polimorfismos
- Determinación de puntos de fusión
- Determinación de parte amorfa y cristalina
- Cinéticas de reacción
- Tiempo e inducción a la oxidación
- Descomposición

II OBJETIVO GENERAL

Estudiar la respuesta viscoelástica lineal de coberturas sabor chocolate reducidas en calorías, empleando diferentes hidrocoloides como sustitutos de grasa en un proceso de conchado alternativo.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Elaborar coberturas sabor chocolate reducidas en calorías con dos diferentes hidrocoloides: la goma xantana y la iota-carragenina; empleando diferentes impulsores durante el proceso de conchado: rotor-estator y cinta helicoidal; así como, llevar a cabo el proceso de maduración con diferentes condiciones de temperatura y tiempo.
- Realizar el estudio de viscoelasticidad lineal de las coberturas elaboradas.
- Evaluar el tamaño y la distribución de partículas de las coberturas elaboradas.
- Evaluar la temperatura y la entalpía de fusión de las coberturas elaboradas.
- Comparar los resultados obtenidos por las coberturas elaboradas y los de la muestra comercial.

III JUSTIFICACIÓN

La justificación del presente trabajo, se basa en la falta de información sobre las variables durante el procesamiento de coberturas sabor chocolate y su efecto en las propiedades reológicas, principalmente en coberturas reducidas en calorías.

IV HIPÓTESIS

Las coberturas de chocolate, generan mejores propiedades al flujo al ser sometidas a un proceso de conchado alternativo por medio de una agitación radial, que con el método de conchado tradicional (rodillos).

V DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 Descripción de la metodología y los materiales

A continuación se describe detalladamente la metodología que se realizó, así como los materiales y el desarrollo de cada etapa.

1 *Atemperado.* Se pesan 13 g de chocolate amargo (marca Azulejos[®]), se somete a un calentamiento en baño María a 45 °C durante 15 minutos, se desciende la temperatura hasta llegar a 27 °C y templar a 31 °C para poder obtener un mejor manejo y una mejor cristalización de las coberturas, el atemperado también tiene el fin de romper el historial térmico y de esta manera partir de un licor de cacao amargo; una vez obtenido este licor, se mezcla con 5 mL de leche light (marca Lala[®]) para lograr un líquido uniforme [54. 56].

2 *Mezclado.* Se funden 13 g de margarina light (marca Primavera[®]) y se incorpora a la mezcla inicial de chocolate y leche, se agregan 50 g de azúcar glass (marca Verde Valle[®]), se mezclan los ingredientes de tal forma de procurar que no queden grumos. Una vez que se mezclaron los ingredientes anteriores, se rehidratan 0.18 g de hidrocoloide (GX o IC) con 8 mL de agua. Se incorpora el hidrocoloide rehidratado al resto de la formulación y se agregan 2 mL de agua y se mezcla nuevamente.

3 *Conchado.* Ya obtenida la mezcla, se coloca en el vaso para el impulsor, se monta el impulsor y se lleva a cabo el conchado a una velocidad de agitación de 166 rpm durante 15 min, el tiempo se comienza a contar a partir de que la velocidad se

estabiliza en 166 rpm. Los tipos de impulsores que se ocupan son: el de tipo CH y el de tipo RE ^[20].

4 Maduración. Una vez terminado el conchado, la cobertura se envasa en tubos de centrifuga de 50 mL, se coloca aproximadamente 15 g en cada tubo y se etiquetan. Ya etiquetada cada muestra, se somete a las condiciones determinadas de maduración: 25, 30 y 35 °C; y 12, 24, 36 y 48 h. Terminado el tiempo de maduración, las coberturas se someten a congelación para detener su historia térmica y se continúa con el resto de las pruebas.

5 Pruebas reológicas. Las pruebas reológicas se llevaron a cabo en un reómetro TA Instrument AR2000[®] de esfuerzos controlados, utilizando una geometría de plato-plato de 25 mm con un gap de 5 mm, siguiendo la evolución de los módulos mecánicos dinámicos de G' y G'' , los cuales representan, en pruebas de flujo de cizalla oscilatorio de baja amplitud de deformación, tanto la respuesta elástica como la respuesta viscosa, respectivamente. La ventana de deformación fue de 0.1 a 600 rad s⁻¹ acoplado a un sistema de control de temperatura de 25, 30 y 35 °C (TA Instruments Thermal Analysis & Rheology) y un sistema de adquisición de datos. Las pruebas se realizaron por triplicado. En el Anexo I se detallará el funcionamiento del Reómetro TA Instrument AR2000[®].

6 Pruebas de Distribución del tamaño de partícula. Para caracterizar la DTP, primero, se pusieron las muestras en un congelador para un mejor manejo de la cobertura (para evitar que se derritieran de manera rápida y se complicara su trasvase,

si esto sucediera la muestra puede quedar adherida a la espátula). Se utilizaron matraces aforados de 10 mL de capacidad y se pesaron en una balanza analítica previamente calibrada. Se pesaron 400 mg de cada muestra de chocolate y se disolvieron en 5 mL de agua destilada, se lleva al aforo una vez disuelta la muestra, se homogeniza y se filtra por gravedad utilizando un papel filtro whatman de 125 mm de grosor. Una vez filtradas, se colocaron aproximadamente 1.5 mL en una celda de plástico las cuales son vertidas con una micropipeta para evitar que la emulsión hiciera burbujas. Las mediciones, se llevaron a cabo empleando el Zetasizer[®] de la serie Nano, con el programa Dispersión Technology versión 6.01 (ambos de Malvern Instruments Inc.) donde el IR de la muestra fue de 3.13, y el de referencia de 1.33. En el Anexo II se detallará el funcionamiento del Zetasizer[®] de la serie Nano con el programa Dispersión Technology versión 6.01.

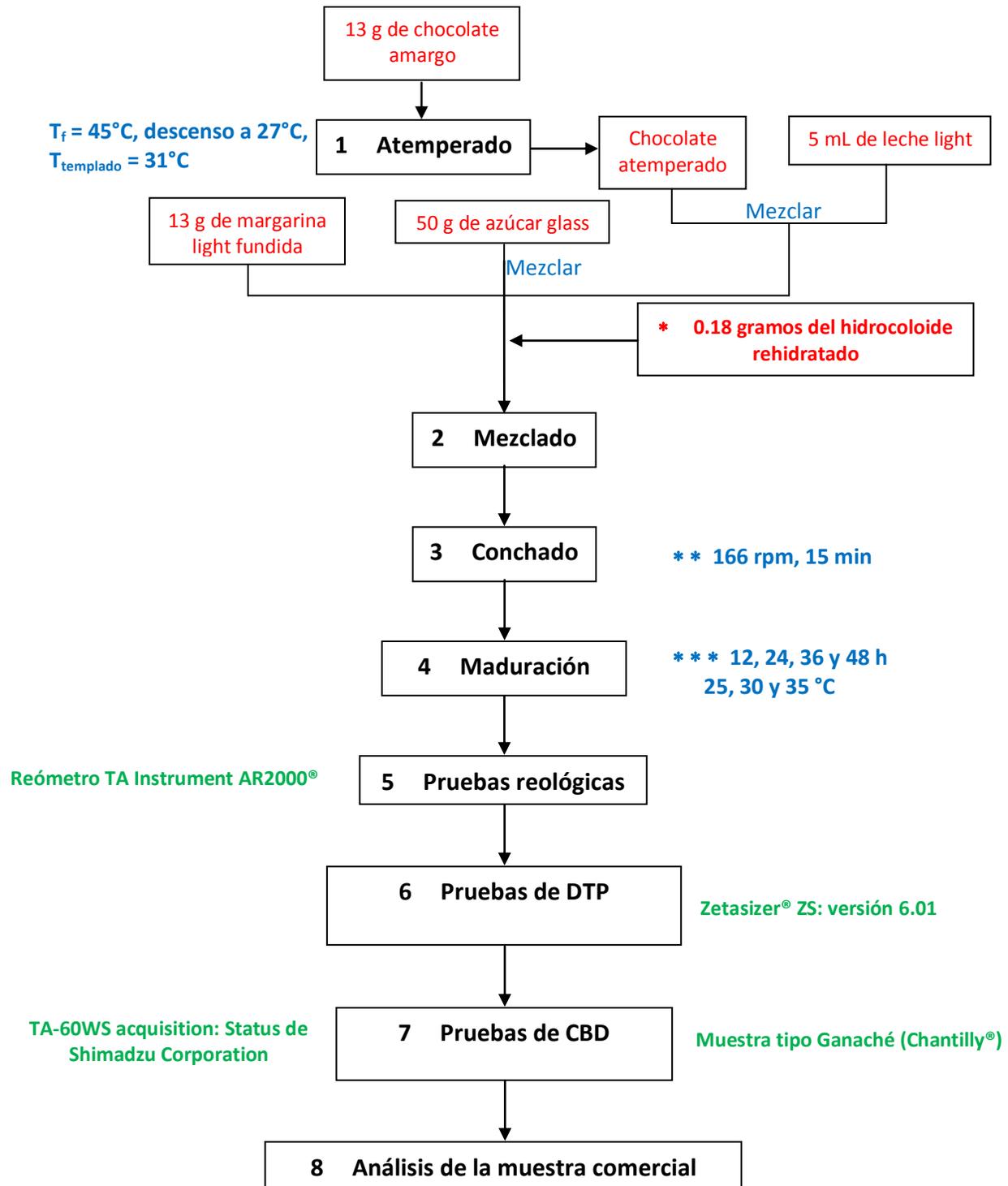
7 Calorimetría de barrido diferencial. Para realizar las pruebas de CBD, se empleo el equipo TA-60WS acquisition: Status de Shimadzu corporation. Al igual que en las mediciones de DTP, las muestras se colocaron en un congelador, para un mejor manejo de las coberturas. Las muestras, fueron colocadas en cápsulas de aluminio, para evitar que esta se proyecte en el equipo, las cápsulas fueron sujetadas con pinzas para evitar contaminación de las cápsulas y así alterar el resultado final, se calibraron en una balanza analítica para evitar que el peso de la cápsula influyera en el de la muestra, una vez calibrada la cápsula se pesaron de 5 a 10 mg de muestra, se sellaron herméticamente con una prensa y se colocó la muestra encapsulada en el congelador para evitar historial térmico alterado. Hay que recordar que las muestras encapsuladas y el equipo CBD fue manejado con pinzas para no alterar en el resultado. Se utilizó una

capsula vacía de aluminio como referencia, y nitrógeno como gas para limpiar los residuos que pudieran quedar adheridos y se determinará ΔH_f , presentes en intervalo de 20 a 60 °C.

Después de haber preparado la muestra, se hizo un barrido, en un intervalo de 20 a 60 °C con una velocidad de 5 °C min⁻¹. El flujo de gas nitrógeno fue regulado a una velocidad de 30mL min⁻¹. La purga de gas en el CBD, asegura que cualquier producto volátil involucrado durante el experimento, sean barridos del sensor de medida. Un cambio en el flujo de gas, usado para purgar el CBD puede tener varios efectos. El equipo fue enfriado con Nitrógeno líquido, para bajar la temperatura por lo menos 20 °C previos al comienzo del barrido. En el Anexo III se detallará el funcionamiento del TA-60WS acquisition: Status de Shimadzu corporation. Esta técnica, proporcionara información sobre la temperatura, a la cual las coberturas tienen un cambio energético y del calor involucrado en el proceso, esto por su puesto a partir de las curvas de flujo de calor en función de la temperatura registrada (termogramas).

8 *Análisis de la muestra comercial.* Para la muestra comercial, se realiza el análisis de: la respuesta reológica, la DTP y la CBD para la cobertura comercial, de tal manera, que se podrá comprar, con las características que se obtuvieron de las coberturas de chocolate elaboradas con GX y IC; de esta forma se puede saber, si existe un comportamiento similar, mejor o diferente al de una cobertura comercial que ya existe en el mercado y que además es aceptada por los consumidores.

Lo anterior se resume en el siguiente diagrama de trabajo.



Notas.

* Se utilizan dos tipos de hidrocoloides (GX y IC), por lo tanto se elaboran dos coberturas.

** Esta etapa, se realiza con los dos impulsores (CH y RE) para el caso de la cobertura con GX y únicamente con RE para el caso de IC.

*** En esta etapa, la maduración es una combinación de temperatura y tiempo (12h 25°C , 12h 30°C , 12h 35°C , 24h 25°C , 24h 30°C , 24h 35°C , 36h 25°C , 36h 30°C , 36h 35°C , 48h 25°C , 48h 30°C y 48h 35°C).

VI RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de las coberturas de chocolate empleando GX, presentan un comportamiento mecánico al flujo similar al que tiene la muestra comercial, en la mayoría de los casos; sin embargo, el uso de impulsores alternativos durante el proceso de conchado, hace que existan diferencias en el comportamiento reológico, tal como lo reporta Jolly, *et al.*, en el 2003, donde indican, que el proceso de conchado, es una parte primordial para poder obtener, un producto de chocolate homogéneo y con buenas propiedades física y organolépticas. En general, en el estudio de las coberturas elaboradas con GX, se observó, cual era el tipo de impulsor que se requería utilizar, para mejorar las características viscoelásticas de las coberturas y de esta manera decidir que las coberturas con IC, requerían solo el uso de un impulsor y no de ambos, tal como se mostrará posteriormente.

Por otro lado, los resultados de las coberturas elaboradas con IC, no presentaron un comportamiento al flujo similar al de la cobertura comercial, sin embargo, los valores reológicos, podrán ser comparables a tiempos largos (es decir a frecuencia cortas menores a 5 rad s^{-1}), ya que es importante ver como se comportan estas coberturas, cuando se almacenan durante un tiempo prolongado.

En este trabajo, se pudo afirmar, que las condiciones de almacenamiento para el proceso de maduración, afectaron principalmente en el tamaño de partícula y su distribución que tiene cada cobertura, además de su ΔH_f , tal como se muestran en los resultados de DTP y de CBD respectivamente, este tipo de resultados fueron mostrados por Afoakwa, *et al.*, en el 2008, donde mostraron, el comportamiento que tiene el chocolate negro, a diferentes concentraciones de lecitina y la semejanza que

existe con otros alimentos que contienen alto contenido de grasa (grasa de coco, manteca de cacao, etc.) en base al punto de fusión.

6.1 PRUEBAS DE REOLÓGICAS

La caracterización reológica, se presenta en términos de los módulos dinámicos: elástico (G') y viscoso (G'') en función de la frecuencia (rad s^{-1}) en la zona de viscoelasticidad lineal.

Con fin de comprender de mejor los espectros dinámicos, estos se dividen:

- altas frecuencias o tiempos cortos cuando la frecuencia $> 5 \text{ rad s}^{-1}$, asemejando la masticación de alimentos, y
- bajas frecuencias o tiempos largos cuando la frecuencia $< 5 \text{ rad s}^{-1}$, asemejando un almacenamiento del producto.

En la Figura 19, se observa la evolución de G' y G'' de la cobertura comercial tipo Ganaché, apresiando un equimódulo ($G' = G''$) a 50.1 rad s^{-1} , y después de este punto, la cobertura exhibe $G' > G''$ a tiempos largos o bajas frecuencias, esto implica que a bajas frecuencias el material forma una estructura cristalina más estable y con mayor rigidez, el punto de entrecruzamiento se ubica a frecuencias altas y este punto indica un cambio en la estructura de la cobertura final.

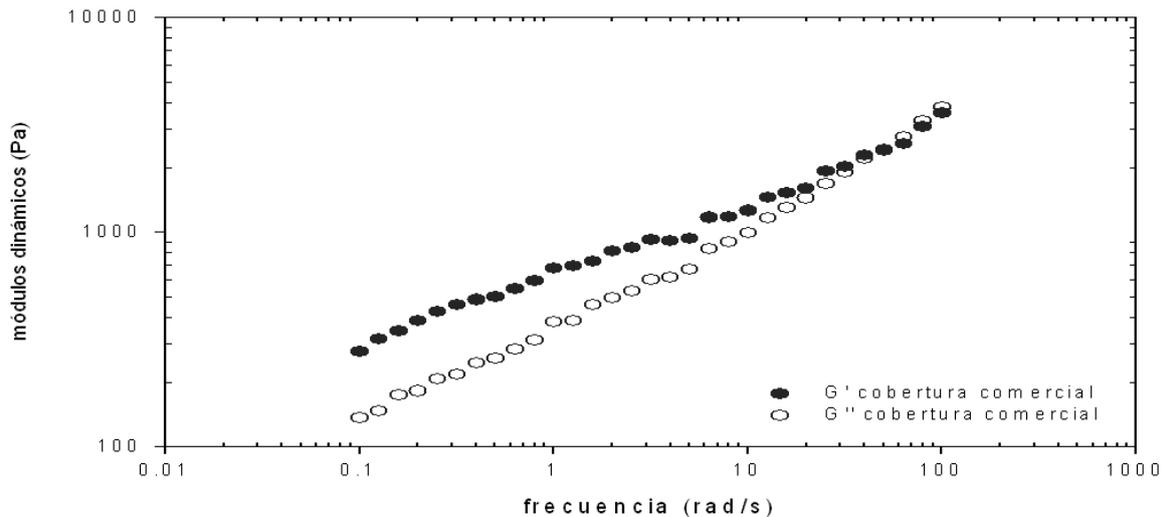


Figura 19. Viscoelasticidad de cobertura comercial tipo Ganaché elaborada a 30 °C, 150 rpm y 36 h.

6.1.1 Caracterización reológica de coberturas con goma xantana

Con el estudio de viscoelasticidad lineal se determinó, cuales eran las coberturas de chocolate que presentaban mejores respuestas mecánicas al flujo (ver Anexo VI, A.), debido a ello, se descartaron los resultados que obtuvieron mejores características mecánicas al flujo, para la cobertura con GX y los impulsores utilizados en el proceso de conchado.

