



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE EMULGENTES COMERCIALES EN LA FORMULACIÓN DE
CHOCOLATE AMARGO**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA
PABLO MUGÜERZA MEDINA

MÉXICO, D.F. A 14 DE JUNIO DEL 2013





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: Dr. Rafael Herrera Nájera
VOCAL: Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos
SECRETARIO: Ing. Rodolfo Ruiz Trejo
1er. SUPLENTE: QFB. Juan Manuel Díaz Álvarez
2° SUPLENTE: QFB. Rodolfo Fonseca Larios

FACULTAD DE QUIMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

RODOLFO RUIZ TREJO

SUSTENTANTE:

PABLO MUGÜERZA MEDINA

ÍNDICE

OBETIVOS.....	1
JUSTIFICACIÓN.....	1
Capítulo 1 El cacao y el chocolate	
1.1.-El árbol de cacao y el cultivo.....	5
1.2.-Panorama mundial del cacao.....	7
1.3.-Producción nacional del cacao.....	12
1.4.-Acciones tomadas para aumentar la producción nacional de cacao.....	15
1.5.-Industria del chocolate.....	16
1.6.-Consumo mundial.....	18
1.7.-Industria chocolatera mexicana.....	20
1.71.-Factores que afectan a la industria chocolatera en México.....	22
Capítulo 2 Procesamiento del cacao y el chocolate	
2.1.-Procesamiento del cacao.....	24
2.2.- Ingredientes en la fabricación del chocolate y su funcionalidad.....	34
2.3.-Procesamiento de chocolate.....	41
Capítulo 3 Caracterización del cacao y sus derivados	
3.1.-Pruebas para caracterizar el cacao y sus derivados.....	52
Capítulo 4 La relación chocolate-aditivo	
4.1.-Los aditivos alimenticios.....	55
4.2.-Tipos de emulsificantes utilizados en la industria.....	57
Capítulo 5 La Reología del chocolate	
5.1.- Reología.....	60
5.2.-Reología del chocolate.....	68

Capítulo 6 Desarrollo experimental

6.1.-Elaboracion del licor de cacao.....	75
6.2.- Caracterización del cacao y sus derivados.....	81
6.3.- Formulación del chocolate amargo.....	88
6.4.-Fabricacion de chocolate amargo.....	88
6.5.-Elaboración de mezclas aditivos-chocolate amargo.....	93

Capítulo 7 Análisis de resultados

7.1.- Pruebas e instrumentación.....	96
7.2 Pruebas oscilatorias de pequeña amplitud.....	98
7.3.-Pruebas de flujo.....	112

Capítulo 8 Conclusiones.....

116

Anexo de caracterización de cacao y derivados

120

Anexo NOM-186-SSA1/SCF1-2002.....

122

Bibliografía.....

124

Objetivo generales

Estudiar el efecto de los emulgentes comerciales sobre las propiedades reológicas de un chocolate amargo elaborado en una planta piloto.

Objetivos particulares

- Caracterizar un lote de cacao y manteca de cacao para su posterior procesamiento.
- Definir una formulación de chocolate amargo (licor de cacao-manteca de cacao-azúcar).
- Elaboración de un lote de chocolate amargo.
- Definir concentraciones aditivos comerciales/chocolate amargo.
- Caracterizaciones reológicas chocolate amargo-aditivos.

Justificación

El presente trabajo de tesis surge como una propuesta de apoyo a la industria nacional chocolatera, ya que con el paso de los años se ha quedado marginada debido a la falta de conocimiento y a la poca tecnología para el procesamiento del cacao con la que se cuenta.

La falta de tecnología impacta directamente en la calidad final del chocolate elaborando productos muy poco procesados, con menor valor agregado y lejos de la preferencia del consumidor. Las compañías líderes en este ramo invierten mucho capital en investigación, desarrollo de tecnologías y de nuevos productos, sin embargo, esa información es desarrollada por sus centros de investigación y no se divulga a la comunidad científica.

Aspectos generales

Se realizaron caracterizaciones químicas y físicas para después tratar de conocer el efecto de los emulgentes comerciales sobre las propiedades reológicas de un chocolate amargo elaborado en una planta piloto, así como también se analizó un chocolate comercial amargo.

Se identificaron la funcionalidad de 2 emulgentes:

- Lecitina
- Polirricenoleato de poliglicerol (PGPR)

Posteriormente se analizaron los efectos reológicos mediante pruebas de flujo y pruebas oscilatorias de pequeña amplitud de las mezclas aditivo/chocolate para proponer porcentajes y mezclas de aditivo que presenten un comportamiento adecuado (desde una respectiva reologica), en comparación con las propiedades de un chocolate amargo comercial.