En la Figura 20, se muestra el análisis de la cobertura de chocolate elaborada con GX y RE a condiciones de maduración de 36 h y 35 °C. Esta cobertura presentó un comportamiento similar al de la cobertura comercial, donde su punto de entrecruzamiento varía al aumentar la temperatura de análisis reológico con valores aproximados a 3.5, 5.6 y 9 rad s⁻¹ para 25, 30 y 35 °C, respectivamente, lo cual posiblemente se deba, a que la respuesta de la cobertura, va a variar en función de las condiciones a las cuales fue sometida durante el análisis y por lo tanto, a las cuales será almacenada durante cierto tiempo a diferentes temperaturas, esto es esperado en la mayoría de las coberturas; sin embargo, lo que se observó en esta cobertura, es un comportamiento estable al flujo para las coberturas elaboradas con

GX y que en este caso, se pueda deber probablemente, al tiempo y temperatura que se dejó durante la maduración, donde estas condiciones fueron las necesarias para formar, cristales más homogéneos y con la capacidad de recubrir bien las partículas no grasas, de esta manera se logró formar una emulsión estable, tal como lo reportan Schantz, *et al.* en el 2005, donde indicaron que no solo afecta la cantidad de emulsificante, también afecta la temperatura a la cual se está tratando para poder obtener mejores propiedades mecánicas, además, se observa que si se aumenta el tiempo de maduración, la cobertura de chocolate llega a inestabilizarse debido a la exposición prolongada a la temperatura; ya que esta es muy cercana al punto de fusión de la mayoría de los productos de chocolate, el cual está dado por la manteca de cacao, principalmente, donde los TAG's más abundantes son: el TAG 1,3-dipalmitoil-2-oleilglicerol (POP), el TAG 1-palmitoil-2-oleil-3-estearoilglicerol (POS) and el TAG 1,3-diestearoil-2-oleilglicerol (SOS)) [5]. Por otro lado, el valor de $G' = G''$ es alrededor de 76 Pa para las tres temperaturas de análisis reológico y ello prueba, que no hay mucha dispersión en los resultados, es decir, que se tiene estabilidad de la cobertura a pesar de la temperatura a la que fuese evaluada.

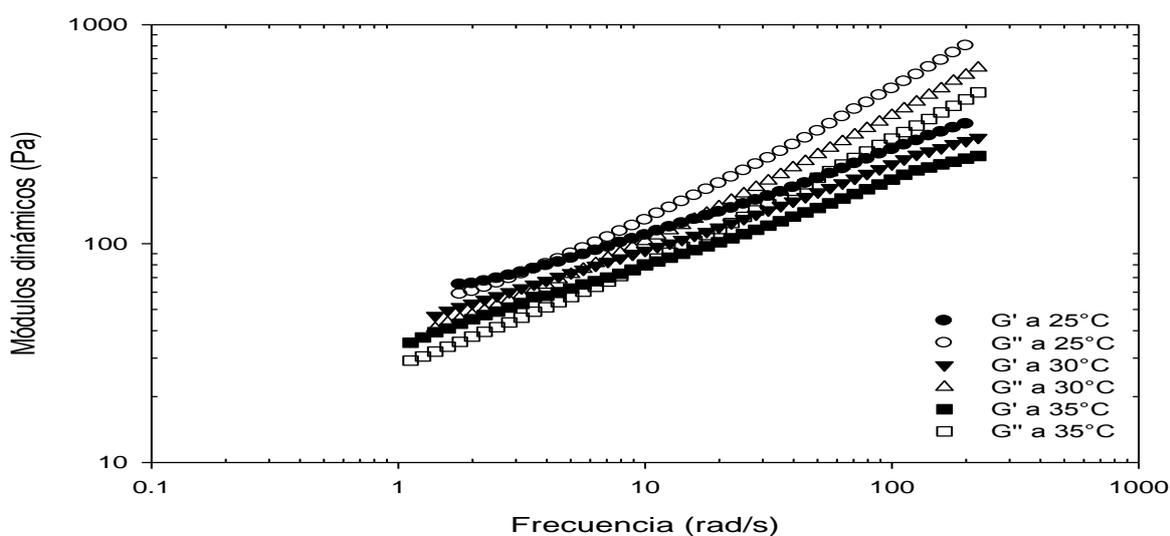


Figura 20. Evaluación de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para la cobertura GX, RE, 36 h y 35 °C.

En la Figura 21, pero ahora para el caso de la cobertura que se elaboró con GX y CH, la cobertura que obtuvo mejores resultados viscoelásticos, fue la que se tuvo condiciones de maduración de 24 h y 35 °C. Esta cobertura también tiene el comportamiento mecánico al flujo similar al de la cobertura comercial (Figura 21), pero se observan puntos de entrecruzamiento que varían al aumentar la temperatura de análisis reológico con valores aproximados a 3.5, 10 y 12.5 rad s⁻¹ para 25, 30 y 35 °C, respectivamente; estos resultados muestran que, en el caso de GX y CH, existe una cobertura que tiene las condiciones necesarias para homogeneizar y obtener propiedades mecánicas al flujo estables pero con un comportamiento más rígido que la cobertura con RE.

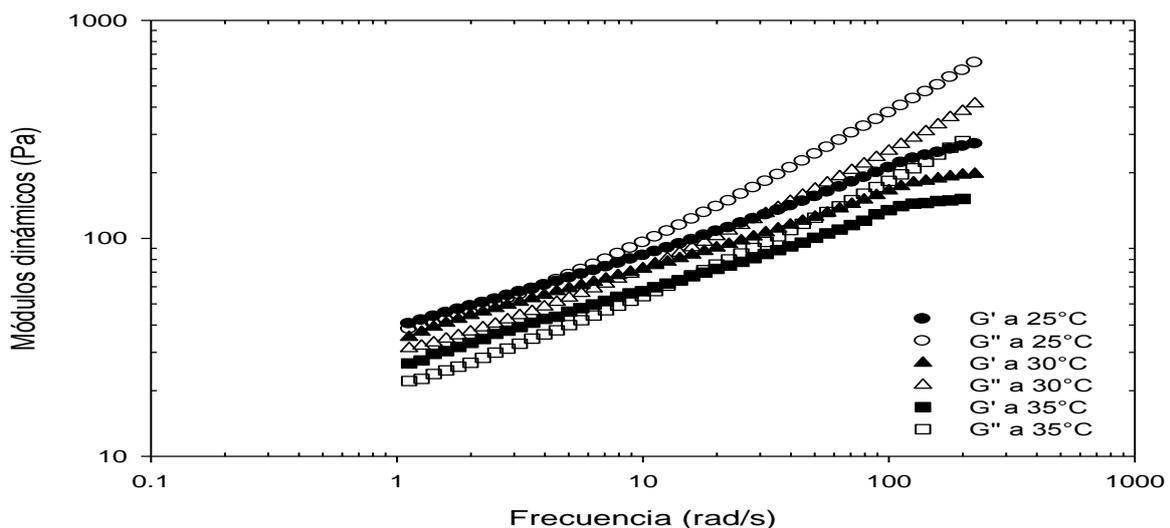


Figura 21. Evaluación de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para la cobertura GX, CH, 24 h y 35 °C.

6.1.1.1 Evaluación de $G' = G''$ en función del tiempo de maduración a temperaturas constantes para las coberturas con goma xantana

Los resultados obtenidos durante el estudio de viscoelasticidad lineal para las coberturas con GX, muestran, como se comportan las coberturas, si fuesen sometidas a temperaturas de maduración constantes pero a diferentes tiempos.

En el caso de la Figura 22, se observa que las coberturas con GX y RE siendo analizadas a 25 °C, tienen un comportamiento similar a las tres temperaturas de maduración, en particular entre 12 y 36 h esto implica que su comportamiento es poco polimórfico, y por lo tanto, son coberturas que tienen cristales más ordenados; a diferencia de 48 h maduración; donde, esta estabilidad se pierde debido al largo tiempo de exposición a la temperatura.

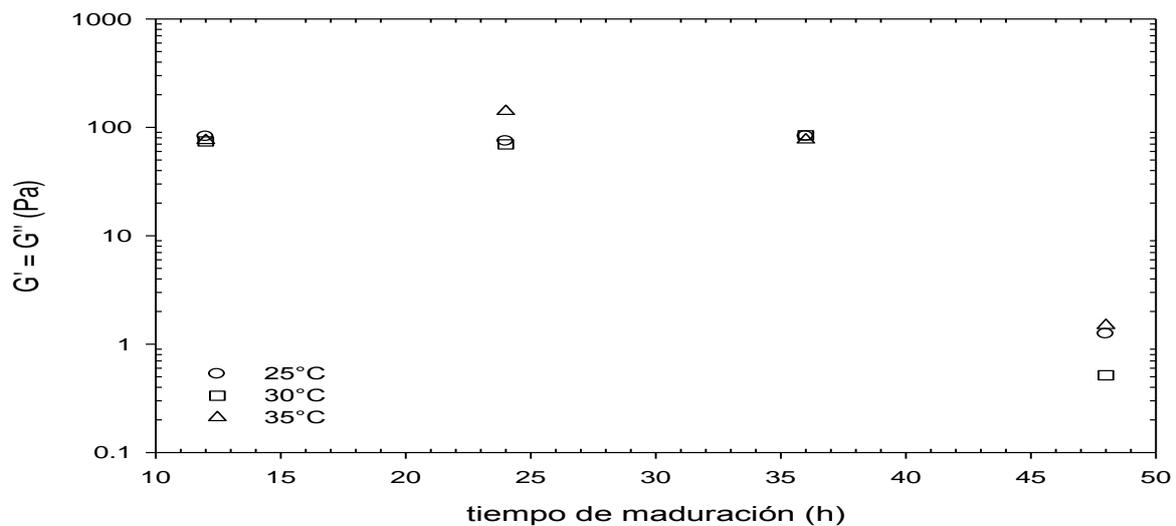


Figura 22. Puntos de intersección de G' y G'' en función del tiempo de maduración y a una temperatura de maduración constante, con una temperatura de análisis reológico de 25 °C para las coberturas elaboradas con GX y RE.

En las Figuras 23 y 24, se muestran las gráficas para 30 y 35 °C de análisis, pero el comportamiento que tienen estas coberturas comienza a ser más disperso en los valores de $G' = G''$, por lo tanto, se deduce que al aumentar la temperatura de almacenamiento se afecta el comportamiento mecánico al flujo del material al ser sometido a un esfuerzo.

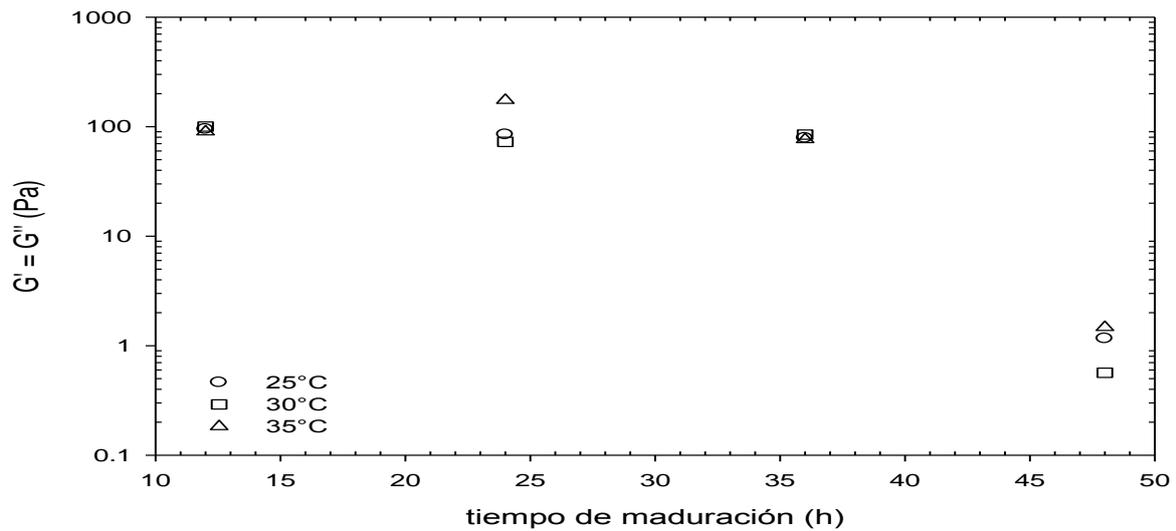


Figura 23. Puntos de intersección de G' y G'' en función del tiempo de maduración y a una temperatura de maduración constante, con una temperatura de análisis reológico de 30 °C para las coberturas elaboradas con GX y RE.

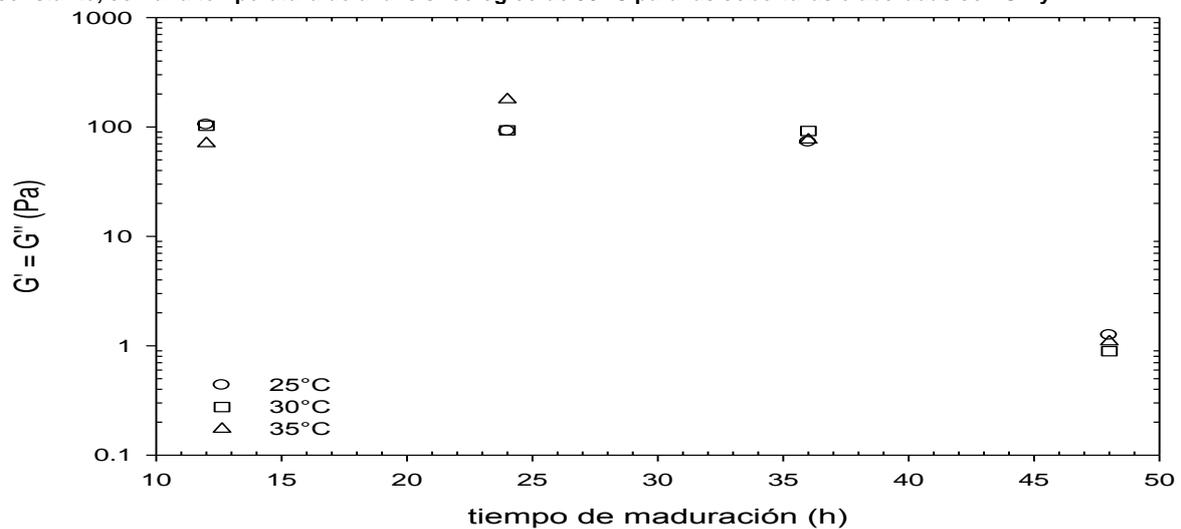


Figura 24. Puntos de intersección de G' y G'' en función del tiempo de maduración y a una temperatura de maduración constante, con una temperatura de análisis reológico de 35 °C para las coberturas elaboradas con GX y RE.

En la Figura 25, se muestran los resultados para las coberturas con GX y CH a 25 °C de análisis reológico, estas no muestran homogeneidad en el valor de entrecruzamiento, esto implicaría que estas coberturas son más polimórficas que las obtenidas por RE y esto se confirmó con los resultados de CBD, hay que mencionar que a 36 h de maduración, las coberturas muestran mayor semejanza en los valores de viscoelasticidad, sin embargo, al tener más dispersión en los valores de $G' = G''$ se puede asegurar que este tipo de impulsor, no es adecuado para llevar a cabo el conchado de productos de chocolate, y que el impulsor de tipo RE sería el más

indicado, de acuerdo a los resultados obtenidos. Los resultados de las coberturas a 30 y 35 °C de análisis reológico con GX y CH, se muestran en el Anexo IV, B.

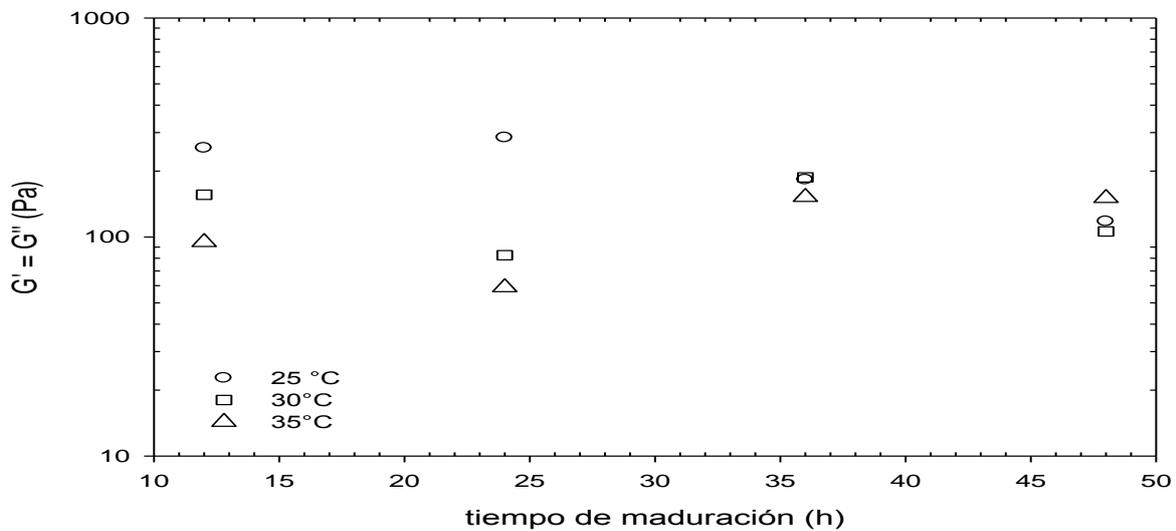


Figura 25. Puntos de intersección de G' y G'' en función del tiempo de maduración y a una temperatura de maduración constante, con una temperatura de análisis reológico de 25 °C para las coberturas elaboradas con GX y CH.

En esta etapa del estudio reológico, el impulsor de tipo RE es el que genera mejores resultados mecánicos al flujo para las coberturas de chocolate, debido a que genera mejores valores mecánicos al flujo. Además, dentro de las coberturas elaboradas con RE la que presentó un mejor comportamiento para la GX fue la que se realizó a condiciones de maduración de 35 °C y 36 h.

6.1.2 Caracterización reológica de coberturas con *iota-carragenina*

Como se mostró anteriormente, el impulsor que generó mejores propiedades mecánicas al flujo es el de tipo RE, para el caso de las coberturas elaboradas con GX, es por ello que para las coberturas con IC, se utilizó solo este impulsor para llevar a cabo la continuación de este estudio. Las coberturas con IC no obtuvieron el mismo comportamiento reológico que la cobertura comercial, y en general la componente viscosa fue mayor a la elástica en todos los casos.

A continuación, se muestra los resultados de la cobertura IC, RE, 36 h, 35 °C (Figura 26), esta cobertura, es la que mostró un mejor comportamiento mecánico al flujo de todos los evaluados con este hidrocoloide (los resultados completos se muestran en el Anexo IV, C.), además de la coincidencia de tratamiento de maduración con la cobertura mostrada en la Figura 20, sin embargo, en el caso de la cobertura con IC, G'' predomina a cualquier frecuencia acercándose a G' a frecuencias muy bajas (frecuencia $< 1 \text{ rad s}^{-1}$), lo cual generaría probablemente, mayor rigidez de las coberturas con IC en comparación con las de GX, es decir, son más sólidas al utilizar la IC, y probablemente genere puntos de fusión mayores que con GX, esto se valida en las pruebas de CBD. Por otro lado, al igual que en las coberturas con GX, la estabilidad mecánica al flujo de la cobertura va a disminuir al ser expuesta a una temperatura de análisis mayor.

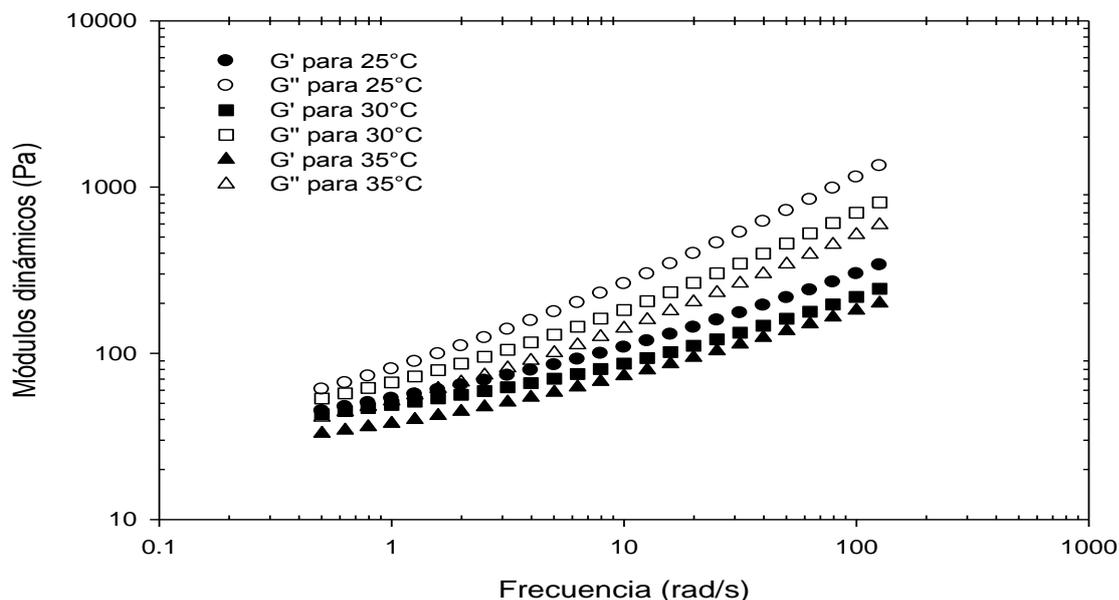


Figura 26. Evaluación de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para la cobertura IC, RE, 36 h y 35 °C.

6.1.3 Comparación reológica de coberturas elaboradas con goma xantana contra las que se elaboraron con iota-carragenina

A continuación se mostraran los valores comparativos de las coberturas con GX y con IC a frecuencias bajas (ver Tabla 2), es decir, se tomará en cuenta el valor a 5 rad s⁻¹, ya que este permite ver como se llegan a comportar las coberturas y sobre todo se puede definir que hidrocoloide genera mejores propiedades viscoelásticas.

Tabla 2. Comparación reológica a una frecuencia de 5 rad s⁻¹.

Tipo de impulsor		GX				IC	
		RE		CH		RE	
Temperatura de maduración en °C	tiempo de maduración en h	G' en Pa	G'' en Pa	G' en Pa	G'' en Pa	G' en Pa	G'' en Pa
25	12	82.04	82.36	201.00	175.10	51.69	104.50
	24	81.97	82.21	85.44	70.42	77.27	185.10
	36	82.18	82.79	161.60	150.70	35.13	68.46
	48	1.01	0.81	114.00	113.00	47.23	105.10
30	12	80.75	83.57	140.60	131.70	70.59	141.30
	24	94.47	109.30	96.00	99.40	87.30	188.60
	36	84.38	84.39	143.20	120.30	89.30	190.40
	48	0.52	0.45	91.99	86.46	153.80	269.80
35	12	87.31	93.53	81.80	76.88	100.20	183.40
	24	130.50	125.90	65.96	68.09	96.49	210.80
	36	85.80	90.13	133.40	124.60	85.18	177.60
	48	1.17	1.04	147.60	145.80	81.22	171.40
*Cobertura comercial		*931.741	*672.417				

*Valores determinados para la muestra comercial.

En la Tabla 2, se puede observar, que en la mayoría de los casos de las coberturas elaboradas, G'' > G' a 5 rad s⁻¹, en diferencia de la cobertura comercial, donde G' > G'' a la misma frecuencia. Para el caso de las coberturas a 25 °C de temperatura de maduración, en las coberturas de GX y RE se resalta una tendencia similar en su respuesta mecánica de 12 a 36 h a 82 Pa aproximadamente, y al llegar a 48 h esta tendencia cae, lo cual muestra que para mantener estables estas coberturas, solo se requiere un tiempo de maduración no mayor a 36 h, por otro lado, para las

coberturas de GX con CH se nota una dispersión en los resultados, generalmente $G' < G''$ lo cual muestra que estas coberturas generan características menos estables al ser sometidas a un esfuerzo mecánico. Para continuar con el análisis de las coberturas a 25 °C, las que fueron elaboradas con IC y RE muestran una mayor dispersión en los resultados; sin embargo, en este caso $G'' \gg G'$ lo cual implicaría que estas coberturas se mantienen menos rígidas y sólidas durante tiempos prolongados, lo cual no es benéfico ya que se logra tener coberturas con cristales menos ordenados que con GX, donde estos resultados podrán ser comparables con los resultados de DTP y CBD, para verificar si el tamaño de los cristales de grasa, son más homogéneos y si el tipo de cristal llega a tener un mejor comportamiento con el uso de los hidrocoloides utilizados.

Para las coberturas que se elaboraron a 30 °C, se observa que, en el caso de GX y RE se pierde semejanza en los resultados de frecuencia, a diferencia de 25 °C, ya que $G'' > G'$ hasta 36 h de maduración, mostrando una cobertura que al ser sometida a un esfuerzo mecánico, comienza a desestabilizarse, ya que el valor de los módulos dinámicos comienzan a descender. Para el caso de los resultados de las coberturas con GX y CH vuelven a mostrar dispersión en los resultados de la misma forma que a 25 °C, sin embargo, hay que resaltar que hay aumento y disminución en los valores de los módulos dinámicos y esto comprueba nuevamente que el impulsor utilizado no genera resultados homogéneos al flujo. Por otro lado, para las coberturas con IC muestran un aumento en el comportamiento dinámico; ya que al aumentar el tiempo de maduración existe el mismo aumento en la respuesta obtenida a esta frecuencia, sin embargo; a 48 h de maduración, este valor aumenta, debido a una desestabilización de la cobertura.

Por último en la Tabla 2, se muestra que las coberturas que se realizaron a 35 °C de maduración, generan un comportamiento similar a las mostradas a 30 °C, en el caso de las de GX y RE, se observa que de 12 a 24 h hay un aumento en la respuesta mecánica, pero a 36 h esta baja, llegando a una desestabilización total hasta 48 h, sin embargo, a diferencia de estas coberturas, con GX y CH la temperatura disminuye hasta 24 h de maduración y drásticamente aumenta la respuesta a 36 y 48 h generando condiciones que probablemente no demuestren una recristalización de grasa homogénea. Para finalizar con esta parte del análisis reológico, las coberturas con IC y RE generan un comportamiento mecánico al flujo poco estable en las respuestas mecánicas obtenidas, y esto generaría probablemente que dicha cobertura se va haciendo más sólida al tener un tiempo de maduración mayor, por lo tanto, pudiera generar una mejor estabilidad de la cobertura a diferencia de la cobertura comercial.

Hasta el momento se ha mostrado, que el impulsor RE genera mejores respuestas viscoelásticas en comparación con el de CH, gracias al estudio con GX, se determinó que solo se utilizaría RE para evaluar las muestras con IC. Por otro lado, hay que hacer notar que, a pesar de que las coberturas con IC no generaron el comportamiento similar al de la cobertura comercial, si se generó una mejor respuesta a frecuencias bajas en comparación con las coberturas de GX y la comercial, en particular a 35 °C de maduración.

Hay que resaltar que se logró observar que, para generar buenas características viscoelásticas en las coberturas de chocolate reducidas en calorías, se requiere una de maduración de 35 °C, esto tomando en cuenta el uso de los dos hidrocoloides,

además, hasta este momento RE mostró mejor homogeneidad a 36 h de maduración para obtener un mejor resultado viscoelástico.

Una vez determinado que impulsor y que condiciones de maduración generan mejores respuestas mecánicas, es necesario mostrar, que tipo de hidrocoloide es el más recomendable para poder sustituir a la grasa de cacao, así generar una emulsión más homogénea, es por ello que se llevaron a cabo las pruebas complementarias de DTP y CBD, en la cuales se mostraran como se encuentran dispersadas las partículas y el tamaño promedio que se tiene de estas, así, también la temperatura a la cual se esta llevando a cabo la fusión de estas coberturas y por lo tanto, observar cual es la cantidad de energía que se requiere para obtener esta fusión de las coberturas, sobre todo para observar que tipo de cristales se están obteniendo y por que éstas coberturas han tenido este comportamiento mecánico.

6.2 PRUEBAS DE DETERMINACIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA

Esta técnica se utilizó para mostrar el tamaño de partículas presentes en las coberturas, así como la dispersión que se encuentra en las mismas, con ella se podrá mostrar si las coberturas con GX o con IC son más o menos homogéneas comparada con la cobertura comercial y entre ellas mismas.

Los datos que arroja esta técnica son espectros de intensidad (%) en función del diámetro de las partículas (nm), el valor promedio de los picos de absorción determinados es el valor que nos indica aproximadamente, cual es el tamaño que tienen las partículas en un material, y para fines de este trabajo, de que forma afectó el tipo de impulsor e hidrocoloide en el proceso de conchado así como las condiciones de maduración de las coberturas de chocolate.

Con fines prácticos de esta investigación, se elaboró una tabla comparativa de los valores generados por esta técnica, sin embargo, en la Figuras 27, 28 y 29, se muestra el espectro para las coberturas con mejores respuestas viscoelásticas: *GX, RE 36 h y 35 °C; GX, CH, 24 h y 35 °C; IC, RE 36 h y 35 °C*, respectivamente, con el fin de mostrar ejemplos de los resultados que genera este método. En estos espectros se observan que los picos se encuentran en un intervalo de 100 nm a 1000 nm, y que se encuentran dos tipos de partículas, ya que hay presencia de dos picos, además hay que resaltar que el segundo pico es mayor, por lo tanto, es el más abundante en los tres tipos de coberturas presentadas en estos ejemplos.

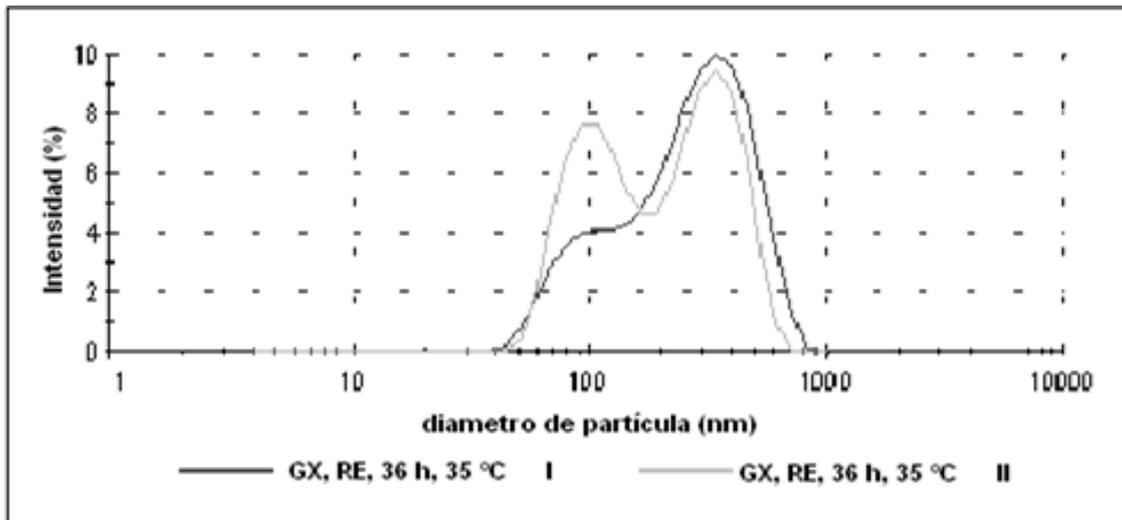


Figura 27. Determinación de DTP para la cobertura GX, RE, 36 h y 35 °C.

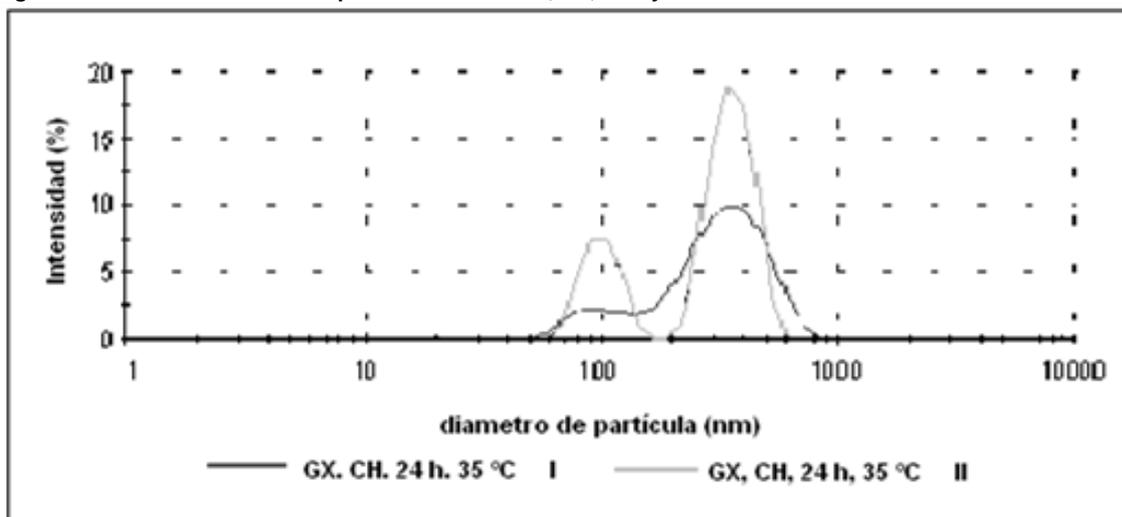


Figura 28. Determinación de DTP para la cobertura GX, CH, 24 h y 35 °C.

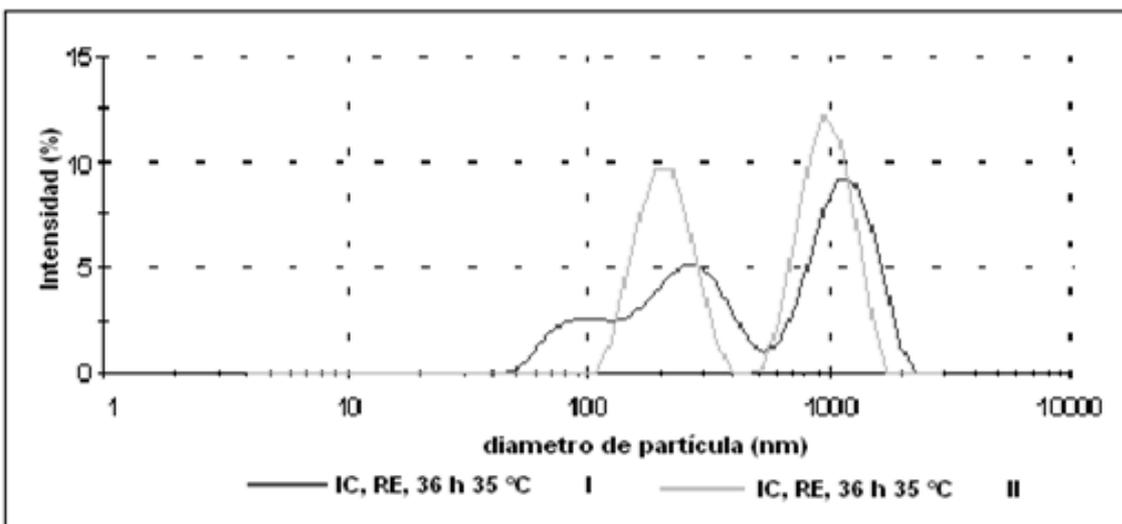


Figura 29. Determinación de DTP para la cobertura IC, RE, 36 h y 35 °C.

En la Tabla 3, se muestra en base al tipo de impulsor y a las condiciones de maduración, el valor del diámetro de las partículas expresado en nm y la distribución que tienen estas (PDI), cabe mencionar que este valor es adimensional y cuando el valor es más cercano a la unidad, implica mayor dispersión y menor homogeneidad de las partículas en el medio continuo.

Tabla 3. Resultados de DTP para las coberturas de chocolate evaluadas.

		GX				IC	
Tipo de impulsor		RE		CH		RE	
Temperatura de maduración en °C	tiempo de maduración en h	Diámetro de partículas en nm	PDI	Diámetro de partículas en nm	PDI	Diámetro de partículas en nm	PDI
25	12	1876.0	0.396	2389.0	1.000	326.9	0.956
	24	1196.0	0.331	592.3	0.468	359.9	0.823
	36	1014.0	0.719	447.0	0.664	880.6	0.689
	48	1176.0	0.516	226.0	0.614	895.6	0.534
30	12	869.5	0.715	186.9	0.378	631.3	0.996
	24	620.5	0.954	1118.0	0.854	456.6	0.969
	36	681.3	0.779	310.3	0.466	1003.0	1.000
	48	627.1	0.854	373.9	0.376	739.7	0.871
35	12	650.6	0.708	102.3	0.801	738.7	0.976
	24	695.6	0.547	554.9	0.631	963.5	0.982
	36	364.0	0.505	570.5	0.872	900.2	0.897
	48	1179.0	0.896	212.3	0.490	589.7	0.998
*35	*36	*557.3	*0.667				

*Valores determinados para la muestra comercial.