En el capítulo 1 “El cacao y el chocolate” se explica brevemente la importancia de este cultivo en México y en el mundo, así como el pasado y presente de esta industria chocolatera.

Para el capítulo 2 “Procesamiento del Cacao y del chocolate” se elaboró un esquema del procesamiento del chocolate, desde la recolección del cacao (campo) hasta la estación de moldeo y empaquetado (fabrica).

Con el fin de conocer perfectamente las sustancias que se modificarán es necesario caracterizar las principales materias primas a utilizar en la formulación y elaboración de chocolate: manteca de cacao, pasta o licor de cacao. Para llevar acabo lo anteriormente mencionado se realizaron pruebas como % w/w manteca de cacao, ácidos grasos saponificable, punto de fusión. Esto será descrito en capítulo 3 “Caracterización del cacao y sus derivados”

“La relación chocolate y emulsificantes” escrito en el capítulo 4, abunda sobre la importancia de dicha sustancia en los alimentos y su funcionalidad. Se analiza los principales aditivos alimenticios utilizados en la industria chocolatera, sus ventajas y limitaciones.

“La Reología en el chocolate” Capitulo 5. Debió existir una herramienta sólida mediante la cual se evalúan el efecto de los emulgentes en el chocolate. Los parámetros reológico fueron la herramienta utilizada para la identificación causa-efecto del emulgente. Fue necesario conocer los principios reológicos que

sustentan esta ciencia, ya que mediante ella se pudo dar una correcta interpretación a los resultados obtenidos por el reómetro. G' , G'' , G^* y $\tan \delta$ fueron las variables reológicas analizadas en las pruebas oscilatorias de pequeña amplitud y de flujo. En esta capítulo también se analizan la importancia de esta ciencia en el chocolate tanto para los factores de manufactura como para los sensoriales. Se sustenta los parámetros reológicos como una variable indispensable a controlar en la manufactura de chocolates.

Se procedió fabricar un chocolate amargo con características muy específicas de formulación, desde la obtención del grano de cacao hasta la adición de los aditivos alimenticios al producto terminado, esto con el fin de realizar la experimentación de las diferentes mezclas realizadas en el Reómetro. Esto se describe detalladamente en el capítulo 6 “Desarrollo experimental”.

En el capítulo 7 “Análisis de resultados” se podrán encontrar los análisis de las pruebas reológicas oscilatorias de pequeña amplitud y las pruebas de flujo llevadas a cabo en las diferentes mezclas fabricadas.

En el último capítulo 8 “Conclusiones” se llega a concluir y a proponer los aditivos, la mezcla de ellos y la cantidad necesaria para tener un chocolate con las mejores propiedades de flujo de acuerdo a los resultados obtenidos.

Capítulo 1 El cacao

La principal materia prima para la fabricación del chocolate es el cacao, este cultivo tiene un arraigo histórico y cultural con México.

Se denomina cacao al fruto extraído del árbol *Theobroma cacao*, de la familia de la esterculiáceas, fermentado o no y secado. ¹

El árbol del cacao tiene el nombre científico de *Theobroma cacao*, que le fue dado por Carlos Linneo, quien fue a la vez el padre de la taxonomía moderna y un amante ferviente del chocolate. *Theobroma* significa “el alimento de los dioses”. En estado natural, el árbol del cacao se distribuye en Sudamérica y Centroamérica. Crece en regiones con climas tropicales húmedos, por lo que la franja de siembra de estos árboles tiene límites biogeográficos muy claros.²

Existen alrededor de 20 especies, aunque sólo algunas producen el fruto con el valor comercial para la fabricación del chocolate. Estos árboles se podan constantemente para evitar un crecimiento por encima de los dos metros de alto. Los árboles comienzan a dar frutos alrededor de los 3 años de vida. ³

Los frutos del cacao son conocidos con el nombre de *mazorcas* y, a diferencia de la mayoría de los frutos conocidos, no cuelgan del árbol, sino que crecen pegados al tronco. Cada mazorca pesa alrededor de un kilo y posee entre 20–40 granos. Al interior de las mazorcas se encuentra una pulpa dulce y blanca que envuelve a los granos de cacao, los granos pueden ser planos o redondos, de color blanco, café o morado. En un árbol de cacao en buen estado se pueden recolectar las mazorcas dos veces al año.⁴