En esta Tabla 3, se puede observar que para las coberturas con GX y RE, las coberturas que tuvieron una temperatura de maduración de 25 °C, se obtuvieron diámetros mayores a 1000 nm y con una dispersión menor a 0.8 lo cual implicaría que son homogéneas pero con tamaños de partícula muy grandes respecto a la cobertura comercial (557 nm y PDI de 0.667) y a la mayoría de las coberturas elaboradas a 30 y 35 °C de maduración, por lo tanto hay mayor polimorfismo en los cristales lo cual será comparable con las pruebas de CBD. Para las coberturas a 30 °C se observa que a excepción de la de 12 h, el tamaño se mantiene aproximadamente a 600 nm con una dispersión entre 0.7 y 0.9; esto implica que

estas coberturas tienden a ser menos homogéneas que a 25 °C pero con tamaños de partícula más pequeños sobre todo para los resultados durante 24 a 48 h ya que esto concordaría con los resultados viscoelásticos, además de que muestra valores menores a los mostrados por Afoakwa, *et al.* en el 2008; mostrando que la concentración de lecitina como emulsificante en chocolate oscuro afecta al tamaño de partícula que tenga el chocolate final. Continuando con GX y RE pero a 35 °C de maduración, se observa que a 36 h se obtuvieron las partículas más pequeñas para el impulsor RE utilizando GX lo cual concuerda con lo mostrado en los resultados reológicos y muestra que para este impulsor esta es la cobertura que obtuvo partículas más pequeñas y es más homogénea ya que su dispersión se encuentra alrededor de 0.5; además, a diferencia de la muestra comercial y el resto de las coberturas, ésta generó un diámetro de partícula menor y una distribución más homogénea.

Por otro lado, las coberturas con GX y CH muestran más diferencias en los valores de cada una de las temperaturas y tiempos, a 25 °C hay mucha diferencia entre la cobertura a 12h además de tener una dispersión de 1, lo cual genera que no es una cobertura homogénea en tamaño; por otro lado a esta misma temperatura pero con mayor tiempo de maduración se observa que el valor del diámetro obtenido es menor; sin embargo en 30 °C la muestra que tiene el comportamiento similar a la de 12 h y 25 °C es la que se dejó madurar durante 24 h lo cual es muestra que realmente estas coberturas son más polidispersas y generan más diversidad en los cristales de grasa, así mismo se muestra que la cobertura de mayor homogeneidad para GX y CH es la de 12 y 24 h a 35 °C, y en comparación con la de RE hay concordancia ya que el tamaño es mayor y por lo tanto se comprueba que el

impulsor de CH resultó ser menos eficiente para este tipo de alimentos y que el de RE, el cual genera propiedades de conchado más homogéneo en referencia al conchado tradicional, se obtuvo un diámetro de partícula menor a la muestra comercial y a las muestras con GX y CH.

Para continuar con este análisis, las coberturas con IC a 25 °C de maduración tienen mucha semejanza dentro de las primeras 24 h de maduración, el diámetro de las partículas es menor al de la cobertura comercial pero con mayor dispersión ya que sobrepasan el 0.6 que muestra la cobertura comercial, sin embargo al aumentar el tiempo de maduración (es decir entre 36 y 48 h), las partículas aumentan su tamaño pero disminuyen su dispersión, esto generaría que no son condiciones ideales para utilizar este hidrocoloide ya que al ser expuesto a una temperatura ambiente no se necesitan más de 24 h para obtener partículas pequeñas ya que pasando esta temperatura puede ser que existan aglomerados del hidrocoloide y poca capacidad de emulsificación por parte del hidrocoloide. Pasando a las coberturas con IC pero a 30 °C, se observa que no se logró una tendencia en los tamaños de los cristales y que no hay homogeneidad de los mismos, además solo en la cobertura a 24 h de maduración, se obtuvo un tamaño menor al de la muestra comercial pero con una dispersión tan cercana a la unidad que no implica que esta cobertura este mejor tenga un mejor recubrimiento de partículas sólidas con la grasa de cacao. Hay que resaltar que en el caso de las coberturas a 35 °C utilizando IC, no se observó esa misma tendencia que en las pruebas reológicas donde a mayor tiempo de maduración menor respuesta elástica y viscosa, en este caso, las coberturas obtuvieron diámetros de partículas mucho mayores a la comercial e incluso a las que se elaboraron con GX, además, la dispersión de estas coberturas es muy cercana a

1 y en general, se observa que estos cristales pueden tener mayor diferencia del tipo de cristal que existe en los productos de chocolate ^[10], a pesar de ello hay que mostrar a que temperatura se funden ya que esta dispersión puede ser que forme estructuras cristalinas de un tipo de cristal más estable a las coberturas con GX y a la comercial; sin embargo esto se mostrará posteriormente con las pruebas de CBD.

En los resultados de DTP, se observó que la cobertura *GX, RE, 36 h y 35 °C*, presenta mejores valores de diámetro y PDI en comparación con el resto de las muestras ya que principalmente coincide con las pruebas reológicas y también se resalta que obtuvo un valor menor al de la cobertura comercial, esto nos indica que esta cobertura en principio es más homogénea que la comercial, además también es de resaltar que IC genera diámetros mayores a las coberturas con GX y a la comercial, lo cual hasta el momento implicaría que muy probablemente sea GX un hidrocoloide más estable para llevar a cabo una mejor emulsión en este tipo de coberturas de chocolate. Se puede decir que es necesario saber a que temperatura están fundiendo las coberturas y sobre todo que tipo de cristales se encuentran en estas, para ello es necesario llevar a cabo las pruebas de CBD las cuales se mostraran a continuación.

6.3 PRUEBAS DE CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL

A continuación, se muestran los termogramas de CBD para las coberturas elaboradas con GX y con IC, en estos resultados se observa a los picos de ΔH_f y la temperatura del punto máximo del pico a la cual se observó la ΔH_f , estos termogramas nos ayudan a identificar cual fue la energía necesaria para fundir la muestra, así como, conocer aproximadamente que tipo de cristales se obtuvieron por medio de la cantidad de energía que se requiere para llevar a cabo la fusión de la muestra ^[10, 13, 8], además se podrá ver que tanto disminuye esta entalpía en comparación con la muestra comercial.

Inicialmente, se mostraran los termogramas de las tres coberturas que generaron mejores resultados al flujo, y esto es con el fin de mostrar como fue determinada cada una de las ΔH_f . En la Figura 30 se muestra a la cobertura *GX, RE, 36 h y 35 °C*; para el caso de la Figura 31 la cobertura que corresponde es la *GX, CH, 24 h y 35 °C* y por último la Figura 32 muestra a la cobertura *IC, RE, 36 h y 35 °C*, cabe mencionar que el equipo calcula la integral bajo la curva del pico mostrado y de esta forma se determina cual es la cantidad de energía absorbida en $J g^{-1}$ y a que temperatura se encuentra el máximo del pico de fusión, para poder determinar cual es el tipo de cristal obtenido y el comportamiento que genera.

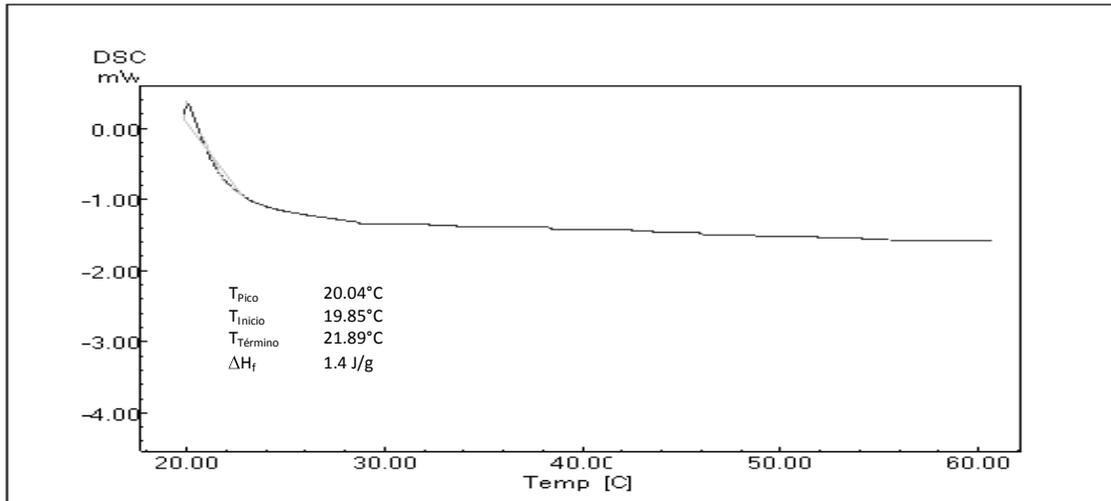


Figura 30. Termograma para la cobertura GX, RE, 36 h y 35 °C.

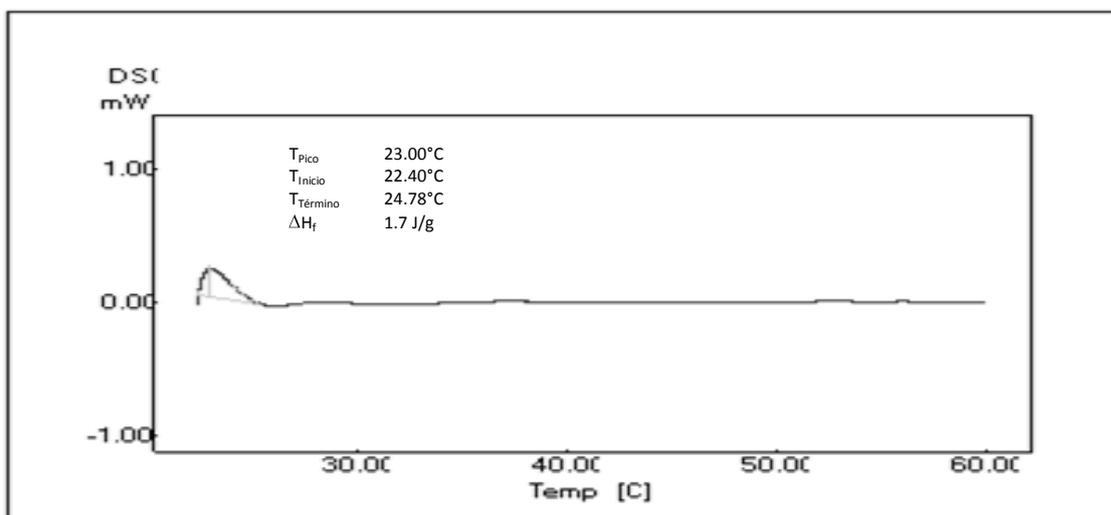


Figura 31. Termograma para la cobertura GX, CH, 24 h y 35 °C.

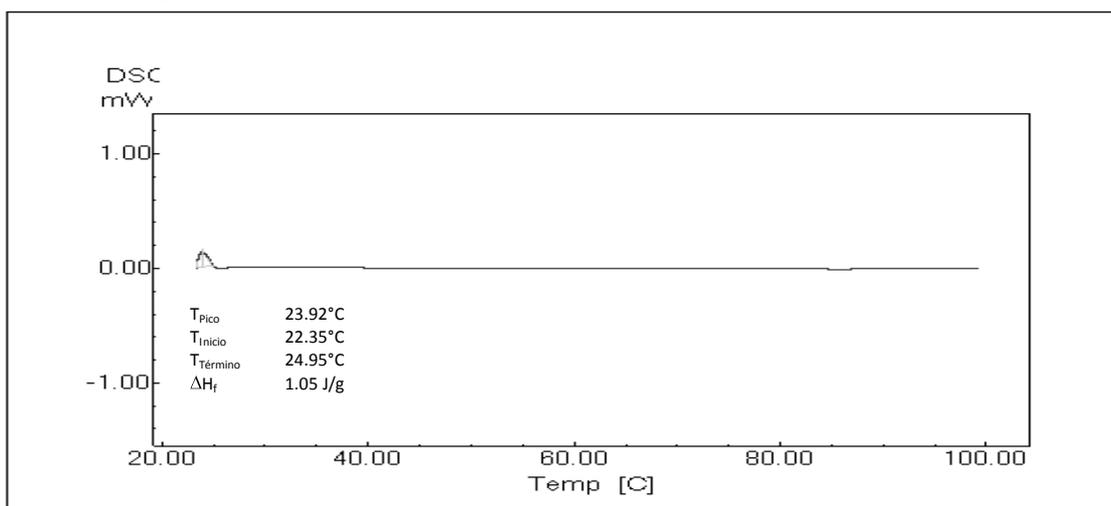


Figura 32. Termograma para la cobertura IC, RE, 36 h y 35 °C.

En la Tabla 4, se muestra la temperatura a la cual se encuentran el pico de fusión y la ΔH_f que se requieren para cada una de las muestras.

Tabla 4. Resultados de CBD para las coberturas elaboradas con goma xantana.

Tipo de impulsor		GX				IC	
		RE		CH		RE	
Temperatura de maduración en °C	tiempo de maduración en h	Temperatura del pico en °C	ΔH_f en $J g^{-1}$	Temperatura del pico en °C	ΔH_f en $J g^{-1}$	Temperatura del pico en °C	ΔH_f en $J g^{-1}$
25	12	20.13	1.33	20.47	2.56	24.97	1.14
	24	20.27	2.76	20.27	2.76	25.18	1.15
	36	20.15	1.68	20.80	1.44	25.22	1.33
	48	20.18	1.63	20.07	1.70	25.24	1.15
30	12	20.24	1.07	23.03	2.59	25.76	0.77
	24	20.22	1.55	19.97	1.62	22.87	1.09
	36	19.97	2.65	22.87	1.48	23.00	2.67
	48	20.11	1.85	23.03	1.59	22.6	0.50
35	12	19.93	1.46	23.23	3.09	25.56	0.25
	24	20.2	1.37	23.00	1.70	22.87	0.99
	36	20.04	1.40	19.91	1.88	23.92	1.05
	48	19.99	1.68	23.68	3.37	23.7	0.70
*35	*36	*23.04	*2.01				

*Valores determinados para la muestra comercial.

Comenzando con el análisis de la Tabla 4, los valores de temperatura de las coberturas con GX y RE se encuentran a 20 °C aproximadamente, sin embargo, para el caso de las coberturas a 25 °C de maduración se observa que los valores de ΔH_f varían de 1.33 a 2.76 $J g^{-1}$, esto indica que hay cristales del tipo I y II tal y como lo muestra Afoakwa, *et al.*, en el 2007, donde indican, que existen conformaciones polimórficas de cadena doble tipo β'_2 y α , además de que se su comportamiento es similar al de la grasa de coco. Por otro lado, para las coberturas que tuvieron una temperatura de maduración de 30 y 35 °C, se observa este mismo comportamiento de cristales tipo I y II; sin embargo, la mayoría de las ΔH_f mostraron valores menores al de la cobertura comercial lo cual implica que se requiere menor cantidad de

energía para fundir estas muestras y sobre todo, en comparación con un producto que ya existe en el mercado y que es aceptado por consumidores, arrojan mejores resultados las coberturas con GX y RE (exceptuando *GX, RE, 24 h y 25 °C* y *GX, RE, 36 h y 30 °C*), en específico la que mostró mejores resultados en viscoelasticidad lineal y en DTP (*GX, RS, 36 h y 35 °C*) la cual, tiene un valor de 1.40 J g^{-1} , lo cual, es un valor esperado ya que indica, que es una cobertura mejor ordenada y más homogénea que la cobertura comercial.

Por otro lado, las coberturas que se elaboraron con GX y CH mostraron valores diferentes entre sus ΔH_f , esto muestra menor orden de cristalización que con RE y una clasificación de cristales entre tipo I y II, además en el caso de la cobertura *GX, CH, 24 h y 35 °C*, el valor de ΔH_f (1.70 J g^{-1}) es mayor al de la muestra comercial, este resultado vuelve a probar que este impulsor, no genero buenos resultados y que por lo tanto, no es una buena recomendación para sustituir el proceso de conchado.

Cabe resaltar que en el caso de las coberturas con IC, se obtuvieron cristales tipo I y II; sin embargo, el resultado obtenido por esta prueba, si coincide con los resultados de viscoelasticidad lineal y a pesar, de que los resultados de DTP indiquen lo contrario, este hidrocoloide genera mejor formación de cristales debido al punto de fusión obtenido, pero no mejor homogeneidad y tamaño de partícula; es por ello que se observa una mezcla de cristales de tipo I y II.

Es importante mencionar que en general se obtuvieron valores de ΔH_f menores al de la cobertura comercial, esto indica que se requiere de menor cantidad de energía

para fundir las coberturas que se elaboraron con GX y con IC, sin embargo, la cobertura comercial también tuvo un punto fusión aproximado a 23 °C y esto implica que los cristales formados por esta cobertura son de tipo III y que se tiene una mezcla de formas β'_2 y α .

6.4 Análisis Global de los resultados de las coberturas de chocolate reducidas en calorías

Con base a los resultados mostrados en las coberturas con GX, se deduce que, el impulsor a recomendar para sustituir el proceso de conchado, debe ser el de tipo RE y que para el caso de la GX como sustituto de grasa y emulsificante se debe de llevar a condiciones de maduración de 36 h y 35 °C para obtener mejoras en las propiedades mecánicas al flujo, así como, tamaño de partículas más homogéneo y ΔH_f pequeñas.

Por otro lado, para las coberturas con IC, las condiciones de maduración que generan mejores propiedades viscoelásticas y de cristalización son a 36 h y 35 °C; lo cual coincide con las condiciones de GX, sin embargo, es importante mencionar, que con este hidrocoloide se permite formar una emulsión menos homogénea que la cobertura comercial o que con GX, pero si una estructura de cristales más polimórfica.

Hay que recordar que la manteca de cacao y en general el chocolate sin emulsificantes genera un punto de fusión aproximado a 35 °C [1, 8], lo cual, no se logró con las coberturas de chocolate, sin embargo, como ya se mencionó anteriormente, estas coberturas contienen grasas insaturadas proporcionadas por la

margarina, además de que se redujo la cantidad de grasa de cacao por los hidrocoloides y por lo tanto este tipo de coberturas solo se utilizarían como cubiertas para generar brillo y no para recubrir otro tipo de productos como pasitas o almendras.

Es importante resaltar, que a pesar de no obtener características similares a un chocolate con un mínimo de 18 % de manteca de cacao ^[53], se logró obtener una cobertura con mejores características que una tipo Ganaché la cual ya es aprobada por consumidores, en donde Quiñones en el 2006, mostró que esta cobertura tiene un contenido de grasas totales de 77.6 % y esto no coincide con la literatura, ya que el máximo permitido es de 32 % ^[28].

Por último, para determinar que tanto se reducen las calorías en cada una de las diferentes muestras, se les determinó teóricamente el aporte calórico, de cada una de las coberturas elaboradas en este trabajo y se anexa el, los valores calóricos de la cobertura comercial determinada por Quiñones en el 2006, donde elaboró el análisis proximal de la muestra de Ganaché.

Se toma en cuenta que la GX aporta de 0 a 0.5 kcal g⁻¹ y que la IC aporta entre 1 a 2 kcal g⁻¹ ^[49] y en la Tabla 5, se observa que cantidad hay de esa porción calórica en cada uno de los ingredientes usados para su elaboración.

Tabla 5. Determinación de las porciones calóricas de las coberturas con goma xantana y con iota-carragenina ^[41].

	Chocolate amargo	Margarina light	Leche light	Azúcar glass	Hidrocoloide (GX ó IC)	Agua	Total
Cantidad en g	13.00	13.00	5.00	50.00	0.18	10.00	91.18
Cantidad en %	14.26	14.26	5.48	54.84	0.20	10.97	100.00
Agua	0.273	7.41	4.5	0	0	0	-----
Proteínas	0.65	0.091	0.15	0	0	0	-----
Grasas	0.78	5.265	0.015	0	0	0	-----
Carbohidratos	10.062	0.065	0.25	49.9	0	0	-----

Se observa en la Tabla 6, que las coberturas elaboradas en este trabajo, obtuvieron la mitad del aporte calórico que la muestra tipo Ganaché, sin embargo, la cobertura con GX es la que obtiene la menor cantidad de este aporte calórico por cada gramo de cobertura, esto muestra, que el mejor sustituto de grasa en el caso de estos dos hidrocoloides estudiados es GX.

Tabla 6. Aporte calórico de la cobertura tipo Ganaché [Quiñones, Tesis, 2006] y de las coberturas elaboradas con goma xantana y con iota-carragenina.

Cobertura tipo Ganaché		Cobertura con goma xantana		Cobertura con iota-carragenina	
	kcal g⁻¹ cobertura		kcal g⁻¹ cobertura		kcal g⁻¹ cobertura
Proteínas	0.500	Proteínas	0.040	Proteínas	0.040
Carbohidratos	0.092	Carbohidratos	2.704	Carbohidratos	2.704
Grasa	6.984	Grasa	0.612	Grasa	0.612
Hidrocoloide (Lecitina)	4.000	Goma Xantana	0.001	I-Carragenina	0.004
Total	<u>11.576</u>	Total	<u>3.357</u>	Total	<u>3.360</u>

VII CONCLUSIONES

Las coberturas de chocolate reducidas en calorías estudiadas mostraron que:

Una alternativa del proceso de conchado tradicional es emplear un impulsor del tipo rotor-estator para generar mejores características viscoelásticas (“más homogéneas”).

Con este tipo de impulsor las condiciones de maduración de las coberturas sabor chocolate son a 36 h y 35 °C, las cuales generan una distribución en el diámetro de las partículas más pequeñas y menos polidispersas, con puntos de fusión más estables y con mejores características mecánicas al flujo respecto a las de un producto comercial.

Los tipos de hidrocoloides utilizados mostraron que pueden mejorar las características de emulsificación (en particular la goma xantana), lo cual implica que se puede reemplazar muy bien en la manteca de cacao, además de brindar menor aporte calórico que un producto comercial.

Las pruebas de calorimetría de barrido diferencial demuestran que estas coberturas de chocolate, tienen cristales tipo I (β'_2) y/o tipo II (α) o la mezcla de los mismos generando el tipo III, así como comportamientos fisiológicos similares a los que genera la grasa de coco.

VIII RECOMENDACIONES

Debido al estudio realizado en coberturas sabor chocolate, reducidas en calorías, se recomienda, continuar con el estudio de productos de chocolate, dando la oportunidad de realizar diferentes pruebas como:

Utilizar mezclas con otros hidrocoloides, con el fin de mejorar su capacidad de emulsificación y homogeneidad, así como sus propiedades mecánicas.

Elaborar pruebas de microscopía electrónica para confirmar, el comportamiento de las partículas de grasa y la forma en la que se encuentran ordenados los cristales obtenidos.

Realizar otro tipo de pruebas instrumentales como cromatografía de gases con el fin de conocer la composición de la muestra y determinar la razón del comportamiento obtenido, así como la comprobación del cumplimiento normativo en productos de chocolate (NOM-186-SSA1/SCFI-2002 Y CODEX STAND 87-1981).

Elaborar mayor cantidad de muestra para realizar pruebas de análisis sensorial, aplicando las coberturas que obtuvieron mejores resultados, así como de la muestra comercial y observar si el consumidor acepta estas coberturas.

Elaborar el análisis proximal de las coberturas elaboradas, para confirmar el aporte calórico teórico.

IX ANEXOS

ANEXO I. Funcionamiento del reómetro TA Instrument AR2000®

El equipo que se utilizó para caracterizar reológicamente las coberturas sabor chocolate se muestra en la Figura 33. Es un reómetro TA Instrument AR2000® de esfuerzos controlados.



Figura 33. Reómetro TA Instrument AR2000®.

El reómetro AR2000 consta de un motor de inducción electrónica, controlado con un soporte de aire para todas las partes rotativas. Las pruebas reológicas se llevaron a cabo utilizando una geometría de platos paralelos de 25 mm con un gap (espacio que hay entre los platos) de 5 mm. Después se coloca la muestra que se quiere caracterizar y se realizan las mediciones.

Para comprobar la viscoelasticidad del material (para cada muestra), se sometió a un flujo de cizalla oscilatoria de baja amplitud de deformación, con una ventana de deformación de 0.1 a 600 rad s⁻¹ acoplado a un sistema de control de temperatura (TA Instruments Thermal Analysis & Rheology), y un sistema de adquisición de datos. Si el comportamiento viscoelástico es lineal, entonces la respuesta del material (deformación o esfuerzo) oscilará también sinusoidalmente, tal como se muestra en las Figuras 34 y 35.

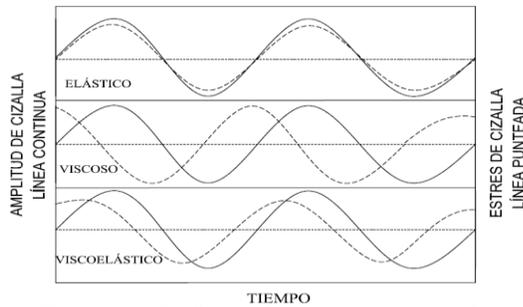


Figura 34. Perfil de tiempo de un experimento de cizalla simple oscilatoria.

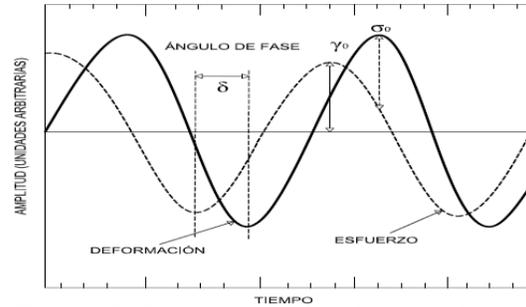


Figura 35. Respuesta oscilatoria de esfuerzo y deformación de un material viscoelástico.

Los platos paralelos son un sistema que necesita una pequeña cantidad de muestra, pueden lograr altos índices de cizalla, y es muy fácil de limpiar. Generalmente, el sistema de platos paralelos puede ser usado para casi todo tipo de muestras, además, permite medir eficientemente emulsiones. El sistema de platos paralelos se muestra en la Figura 36.

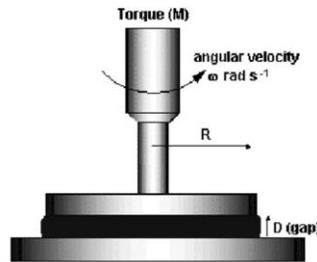


Figura 36. Sistema de platos paralelos.

Antes de realizar las pruebas reológicas, se debe verificar que la deformación de dichas muestras sea en la zona de viscoelasticidad lineal, para que las funciones materiales obtenidas, sean únicamente función de la estructura del material y del tiempo y no de la magnitud del esfuerzo o deformación impuesta al material (Figura 37) [16].

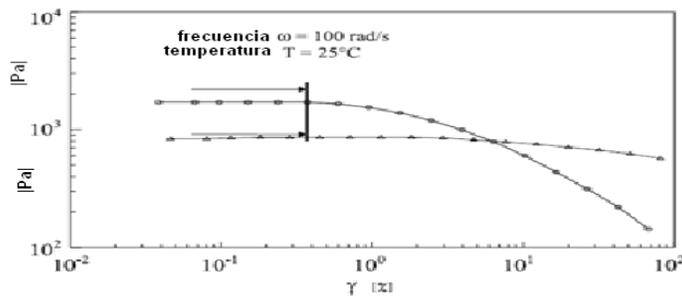


Figura 37. Determinación del rango de viscoelasticidad lineal con la prueba de amplitud.

La razón por la que se necesita las mediciones en el rango de viscoelasticidad lineal son:

- a. Dos medidas pueden ser comparadas solamente, si las mismas condiciones límites fueron mantenidas para ambas medidas. No obstante, si la amplitud deja el rango de viscoelasticidad lineal, diferentes resultados se pueden obtener durante el análisis.
- b. Por otro lado, las bajas deformaciones conseguidas en los reómetros aseguran un régimen de viscoelasticidad lineal, que como se ha dicho, está sujeto a deformaciones casi infinitesimales, muy cercanas al equilibrio, de forma que la respuesta de un material en este régimen, está fuertemente condicionada con su estructura molecular, lo cual le confiere la capacidad de ser una buena herramienta de caracterización.

De manera general, la deformación se desplazará fuera de fase debido a las propiedades viscoelásticas del material. La diferencia de fase entre el esfuerzo y la deformación, así como la amplitud de la deformación (o esfuerzo) resultante, se miden y se utilizan para determinar las funciones materiales viscoelásticas no destructivas. En este tipo de pruebas de cizalla oscilatoria siguen la evolución de los módulos mecánicos dinámicos de G' y G'' , los cuales representan en pruebas de flujo de cizalla oscilatorio de baja amplitud de deformación, tanto la respuesta elástica como la respuesta viscosa, respectivamente.

ANEXO II. Funcionamiento del equipo ZETASIZER NANO para el registro de distribución del tamaño de partícula

El equipo que se utilizó para realizar las pruebas de DTP fue el Zetasizer nano que se muestra en la Figura 38. Este equipo tiene la habilidad de medir tres características de partículas o moléculas en un medio líquido. Esos tres parámetros de medida son: tamaño de partícula, potencial Zeta y peso molecular los cuales pueden ser medidos en un amplio rango de concentraciones.



Figura 38. Equipo Zetasizer® ZS de la serie Nano.

Un sistema típico de DLD, consta de seis componentes principales (Figura 39). Primero un *rayo láser* (1) que proporciona una luz para iluminar las partículas de la muestra, las cuales son colocadas en una *celda* (2). Después, un rayo laser pasa directo a través de la muestra pero algo de luz es dispersada por las partículas que contiene. Un *detector* (3) mide la intensidad de luz dispersada. Un *atenuador* (4) reducirá la intensidad del laser y por lo tanto reduce la intensidad de la dispersión. La intensidad de la señal de dispersión detectada pasa a un procesador de señal digital llamado *correlator* (5). El correlator, compara la intensidad de dispersión en intervalos de tiempos sucesivos para derivar en qué proporción la intensidad esta variando. La información obtenida por el correlator es

mandada a la *computadora* (6) donde el programa Zetasizer analizará los datos y dará la información del tamaño de partícula.

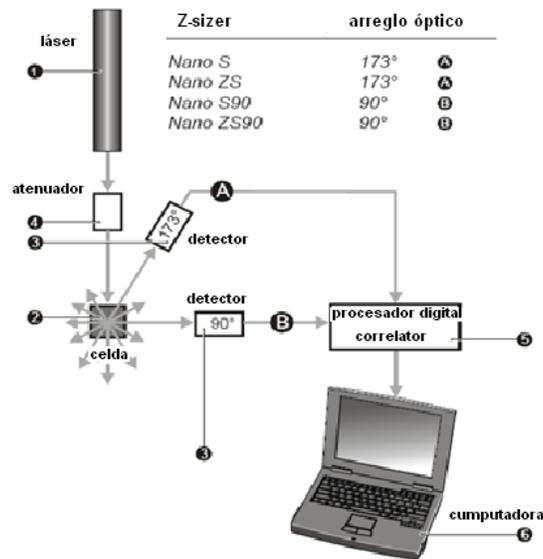


Figura 39. Operación del Zetasizer de la serie Nano.

El típico sistema es mostrado en la Figura 40. Consta del *Zetasizer Instrument*¹ y una computadora con el *programa Zetasizer* (2) instalado, una *celda* (3) que es llenada con la muestra que se quiere caracterizar y posteriormente cargada en el *equipo* (4).



Figura 40. Equipos necesarios para realizar las pruebas de DTP.

El software controla el Zetasizer y todos los accesorios utilizados en el análisis de los datos del instrumento para dar el tamaño de partícula, peso molecular o potencial Z.

ANEXO III. Funcionamiento del equipo de calorimetría de barrido diferencial DSC TA-60WS

Para realizar las pruebas de calorimetría de barrido diferencial, se empleó el calorímetro de barrido diferencial DSC TA-60WS acquisition: Status de Shimadzu corporation mostrado en la Figura 41.



Figura 41. Calorímetro de barrido diferencial DSC TA-60WS.

La forma en la el equipo de CBD se muestra en la Figura 42, donde; las *celdas de la muestra* (1) y la *referencia* (2) con los tubos capilares de entrada para llenar y limpiar. *Calentadores* (3 y 4) principales situados sobre las celdas, controlados por el voltaje V_{II} de la *fuerza de alimentación* (5); ésta a su vez está conectada al *computador* (6), a través de una tarjeta *convertor analógico/digital (A/D)* (21). Los *elementos auxiliares de calentamiento* (18 y 19), que se alimentan a través de la tarjeta A/D se utilizan para la calibración y para la retroalimentación. El *dispositivo de medida del efecto térmico* (7), y el *termosensor* (8), para medir la diferencia de temperatura ΔT_1 entre las dos células, son parte del sistema de medida por compensación. Rodeando a las dos celdas se encuentra una *coraza* (9), con

dispositivos de calentamiento/enfriamiento (10), dirigidos por un controlador (11), que responde a una señal que procede de un *amplificador sumador* (15). El amplificador sumador tiene como una de las entradas la *señal* (20), procedente del *sensor* (12), que mide la diferencia de temperatura ΔT_2 entre las celdas y la coraza. La *otra entrada* (16), es un voltaje V_I de una *fuerza de alimentación* (17), controlada por el computador a través de la tarjeta A/D. La coraza tiene además un *dispositivo* (13), para la medida de temperaturas mediante un *sensor* (14), dispuesto en la coraza térmica; la señal de salida del dispositivo se digitaliza en el conversor A/D. Las señales calibradas ΔT_1 y ΔT_2 así como la temperatura se registran continuamente durante el experimento y se almacenan en la *memoria del computador* (21), con un periodo de muestreo seleccionado por el usuario.

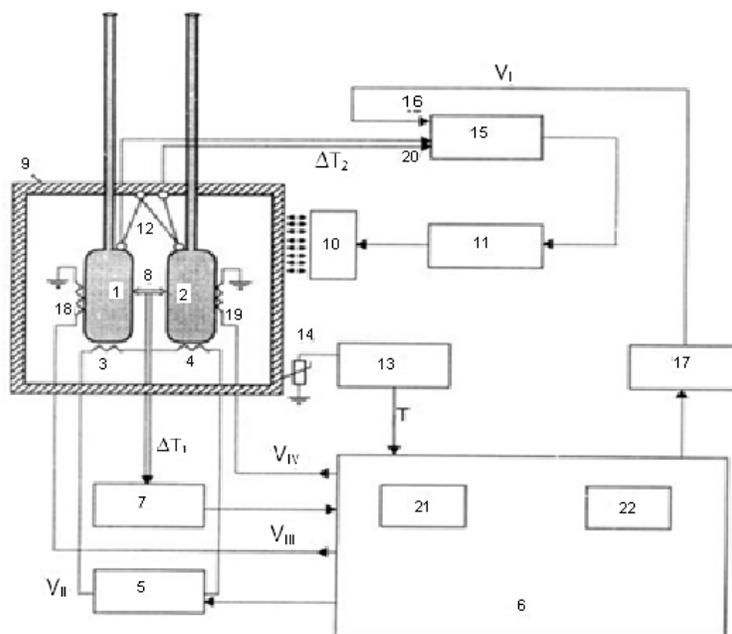


Figura 42. Esquema del calorímetro diferencial de barrido DSC TA-60WS.

En general (ver Figura 42), un microcalorímetro de CBD consiste básicamente en dos celdas gemelas, una actúa de referencia, y la otra contiene la muestra, ambas

situadas simétricamente dentro de un caparazón metálico diseñado para crear un entorno casi adiabático. La temperatura de este caparazón se controla a través de termosensores y efectores apropiados para que esté en todo momento muy próxima a la temperatura de las celdas. Una termopila de elevada sensibilidad (múltiples uniones bimetales o de semiconductores) mide la diferencia de temperatura entre las celdas calorimétricas. Al comenzar un barrido, se disipa la misma potencia térmica en cada celda mediante la apropiada intensidad de corriente que alimenta a dos resistencias eléctricas de valor idéntico, en íntimo contacto térmico con la superficie de cada celda; el valor de esta corriente está fijado por la velocidad de barrido seleccionada.

La medida de la diferencia de capacidad calorífica se realiza utilizando un método de compensación simétrica. Este método consiste en, un sistema de retroalimentación que usa como señal de error la señal eléctrica generada por la termopila de celdas cuando se produce algún efecto térmico en una de ellas; el lazo de control se cierra disipando en la resistencia calefactora de la celda más fría la potencia térmica necesaria para restablecer la igualdad de temperaturas. De esta forma las dos celdas se mantienen prácticamente a la misma temperatura durante todo el barrido. Para una velocidad de barrido constante el exceso de potencia disipada en la celda de medida es directamente proporcional a la diferencia de capacidad calorífica entre ambas células y constituye la magnitud fundamental medida en este instrumento.

Los datos pueden ser expresados en términos de flujo de calor como función de la temperatura tal como se muestra en la Figura 43.