Las semillas de cacao tiene un alto contenido de grasa (alrededor de un 55% después de fermentado, tostado y secado) que se reduce al separar la manteca de cacao hasta en un 25% o incluso menos en el chocolate destinado a bebidas (cocoa). Un 60% de la grasa de chocolate es saturada, rica en ácidos grasos como el esteárico (34%), el palmítico (28%) y ácidos grasos insaturados como el

oleico 35%, motivo por el cual es difícil que un chocolate adquiriera un sabor rancio (además de sus antioxidantes)⁵

Aunado a estas características, la grasa del chocolate presenta un sorprendente fenómeno fisicoquímico que se fundamenta en la cantidad y el tipo de ácidos grasos que contienen. Por esta razón, los chocolates son sólidos a temperatura ambiente, pero al llevarlos a los 37°C de nuestra boca, se funden en un líquido que permite la distribución de todos los compuestos del sabor en nuestra boca y nariz. Esto permite una percepción sensorial totalmente diferente.

El cacao contiene cerca de 300 compuestos volátiles incluyendo ésteres, hidrocarbólatonas, monocarbonilos, pirroles, y otros más. Se ha dicho que los importantes componentes de sabor son ésteres alifáticos, polifenoles, carbonilos aromáticos insaturados, pirazinas y teobromina. El cacao también contiene cerca de 18% de proteínas (8% digestibles); grasas (manteca de cacao); aminas y alcaloides incluyendo theobromina (0,5 a 2,7%), cafeína (0,25 a 1,43%), tiramina, dopamina, salsolinol, trigonelina, ácido nicotínico y aminoácidos libres; taninos, fosfolípidos, etc.⁴

Además el cacao es fuente de minerales tales como el potasio, el fósforo, el magnesio, el calcio y de vitaminas.⁶

1.1 El árbol de cacao y su cultivo⁷

El árbol de cacao es originario de sur y centro América pero actualmente crece en latitudes entre los 20° norte y 20 ° sur, donde el clima es el apropiado para el árbol.

Los árboles de cacao son relativamente pequeños, entre 12-15 m de altura y crecen naturalmente en los niveles bajos de la selva tropical. En plantaciones comerciales frecuentemente son intercaladas plantas de coco o bananos. Los árboles empiezan a dar frutos después de los 2-3 años, pero es alrededor de los 6-7 años que dan su mayor conversión.

El árbol de cacao necesita condiciones idóneas para su crecimiento y productividad, tales como:

- **Temperatura:** El árbol de cacao se cultiva bien a temperaturas elevadas con un máximo anual promedio de 30-32 °C y un mínimo de 18-21 °C.

- **Lluvia:** Las variaciones en la cosecha año con año son afectadas principalmente por las variaciones en la lluvia. Los árboles de cacao son muy sensibles a las variaciones de la humedad del suelo. Las lluvias deben ser abundantes y bien distribuidas en el año. Una lluvia anual entre los 1,500mm y 2,000mm es preferible y los períodos de lluvia donde la precipitación es menor de 100mm no deben exceder de tres meses.
- **Humedad:** Una atmosfera caliente y humeda es esencial para el óptimo desarrollo de los árboles de cacao. En las regiones productoras, la humedad relativa es generalmente alta, del 100% durante el día y cayendo a un 70-80% durante la noche.
- **Luz y sombra:** El árbol de cacao es un cultivo umbrófilo. El objetivo del sombreado es reducir la cantidad de radiación que llega hacia las plantas y al suelo (la radiación degrada el humus y por ende la calidad del suelo). Además de que una buena sombra protege a la plantación de los embates del viento. La sombra es de vital importancia durante los primeros años de la planta.
- **Suelo:** El árbol puede crecer bien en una gran variedad de tipos de suelos. Pero en general se buscan suelos húmedos, bien drenados, ricos en materia orgánica y con un P.H. entre 5-7.

Actualmente son reconocidas cuatro variedades del árbol de cacao.⁸ Ver figura 1.1