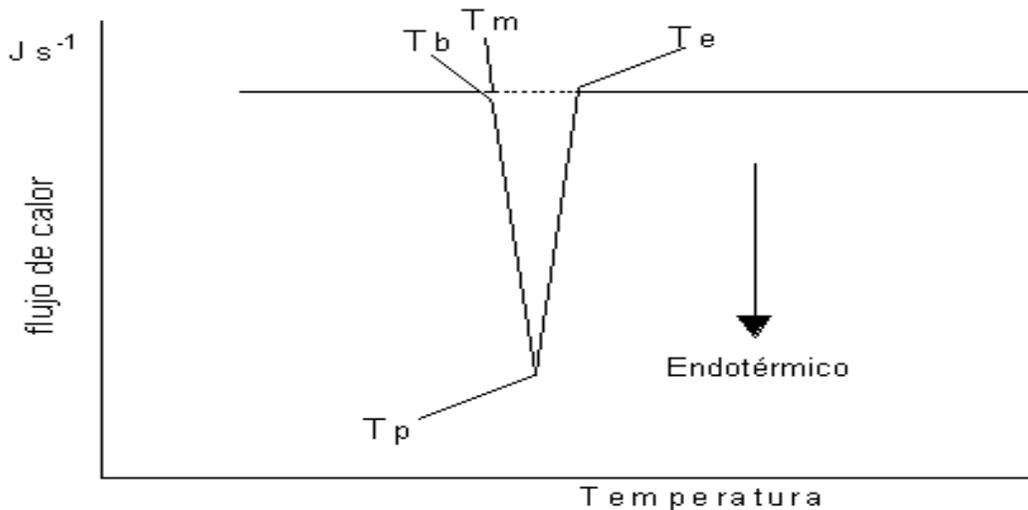


Figura 43. Fusión endotérmica típica para una muestra de peso molecular bajo, y material de alta pureza.

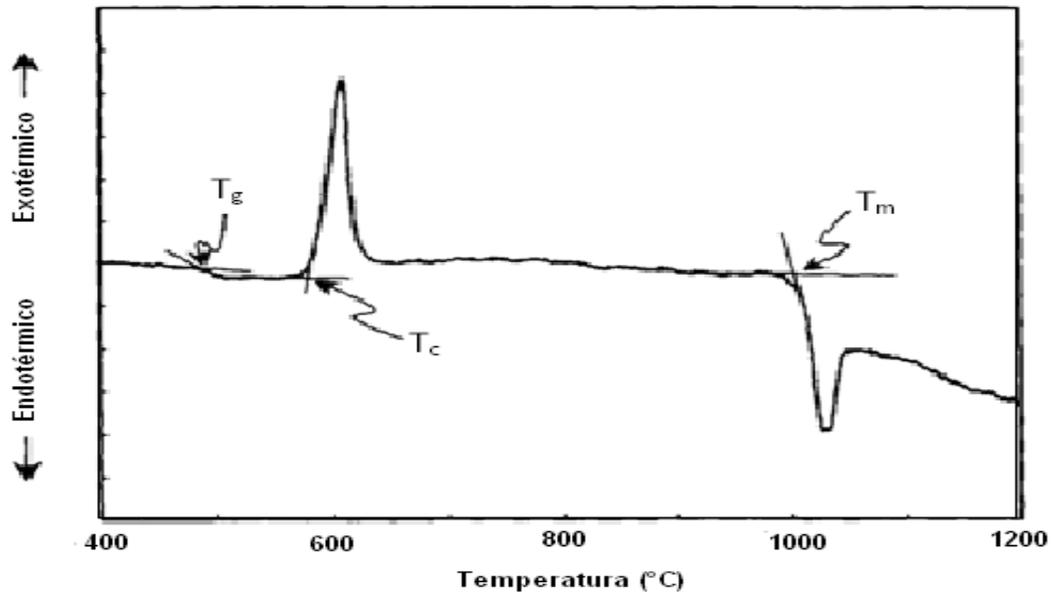
La Figura 43 muestra las características de la reacción de una simple fusión, a temperaturas bajas se aprecia una línea de salida que indica el flujo de calor requerido para aumentar la temperatura de la muestra. Por lo tanto esta es una función de la C_p , de la misma. Este parámetro representa la energía requerida para aumentar la temperatura de la muestra. En términos de la señal CBD esto puede ser expresado como:

$$\text{Flujo de calor} \quad \frac{dQ}{dt} = C_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad [9]$$

Y como ya se mencionaba anteriormente $\frac{dQ}{dt}$ es el flujo de calor, $\frac{dT}{dt}$ es la tasa de calor. En principio, el valor flujo de calor corresponde a la línea de salida que debería producir la C_p de la muestra. Volviendo a la Figura 43, T_b corresponde donde la línea de salida se desvía, T_m es la temperatura al comienzo del

extrapolado T_p , temperatura del pico y T_e , temperatura don de la curva regresa a la linealidad.

Los cambios térmicos están asociados a fenómenos físicos o químicos. En los procesos físicos endotérmicos están incluidos la fusión, vaporización, sublimación y desorción. La absorción y adsorción suelen ser procesos endotérmicos y las transiciones cristalinas pueden ser tanto exotérmicas como endotérmicas. Las reacciones químicas pueden ser igualmente endotérmicas y exotérmicas. Un ejemplo de ambas reacciones se muestra en la Figura 44 donde se muestra el calentamiento del vidrio y las transformaciones exotérmicas y endotérmicas de este material.



Figuran 44. Calentamiento del vidrio. La transformación exotérmica corresponde a la cristalización del material, la transformación endotérmica representa la fusión de la fase cristalina.

ANEXO IV. Resultados reológicos complementarios

A. Reología de coberturas realizadas con goma xantana y los dos tipos de impulsores.

En esta sección se mostrarán los resultados obtenidos por las coberturas que se elaboraron con GX, cabe resaltar que previamente se describió cuales fueron las muestras que obtuvieron mejor comportamiento al flujo; sin embargo, en esta sección se explicará esa razón.

Para comenzar con el análisis reológico, se presentan en la Figura 45 a las coberturas que se realizaron con GX y el impulsor RE a 25 °C de temperatura de maduración. En esta se observa que de 12 a 36 h (Figura 45 (A), (B) y (C)) de maduración el comportamiento de las coberturas es similar al de la muestra comercial (Figura 19) donde $G' > G''$ a frecuencias bajas, sin embargo, al llegar a 48 h (Figura 44 (D)) este comportamiento cambia totalmente (no hay un punto de entrecruzamiento) y siempre $G' > G''$, esto muestra que la cobertura es más fluida con este tiempo de maduración. De estas cuatro coberturas, es importante resaltar que los puntos de entrecruzamiento se dan a frecuencias similares para cada caso, y que además a 25 °C de análisis reológico es donde se presentan mejores resultados viscoelásticos, la frecuencia de entrecruzamiento en la cobertura comercial es de 50 rad s^{-1} , y esto implica que tarda poco tiempo para llevar a cabo su desestabilización, a diferencia de estas coberturas, donde, en general su punto de entrecruzamiento esta aproximadamente a una frecuencia $< 10 \text{ rad s}^{-1}$. Hay que resaltar que en el caso de 36 h de maduración, se generan resultados más

dispersos en la respuesta mecánica a las tres temperaturas de análisis reológico y que probablemente esto se deba a que hubo el tiempo suficiente para llegar a formar cristales de grasa más homogéneos, además se observa que pasando este tiempo, se comienza a romper la estabilidad de la GX de tal forma que no se alcanzó a llevar a cabo una buena emulsión.

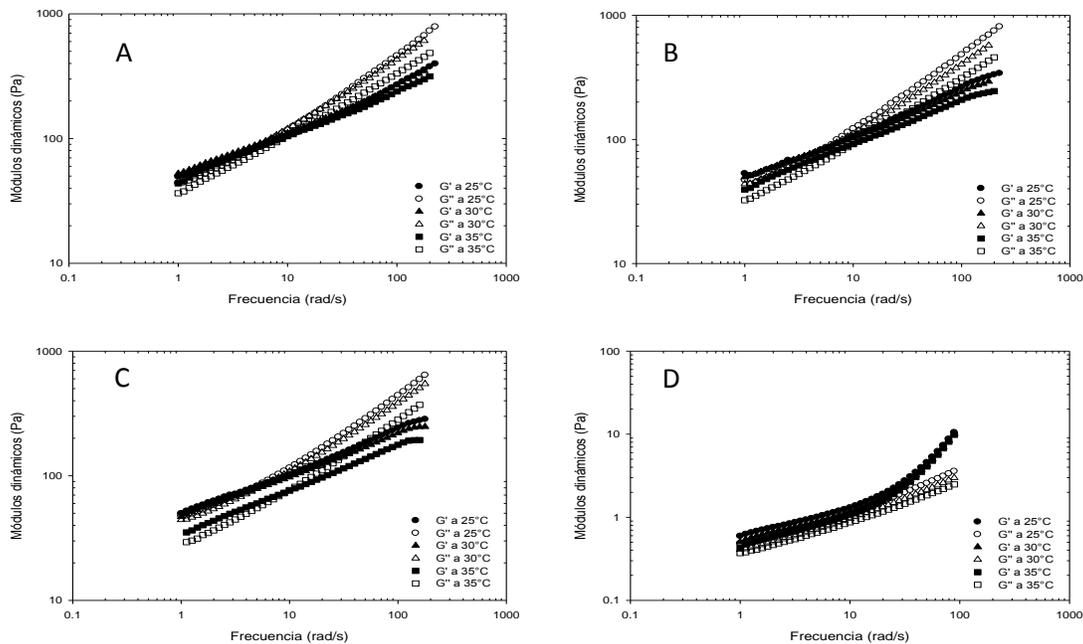


Figura 45. Evaluación de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para las coberturas GX, RE, 25 °C a: (A) 12 h, (B) 24 h, (C) 36 h y (D) 48 h.

Para el caso de las coberturas con GX y RE pero ahora a una temperatura de 30 °C (Figura 46) se observa el mismo comportamiento que a 25 °C, sin embargo, a 12 h (Figura 46 (A)) no se observa una clara diferencia entre 30 y 35 °C de análisis reológico, donde prácticamente se obtuvo los mismos valores. Por otro lado, las coberturas a 24 y 36 h (Figura 46 (B) y (C)) tienen puntos de entrecruzamiento similares y no hay un cambio en la respuesta mecánica al aumentar la temperatura de evaluación, esto implicaría que se trata de una cobertura más

estable al ser sometida a un esfuerzo mecánico, y que en general se pudiera deber a emulsiones más homogéneas que a 25 °C.

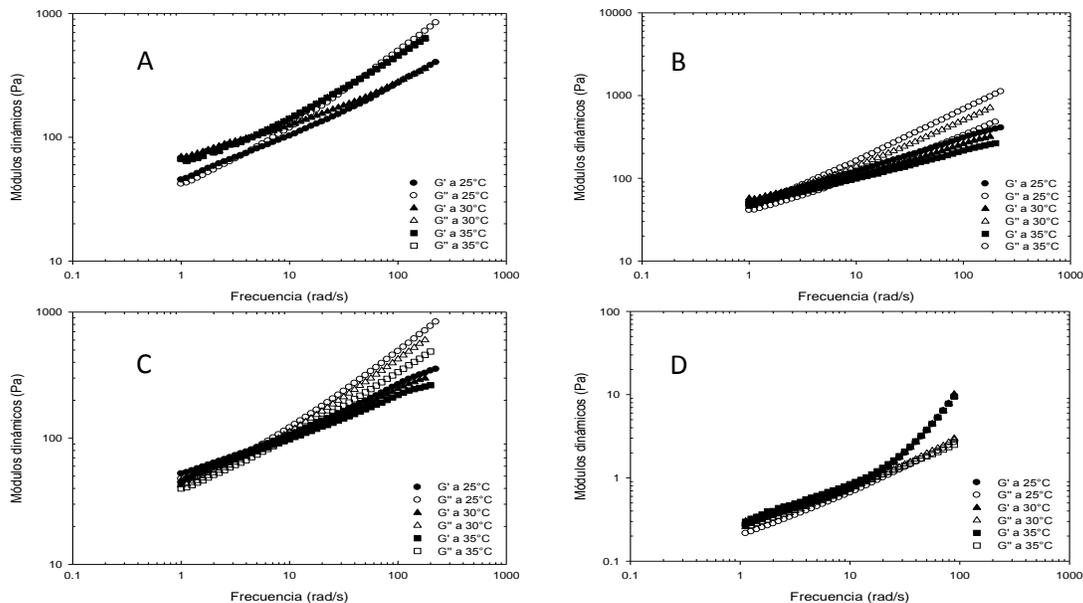


Figura 46. Evaluación de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para las coberturas GX, RE, 30 °C a: (A) 12 h, (B) 24 h, (C) 36 h y (D) 48 h.

Para el caso de las coberturas con GX y RE pero a 35 °C (Figura 47), se observa de forma similar que hasta 36 h de (Figura 47 (C)) maduración es donde permanece el comportamiento similar al de la cobertura comercial y que a 48 h (Figura 47 (D)) este comportamiento cambia ya que se encuentra la componente elástica predominando sobre la componente viscosa, cabe resaltar que el comportamiento a 12 y 24 h (Figura 47 (A) y (B)) es similar, a pesar de que los puntos de entrecruzamiento aumentan a 24 h acercándose a 10 rad s^{-1} , pero en el caso de la cobertura a 36 h, se muestra que hay mayor dispersión en los valores de las respuesta mecánica a pesar de que se mantiene el valor de módulos dinámicos; al aumentar la temperatura de análisis reológico, la respuesta de la frecuencia va aumentando, esto se pudo haber dado, debido a que esta cobertura

generó una mejor capacidad de homogenización en la emulsión y que además hay que resaltar que se puede mantener sólida durante un mayor tiempo.

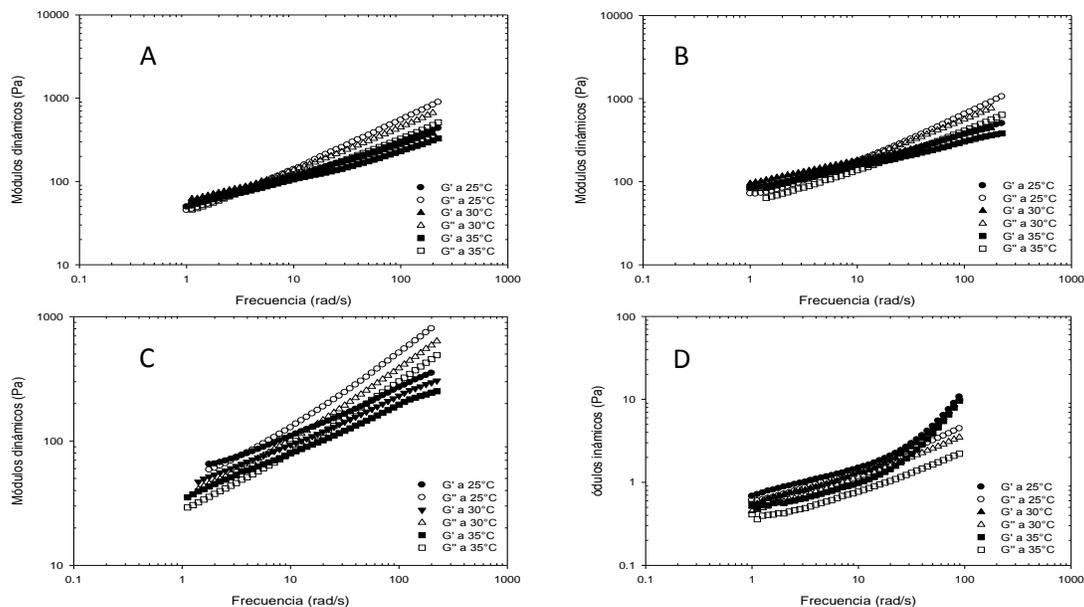


Figura 47. Evaluación de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para las coberturas GX, RE, 35 °C a: (A) 12 h, (B) 24 h, (C) 36 h y (D) 48 h.

Debido a lo obtenido anteriormente, las coberturas que generan mejor respuesta viscoelástica, son las que se realizaron a 35 °C de maduración y dentro de estas mismas se observa que la cobertura a 36 h es la que obtuvo el mejor comportamiento reológico, es por ello que para las coberturas con GX y utilizando un impulsor de tipo RE se recomienda como proceso de maduración utilizar una temperatura de 35 °C durante un tiempo de 36 h.

Una vez analizado todo el estudio viscoelástico lineal de las coberturas con GX y RE, se estudio de la misma forma el comportamiento de las coberturas con GX y CH esto es con el fin de ver en el caso del impulsor tipo CH que condiciones generan una mejor respuesta mecánica al flujo. Por lo anterior, en la Figura 48, se muestra la evolución de los módulos dinámicos de las coberturas de chocolate

elaboradas con GX, el impulsor CH y a una temperatura de maduración de 25 °C durante los cuatro tiempos que se dejó madurar cada muestra, en general, todas las muestras generan el comportamiento similar al de la cobertura comercial a diferencia del impulsor RE, sin embargo, la evaluación a 25 °C mantiene una respuesta mecánica al flujo mayor que a 30 y 35 °C, y en especial a 48 h (Figura 48 (D)) si se observa el mismo comportamiento que con las coberturas con RE, lo cual indicaría que probablemente las coberturas a 25 °C necesitan 48 h para mantener una mejora en su respuesta mecánica, sin embargo si se sobrepasa este tiempo, al ser una cobertura de chocolate oscuro no obtendrá una mejor capacidad de respuesta en los módulos dinámicos y estos descenderán en su valor generando una menor estabilidad. Por otro lado, de 12 a 36 h de maduración (Figura 48 (A), (B) y (C)) los puntos de intersección aumentan de 10 rad s⁻¹ en su mayoría, lo cual indicaría que estas coberturas comienzan a ser más viscosas en poco tiempo y que probablemente no soportarían tiempos prolongados de almacenamiento, esto se puede deber a que no todas las partículas sólidas lograron recubrirse de forma homogénea por la manteca de cacao durante el proceso de conchado.

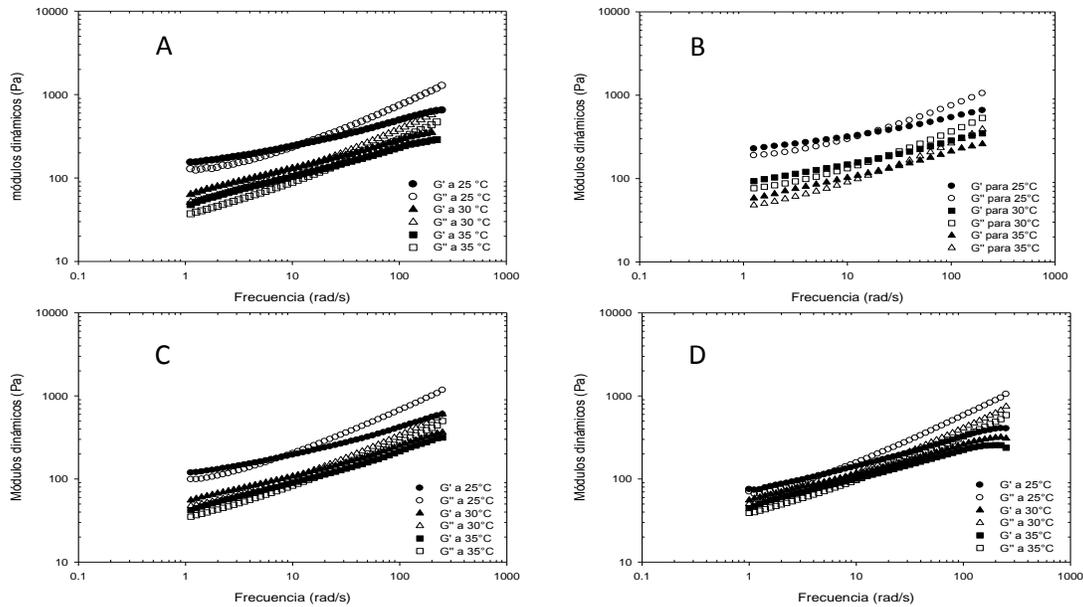


Figura 48. Evaluación de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para las coberturas GX, CH, 25 °C a: (A) 12 h, (B) 24 h, (C) 36 h y (D) 48 h.

Modificando la temperatura de maduración a 30 °C, se muestran en la Figura 49 las coberturas a dicha temperatura y sus cuatro tiempos de maduración. En estas coberturas se observa la misma tendencia que tiene la muestra comercial, sin embargo, a excepción, de la que se dejó madurar 48 h (Figura 49 (D)) el comportamiento a 30 y 35 °C de análisis reológico es el mismo (Figura 49 (A), (B) y (C)), para el caso de 48 h los comportamientos que se asemejan son los de 25 y 30 °C, a pesar de ello, no hay una tendencia clara como se observó con RE, en donde al aumentar la temperatura de análisis disminuían las respuestas de G' y G'' , ya que al parecer este impulsor no permite tener buena capacidad de generar una mejor homogenización y por lo tanto, el aumento de 5 °C en la maduración afectó de tal modo que probablemente no haya cristales de grasa que recubran bien a todas las partículas sólidas.

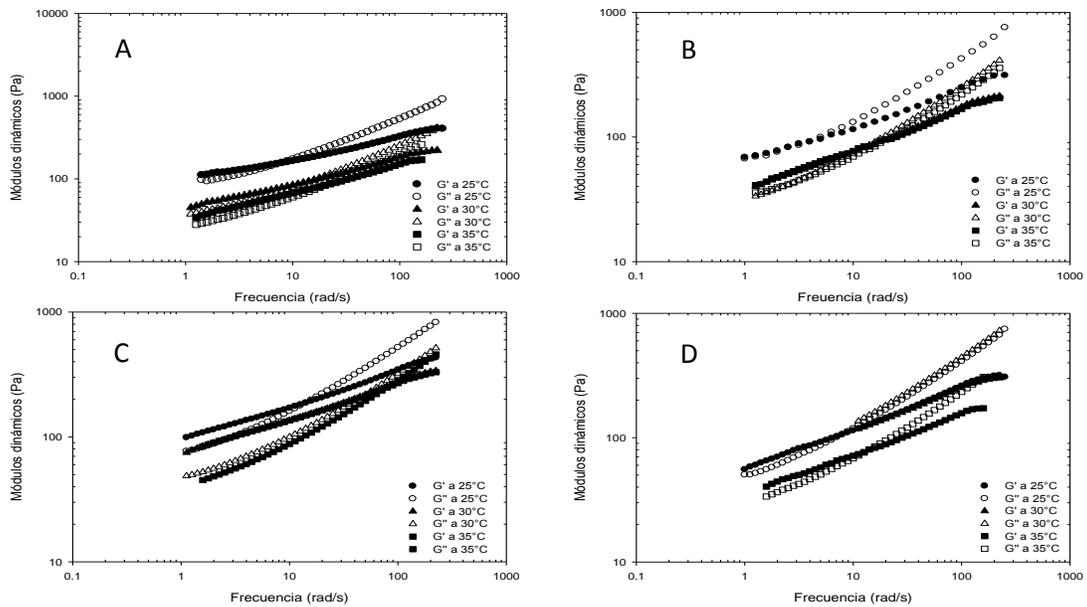


Figura 49. Evaluación de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para las coberturas GX, CH, 30 °C a: (A) 12 h, (B) 24 h, (C) 36 h y (D) 48 h.

Del mismo modo que las coberturas anteriores pero a 35 °C de maduración, se observan las curvas de viscoelasticidad lineal, a los mismos cuatro tiempos de maduración que en los casos anteriores. En este caso, se observan mejores resultados que a 25 y 30 °C de maduración, ya que no solo se tiene la respuesta similar a la cobertura comercial, sino que también existe mayor semejanza en las coberturas con RE, sobre todo de 12 a 36 h (Figura 50 (A), (B) y (C)). Hay que recordar que en el caso de RE, la mejor cobertura fue a esta misma temperatura pero a 36 h, y en el caso de estas coberturas, la que muestra el mejor comportamiento viscoelástico y con mejor dispersión en los valores es la que se maduró durante 24 h; esto nos llevaría a deducir que para este tipo de impulsor se requiere al igual que con RE una temperatura de maduración de 35 °C, sin embargo se utiliza un menor tiempo de maduración.

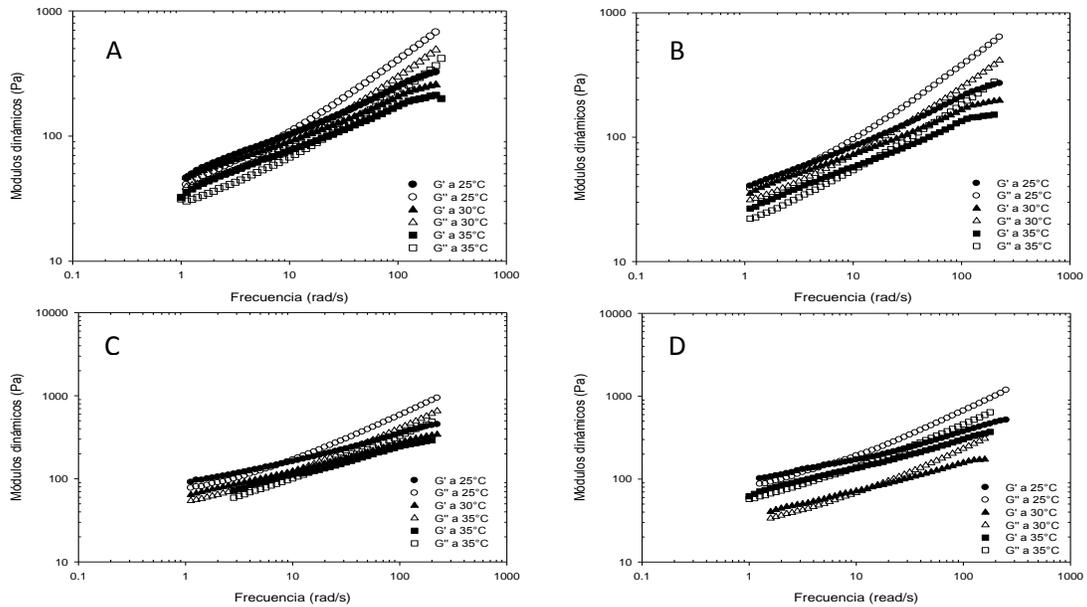


Figura 51. Evaluación de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para las coberturas GX, CH, 35 °C a: (A) 12 h, (B) 24 h, (C) 36 h y (D) 48 h.

B. Puntos de entrecruzamiento para la cobertura con goma xantana y cinta helicoidal a 30 y 35 °C

A continuación se muestran los puntos de entrecruzamiento de las coberturas elaboradas con GX y CH a 30 °C (Figura 51) y 35 °C (Figura 52) con el fin de observar que estas muestras son menos estables al ser sometidas a un esfuerzo mecánico y por lo mismo genera comportamiento más estable en comparación con las mostradas por el impulsor RE.

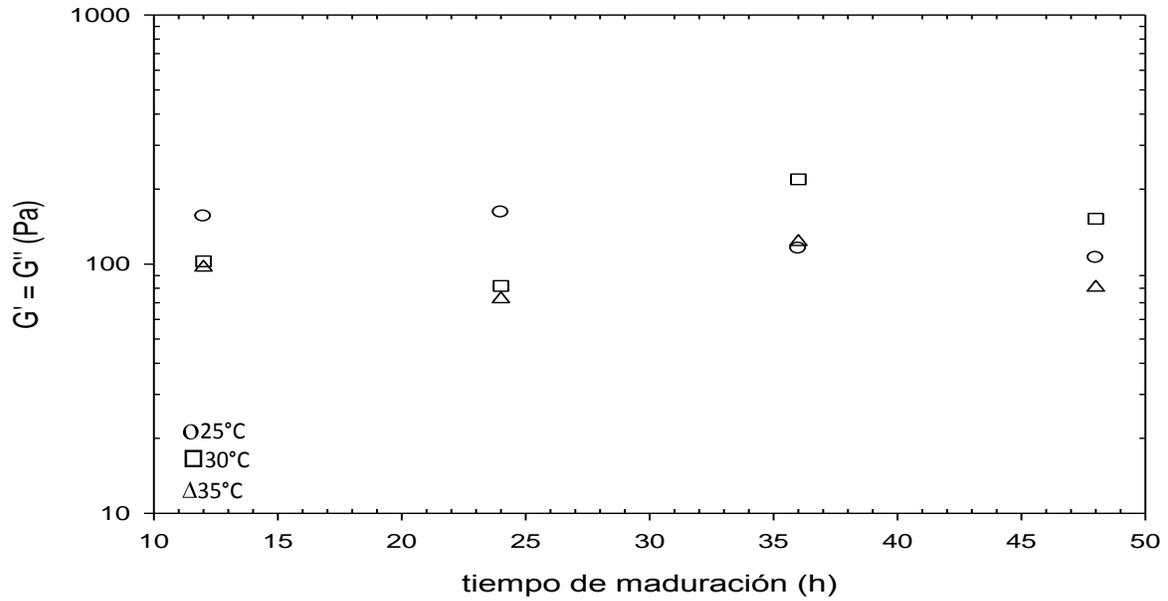


Figura 51. Puntos de intersección de G' y G'' en función del tiempo de maduración y a una temperatura de maduración constante, con una temperatura de análisis reológico de 30 °C para las coberturas elaboradas con GX y CH.

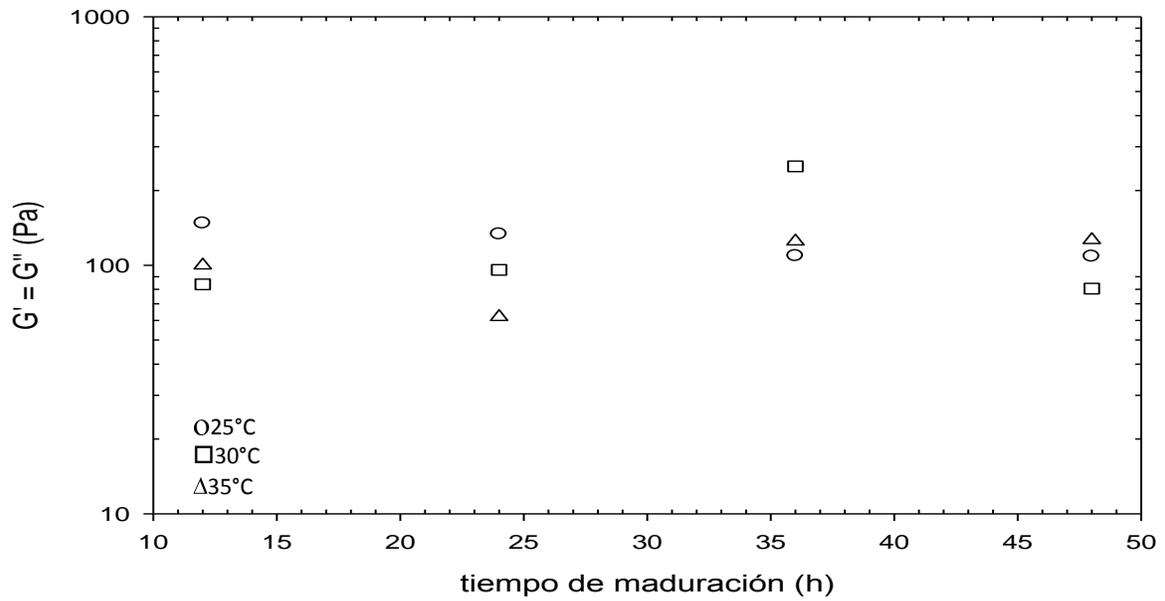


Figura 52. Puntos de intersección de G' y G'' en función del tiempo de maduración y a una temperatura de maduración constante, con una temperatura de análisis reológico de 35 °C para las coberturas elaboradas con GX y CH.

C. Reología de coberturas realizadas con iota-carragenina y el impulsor rotor-estator

Así como para las coberturas con GX, a continuación se muestra el análisis general de las respuestas viscoelásticas de las coberturas con IC y RE, ya que con anterioridad se determinó que este sería el impulsor a utilizar para llevar a cabo esta parte del estudio.

Comenzando con las coberturas de IC y RE, se muestra en la Figura 53 a las que se realizaron a 25 °C, en ellas se observa que a diferencia de GX, IC no permite obtener el comportamiento al flujo que se observó en la cobertura comercial, sin embargo, muestran características más elásticas que viscosas a pesar de no tener el punto de entrecruzamiento que con GX. Por otro lado, se observa que si hay semejanza con GX y RE al aumentar la temperatura de análisis ya que la respuesta de G' y G'' va disminuyendo, en particular es importante notar que a frecuencias bajas los comportamientos viscoso y elástico se van acercando generando una cobertura más fluida que a frecuencias altas, además al aumentar el tiempo de maduración haya mayor dispersión en los resultados tal y como se muestra con GX.

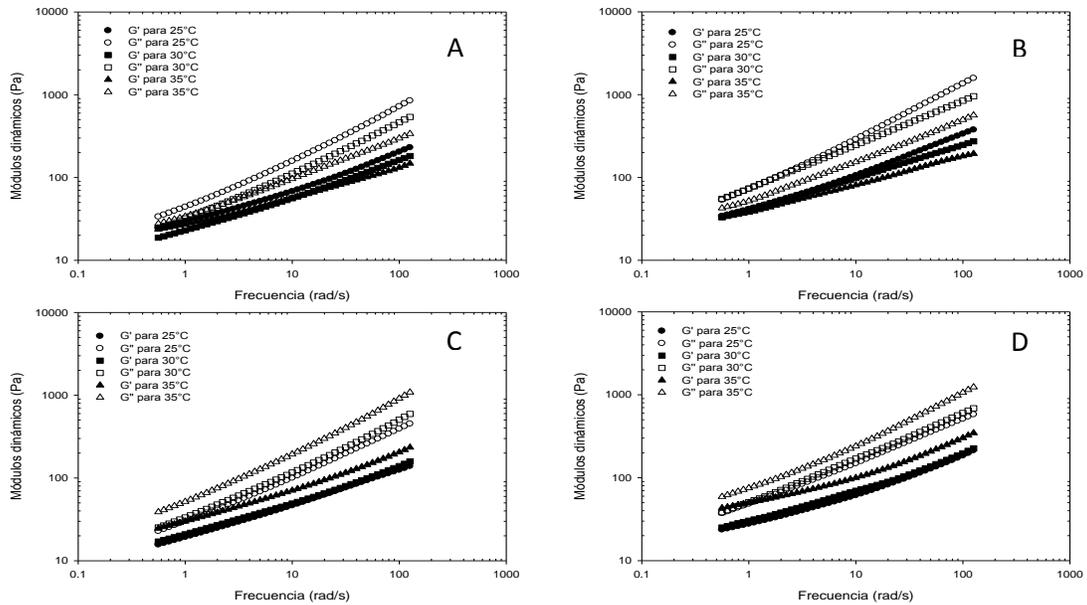


Figura 53. Evaluación de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para las coberturas IC, RE, 25 °C a: (A) 12 h, (B) 24 h, (C) 36 h y (D) 48 h.

Continuando con IC pero a 30 °C, se muestra en la Figura 54, que tampoco se obtuvo el comportamiento de la cobertura comercial y se deduce que IC genera coberturas más sólidas que GX. Observando el comportamiento de 12 a 36 h (Figura 54 (A), (B) y (C)), se observa que hay esa dispersión en los resultados al aumentar la temperatura de análisis y que la respuesta mecánica va disminuyendo, sin embargo a 48 h (Figura 54 (D)) las curvas a 30 y 35 °C se comportan de manera similar ya que se obtienen valores dinámicos parecidos a frecuencias bajas principalmente; a pesar de ello, este comportamiento tan parecido genera poca estabilidad de las coberturas tal y como se mostró con las de GX y RS a 48 h (Figuras 45 (D), 48 (D) y 49 (D)).

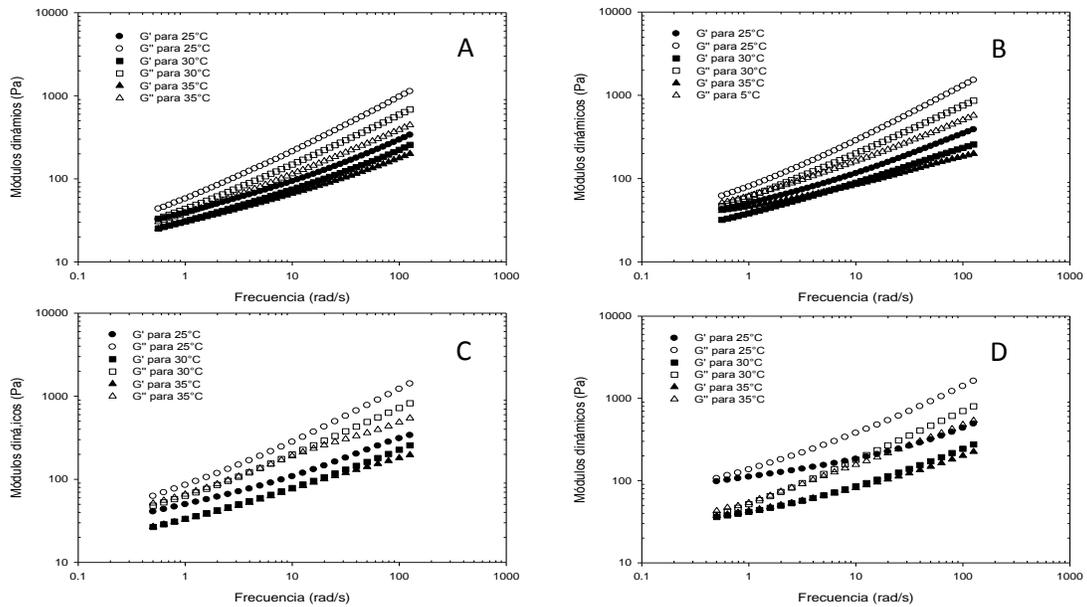


Figura 54. Evaluación de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para las coberturas IC, RE, 30 °C a: (A) 12 h, (B) 24 h, (C) 36 h y (D) 48 h.