Criollo



Forastero



Trinitario



Nacional

Figura 1.1 Diferentes variedades de cacao.⁸

- **Criollos:** Son considerados como cacao fino por tener sabores y aromas complejos, por lo tanto son los cacaos más buscados y cotizados en el mercado. Son árboles muy susceptibles a enfermedades y con rendimientos menores. Las semillas de este árbol son utilizadas únicamente en la producción de chocolate de muy alta calidad. De estos árboles se obtiene el cacao de mayor calidad, pero su producción representa menos de un 5% del total mundial. Se cultivan en México, Nicaragua, Venezuela, Colombia, Madagascar y Ecuador.
- **Forasteros amazónicos:** Son los cacaos más “corrientes”; su producción alcanza el 80% del total mundial. Son especies muy resistentes a enfermedades y con rendimientos muy altos. Se cultivan en Ghana, Nigeria, Costa de Marfil, Brasil, Costa Rica, República Dominicana, Colombia, Venezuela y Ecuador.
- **Trinitarios:** Son híbridos obtenidos a partir de las variedades criollas y forasteras, pero con un rendimiento superior a éstas. Además, son más resistentes a las enfermedades que los criollos y tienen un aroma más fino que los forasteros. Esta variedad reúne lo mejor del cacao criollo y forastero. Actualmente representan el 20% de la producción mundial. Se cultivan básicamente en las mismas zonas productoras de cacao criollo.
- **Nacional:** Esta variedad solo crece en Ecuador, probablemente originario de la Amazonia Ecuatoriana. El cacao Nacional o también llamado de Arriba es un cacao extremadamente fino con aromas y sabores florales – especies.

1.2 Panorama mundial del cacao

Hoy en día, más de 40 millones de personas de todo el planeta dependen directamente del cultivo del cacao para subsistir. Prácticamente el 90% de la producción de cacao procede de minifundios de superficie inferior a 5 has. El empleo de fertilizantes es bastante limitado; sin embargo, el de insecticidas y

fungicidas resulta indispensable debido a la profusión de plagas y enfermedades. Se calcula que alrededor del 30% de la producción de cacao del mundo se malogra a causa de los embates del clima y las enfermedades. Sin embargo, no siempre puede aplicarse un tratamiento químico, ya sea debido a la naturaleza de las plagas o porque los productos son demasiado caros para la mayoría de los agricultores.⁹

Otro de los retos a los que se enfrenta el cultivo de cacao es la escasez cada vez mayor de áreas de cultivo adecuadas. El incremento de la producción mundial de 1,5 millones de Tons en 1984 a 3,1 millones en 2011 se debió casi exclusivamente al aumento de la superficie destinada a este producto, mientras que la productividad se mantuvo deficiente. Las nuevas zonas de producción se ubicaron en terrenos deforestados, que empiezan a escasear. Entretanto, muchas de las regiones de producción tradicionales tienen viejos árboles que rinden poco y que deberían ser remplazados.⁹

El cacao tiene diferentes usos desde confites hasta productos cosméticos y farmacológicos. Aunque el mercado del cacao es uno de los más pequeños en cuanto a materias primas agrícolas del mundo, tiene implicaciones globales para los importadores y exportadores de cacao, los productores de alimentos, dulces y la industria minorista. Su precio lo determina la Junta de Comercio de New York.

Para el cacao existen dos tipos de mercados “Real o el mercado físico” y el mercado de los “Futuros o mercado Terminal”.

Cualquier persona que compra o venda cacao puede ser considerado participe del “mercado real”. En la práctica, todos los negocios del cacao se llevan a cabo mediante contratos de compra-venta, los cuales son desarrollados por asociaciones de comercio de cacao como: la Asociación de Comerciantes de Cacao de América y la Federación de Comerciantes de Cacao en Europa.

Los precios en el mercado real son determinados mediante precios en el mercado de futuros aunque también es posible comprar o vender por adelantado.

El mercado de futuros fue diseñado para minimizar riesgos por movimientos en el precio para el productor, comerciante y consumidor. Estos contratos o títulos a futuro en que se pacta un precio establecido para cierto volumen de compra están restringidos a cantidad y tipo de cacao, así como el lugar y la fecha de entrega. Cada contrato se lleva a cabo abiertamente donde el volumen, precio y fecha de entrega son conocidos públicamente.⁶

En la actualidad, el árbol de cacao se cultiva comercialmente en Sudamérica y en las Indias Occidentales, en el oeste de África, en Malasia y en Nueva Guinea. La mayor parte del cacao destinado al comercio internacional se cultiva en África occidental, siendo el cacao de Ghana el de mayor calidad y Costa de Marfil el mayor productor mundial. África del este es la principal región productora de cacao con un 70 % del cacao producido en el mundo.⁹

Actualmente, la producción de cacao está muy concentrada, a una decena de países que suman el 93% de la producción mundial. Ver tabla 1.1

Tabla 1.1 Producción anual de cacao (2011).⁶

País productor	Toneladas/año	% Mundial
Costa de Marfil	1.175.000	41 %
Ghana	375.000	13 %
Indonesia	365.000	13 %
Nigeria	190.000	7 %
Brasil	133.000	5 %
Camerún	125.000	5 %
Malasia	70.000	3 %
Ecuador	75.000	3 %
Colombia	50.000	2 %
México	50.000	2 %
Resto del Mundo	152.000	6 %
TOTAL DE PRODUCCION	3,961,000	