Por último, utilizando el mismo hidrocoloide pero a 35 °C (Figura 55), se aprecia que a 12 h (Figura 55 (A)), el comportamiento es parecido a la cobertura con 48 h y 30 °C (Figura 55 (D)) pero esto puede deberse al aumento de la temperatura de maduración, por otro lado a 24 h (Figura 55 (B)), este comportamiento es más disperso en el caso de 30 y 35 °C de análisis reológico, pero no lo suficiente como para obtener características únicas como se mostró con GX, RE a 36 h y GX, CH a 24 h, a 35 °C de maduración en ambos casos, sin embargo, la cobertura que si muestra este comportamiento similar, en particular a frecuencias bajas, es la cobertura de 36 h (Figura 55 (A)), la cual coincide con los resultados de GX y RE, y esto se puede deber a que el impulsor utilizado generó mejores resultados al reducir más las partículas y al generar una mejora en la emulsión independientemente del hidrocoloide utilizado. Finalizando, la cobertura a 48 h (Figura 55 (D)), vuelve a tener esa poca estabilidad como se muestra en la

cobertura al mismo tiempo pero a 30 °C (Figura 54 (D)) y en general este tiempo no es adecuado para realizar coberturas de chocolate.

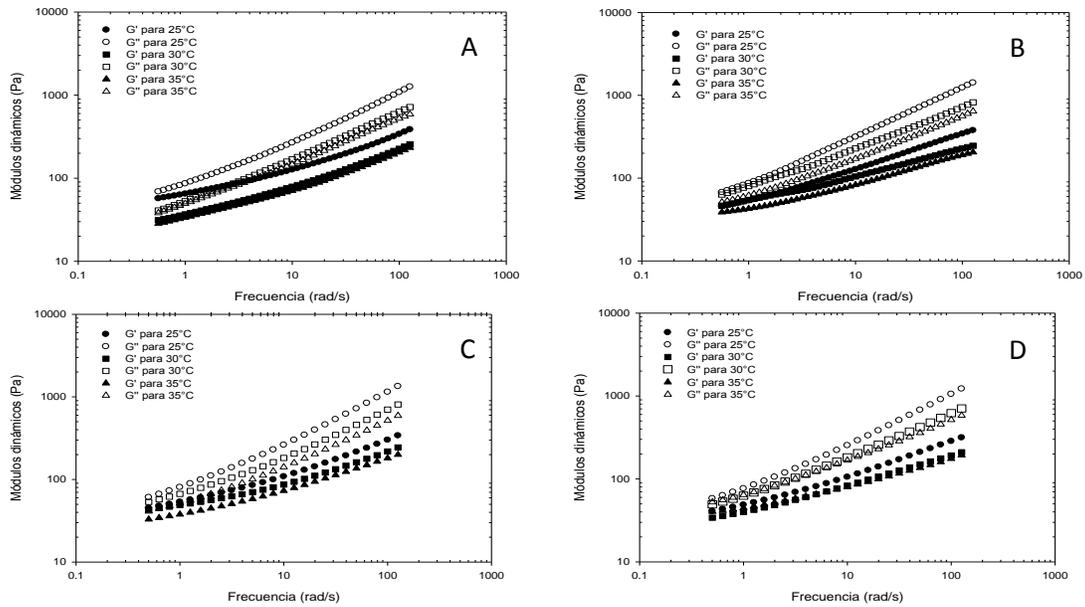


Figura 55. Evaluación de los módulos dinámicos en función de la frecuencia para las coberturas i-C, RS, 30°C a ((A) 12h, (B) 24h, (C) 36h y (D) 48h.

X BIBLIOGRAFÍA

1. Afoakwa E., Paterson A., Fowler M., “Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate-a review”, *Food Science and Technology* 18 (2007): 290-298.
2. Afoakwa E., Paterson A., Fowler M., “Effects of particle size distribution and composition on rheological properties of dark chocolate”, *European Food Research and Technology* 226 (2008): 1259-1268.
3. Afoakwa E., Paterson A., Fowler M., Vieira J., “Relationship between rheological, textural and melting properties of dark chocolate as influence by particle size distribution and composition”, *European Food Research and Technology*, 227 (2008): 1215-1223.
4. Afoakwa E., Paterson A., Fowler M., Vieira J., “Characterization of melting properties in dark chocolates from varying particle size distribution and composition using differential scanning calorimetry”, *Food Research International* 41 (2008): 751–757.
5. Afoakwa E., Paterson A., Fowler M., “Effects of tempering and fat crystallization behavior on microstructure, mechanical properties in dark chocolate systems”, *Journal of Food Engineering* 89 (2008): 128–136.

6. Afoakwa E., Paterson A., Fowler M., Vieira J., “Particle size distribution and compositional effects on textural properties and appearance of dark chocolates”, *Journal of Food Engineering* 87 (2008): 181–190.
7. Afoakwa E., Paterson A., Fowler M., Vieira J., “Influence of tempering and fat crystallization behaviors on microstructural and melting properties in dark chocolate systems”, *Food Research International* 42 (2009): 200-209.
8. Ali A., Selamat J., Man Y. B., Suria A. M., “Effect of storage temperature on texture, polymorphic structure, bloom formation and sensory attributes of filled dark chocolate”, *Food Chemistry*, 72 (2001): 491-497.
9. Aylward F., “Chocolate. Texture in Foods”, Edition 7, Society of Chemical Industry, London, (1960): 75-88.
10. Beckett Stephen T., “La ciencia del Chocolate”, traducción de Antonio Vercet Tormo, Zaragoza (España), Editorial ACRIBIA, S. A., 2000, Capítulos 4 a 7.
11. Beckett, S.T., “Is the taste of British milk chocolate different?”, *International Journal of Dairy Technology* 56 (2003), 139–142.
12. Bermejo M., “Mezcla” (Tecnología Farmacéutica Curso 2002-2003), Universidad de Valencia, <http://www.uv.es/~mbermejo/Mezcla.pdf>, Fecha de Consulta 12-Mayo-2009.

13. Bolliger S., Zeng Y., Windhab E. J., "In-line measurement of tempered cocoa butter and chocolate by means of near-infrared spectroscopy". *JAOCS*, 76 (1998), 6: 659-667.
14. Bolliger S., Breitschuh B., Stranziger M., Wagner E. J., Windhab E.J., "Comparison of precrystallization of chocolate", *Journal of Food Engineering* 35 (1998): 281-297.
15. Briggs, J. L. and Wang, T. "Influence of shearing and time on the rheological properties of milk chocolate during tempering" *JAOCS*. Vol. 81 (2): 117-1221 (2004).
16. Brummer Rüdiger, "Rheology essentials of cosmetic and food emulsions", Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006), Chapters 4, 6 & 7.
17. Chevalley J., "Rheology of chocolate", *Journal of Texture Studies* 6 (1975): 177-196.
18. Chevalley, J. "Chocolate flow properties". In S. T. Beckett (Ed.), *Industrial chocolate manufacture and use*. Chapman & Hall, New York: (1999): 182–199.
19. Cohen K. de O., Luccas V., Jackix M.N.H. "Review: Tempering or precrystallization of chocolate", *Journal of Food and Technology*. 7 (Brazilian, 2003): 23-30.

20. Fileto Pérez Héctor Alonso, "Determinación de las características reológico-mecánicas de una cobertura sabor chocolate reducida en calorías" TESIS DE MAESTRÍA, Instituto Tecnológico de Durango, Durango (Méx.), Diciembre 2008.
21. Forsyth, W. G. y Quesnel, V. C. 1963. "The mechanism of cacao curing. Adv. Enzymol", 25, 457.
22. Gallegos Crispulo, Navarro Fco, Martínez Boza Fco., "Rheology and microstructure of asphalt binders", Rheology Act. 40 (2001): 135-141.
23. Galdámez J. R., Szlachetka K., Duda J. L., Ziegler G. R., "Oil migration in chocolate: A case of non-Fickian diffusion", Journal of Food Engineering 92 (2009): 261-268.
24. Gerhardt Uldrich, "Aditivos e ingredientes como coadyuvantes de la <<kutte>>, emulgentes y estabilizadores de productos cárnicos", EDITORIAL ACRIBIA, Zaragoza (España), pág. 87.
25. Glicksman M., "Food applications of gums in Food carbohydrates", IFT basic symposium series, A VI PUBLISH COMPANY, INC. pp270-295, 1982
26. HELM IBERICA S.A., "Goma Xantana", Revisión 19 Marzo 2004, Tel 91 6574370.

27. Herrera N. R., "Estudio reológico de mezclas de maltenos-copolímeros estireno-butadieno". TESIS DE MAESTRÍA, UNAM, Facultad de Química, (2003).
28. <http://www.chocolates.com>. "Para alimentos y mucho más", Fecha de Consulta 22-Julio-2009.
29. Hunter J., "The status of cacao (*Theobroma cacao*, *Sterculiaceae*) in the western Hemisphere", *ECONOMIC BOTANY* 44 (1990) 4: 425-439.
30. INS No. 415, "Xanthan Gum", JECFA, (1999).
31. INS No. 407, "Carrageenan", JECFA, (2007).
32. [IOCCC] International Office of Cocoa, Chocolate and Sugar Confectionery, (2000). "Viscosity of cocoa and chocolate products, analytical method 46". Brussels, Belgium: Assn. of the Chocolate, Biscuit & Confectionery Industries of the EU.
33. Janaswamy, S., & Chandrasekaran, R. "Effect of calcium ions on the organization of iota-carrageenan helices: an X-ray investigation". *Carbohydrate Research*, 337 (2002), 523–535.
34. Jeffery, M. S. "Key functional properties of sucrose in chocolate and sugar confectionery". *Food Technology*. (1993) 41-144.

35. Jolly M.s., Blackburn S., Beckett S. T., “Energy reduction during chocolate conching using a reciprocating multihole extruder”, *Journal of Food Engineering* 59 (2003): 137-142.
36. Kang, K. S. and Pettitt, D. J., “Xanthan, Gellan, Welan and Rhamsan in Industrial gums”. 3th Edition, ACADEMIC PRESS INC. 1-19, 1983.
37. Kruger, C. “Sugar and bulk sweeteners. In industrial chocolate manufacture and use”. 3th edition, Beckett, S. T. Blackwell Science: Oxford, London. (1999) pp 44.
38. Leiria C. V., Kawano D. F., Braz da Silva D., Carvalho I., “Carrageenans: Biological properties, chemical modifications and structural analysis– A review”, *Carbohydrate Polymers* 77 (2009) 167–180.
39. Lillford P. J., I. T. Norton, “Gums and stabilizers for the food industry”, Chapter 3, 1991, pp. 3-15.
40. Macosko, C. W., “Rheology: principles, measurements and applications”. VCH, New York, (1997). Chapter 3, 109 – 121.
41. Mataix Verdú José, “Tabla de composición de alimentos”, Cuarta edición, Instituto de Nutrición y Tecnología, Universidad de Granada (España), 2003, págs. 99, 101, 187 y 295.

42. McClements David Julian, "Food Emulsions. Principles, practice, and techniques", Boca Raton: Editorial CRC Press, 1999, Chapters 4, 8 y 10.
43. Md. Ali, A. R., & Dimick, P. S. "Thermal analysis of palm mid± fraction, cocoa butter and milk fat blends by differential scanning calorimeter". Journal of the American Oil Chemists Society, (1994) 71, 299-302.
44. Medina Torres Luis, "Estudio reológico del mucilago de nopal y su efecto sinérgico con otros hidrocoloides de uso alimenticio", TESIS DE DOCTORADO, UNAM, Facultad de Química, 2005.
45. Medina L., Herrera R., Faustino A., Gallegos J. A. y Rocha Guzmán, N. E. "Rheological stability of alcoholic emulsions in function of temperature, storage time on different batches and ratio of caseinates". ECIS 2007, 21st Conference of the European Colloid and Interface Society. Geneva, Switzerland 2007.
46. Medina-Torres Luis, Gallegos-Infante Alberto, Fileto-Pérez Héctor, Martínez-Leyva Melina. "Estudio viscoelástico de una emulsión de cobertura sabor chocolate reducida en calorías con goma xantana en función de diferentes variables de proceso de conchado". XXX Encuentro Nacional de AMIDIQ, Mazatlan (Sinaloa), Mex., Mayo 2009.

47. Miquel M. C., Carli S., Couzens P. J., Wille H-J., Hall L. D., “Kinetics of the migration of lipids in composite chocolate measured by magnetic resonance imaging”, *Food Research International*, 34 (2001): 773-781.
48. Multon Jean-Louis, “Aditivos auxiliares de fabricación en las industrias agroalimentarias”, 2ª Edición, EDITORIAL ACRIBIA, Zaragoza (España), 2000, págs. 377-380, 785 y 786.
49. Mundo Alimentario, “Usos e impacto nutricional de los ingredientes para reducir grasas”, info@mundoyalimentario.com, Julio/Agostos 2007, págs. 7-13.
50. Myslabodski, D. E., Stancioff, D., Heckert, R. A. “Effect of acid hydrolysis on the molecular weight of kappa carrageenan by GPC-LS”. *Carbohydrate Polymers*, (1996) 31, 83–92.
51. Niediek, E. A. “Differences in properties between the crystalline and amorphous forms of sucrose and lactose”. *ZFL, Intern. Z. Lebensm.-Technol. Verfahrenstech.* (1982) 33(3), 173-85.
52. NORMA Oficial Mexicana **NOM-186-SSA1/SCFI-2002**, Productos y servicios. Cacao, productos y derivados. I Cacao. II Chocolate. III Derivados. Especificaciones sanitarias. Denominación comercial.
53. Norma para el chocolate y los productos del chocolate. **CODEX STAN 87-1981**.

54. Quiñones-Muñoz Tannia, Gallegos-Infante Alberto, Medina-Torres Ortega-Carrillo A., “Estudio de diferentes condiciones de agitación durante el proceso de atemperado de una cobertura de chocolate negro”. XXVII Encuentro Nacional de AMIDIQ, México, Mayo 2006.
55. Quiñones Muñoz Tannia, “Influencia de la velocidad de corte sobre la cristalización de una muestra de cobertura de chocolate negro” TESIS DE MAESTRÍA, Instituto Tecnológico de Durango, Durango (Méx.), Enero, 2006.
56. Rao M. A., “Rheology of liquid foods – A review”, *Journal of Texture Studies* 8(1977): 135-138.
57. Savage R. M., “Effects of rheology modifiers on the flow curves of idealized and food suspensions”, *FOOD HYDROCOLLOIDS*, 14 (2000): 209-215.
58. Schantz B., Rohm H., “Influence of lecithin-PGPR blends on the rheological properties of chocolate”, *LWT*, 38 (2005): 41-45.
59. Schenk H., Peschar R., “Understanding the structure of chocolate”, *Radiation Physics and Chemistry* 71 (2004) 829–835.
60. Servais, C., Ranc, H., Roberts, I. D., “Determination of chocolate viscosity”. *Journal of Texture Studies*, 34 (2004), 467–497.

61. Silverson Machines, Inc., Mezcladores de inmersión, <http://www.silverson.com/Spanish/Products/batchmixers.cfm>, Fecha de Consulta 15-Mayo-2009.
62. Simoneau C., P. Hannaert, E. Anklam, "Detection and quantification of cocoa butter equivalents in chocolate model systems: Analysis of triglyceride profiles by high resolution GC", Food Chemistry, 65 (1999), 111-116.
63. Sockmen Ahmet & Gunes Gurbuz, "Influence of some bulk sweeteners on rheological properties of chocolate", LWT 39 (2006): 1053-1058.
64. Stanley N. F., "Carrageenans, in food gels", ELSEVIER APPLIED SCIENCE, London (1990) 79-119.
65. Stapley, A. G. F., Tewkesbury, H. y Fryer, P. J., "The Effects of Shear and Temperature History on the Crystallization of Chocolate". JAOCS (1999), 76 (6): 677-685.
66. Steffe J. F., "Rheological methods in food process engineering", Second Edition, FREEMAN PRESS, 1992, pp 19, 20 y 24.
67. Svenstrup G., Heimdal H. And Nørgaard, "Rapid instrumental methods and chemometrics for the determination of pre-crystallization in chocolate". Journal of Food Science and Technology 40(2005): 953-962.

68. Tewkesbury H., A. G. F. Stapley, P. J. Fryer, "Modeling temperature distribution in cooling chocolate moulds", *Chemical Engineering Science* 55 (2000): 3123-3132.
69. Therkelsen G. H., "Carrageenan in Industrial Gums, 3th Edition, ACADEMIC PRESS INC., 1983.
70. ULF Isacsson, Xiaohu Lu., "Characterization of bitumens modified with SEBS, EVA and EBA polymers". *Journal of Materials Science* 34 (1999); 3737–3745.
71. Whistler R. L. & J. R. Daniel, "Carbohydrates in food chemistry", New York MARCEL DEKKER, INC., (1985) pp. 69-137.
72. Whistler R. L., "Introduction to industrial gums in industrial gums", New York 1993, ACADEMIC PRESS, INC., Chapter 1, pp. 449-456.
73. Wilson L.L., Speers R.A., Tung M.A., "Yield stresses in molten chocolate" *Journal of Texture Studies* 24 (1993): 269-286.
74. Yanes m., L. Duran, E. Costell, "Rheological and optical properties of commercial chocolate milk beverages", *Journal of Food Engineering*, 51 (2002): 229-234.
75. Yun-Peng Jiang, Xi-Kun Guo, Ying Chen, "O-Succinyl derivative of i-carrageenan fragments: Synthesis and characterization", *Carbohydrate Polymers* 68 (2007) 457–464.