La inmensa mayoría de los países productores de cacao venden el producto agrícola al mercado internacional, razón por lo que se considera un cultivo para la exportación. La mayor parte del cacao se exporta en grano.⁷

Durante el año 2010, se presentó un escenario mundial con una tendencia alcista en el precio internacional del cacao, que se recrudeció en los últimos meses del año y los primeros de 2011 debido a la crisis política desatada en noviembre de este año en Costa de Marfil, el primer productor a nivel mundial (40% de la producción mundial). Ver figura 1.2

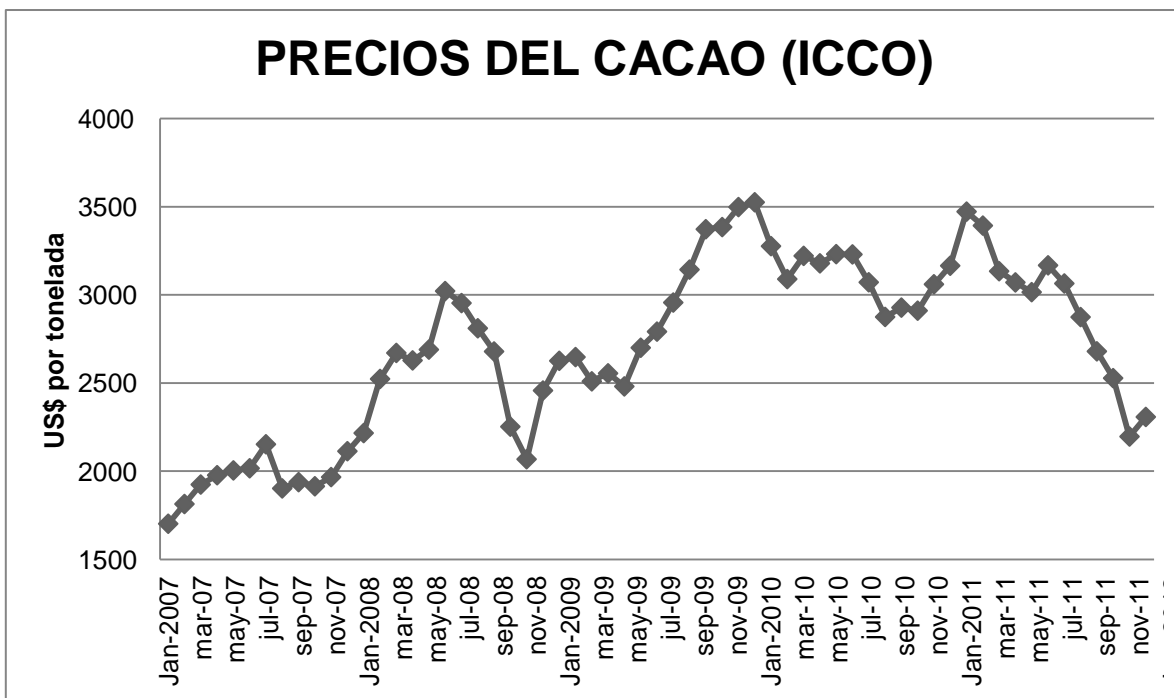


Figura 1.2. Precios históricos del cacao (2007-2012)⁷

Pronostico Internacional ⁷

El cacao es la materia prima de mayor importancia en la fabricación de chocolate. Aun así esta materia prima últimamente ha experimentado una volatilidad en sus precios debido a la incertidumbre de los mercados y a la escasez del fruto. Todo parece indicar que está será una constante en los próximos años ya que la demanda supera a la oferta. La consecuencia de la escasez del cacao es y será incrementos en el precio del chocolate al consumidor.

El panorama del cacao para el 2012 prevé un déficit de producción de alrededor de 71 000 toneladas. Las sequías seguirán afectando África, plantaciones viejas y malas prácticas en agricultura menguarán la cosecha de cacao, principalmente la de Costa de Marfil .La producción mundial de cacao se espera que disminuya alrededor de un 8% (343,000 t) respecto a la campaña anterior, a 3,961,000 toneladas. La molienda por otra parte se pronostica que aumente en un 2% (78,000 t) y 3,992,000 t. Esto podría traer consecuencia de escases de cacao a finales de este año.

Respecto al cacao y sus derivados, el aumento en la demanda en la región más importante de consumo (Europa, América del Norte y Brasil) tendrá un crecimiento de apenas 1%. Sin embargo el mayor crecimiento con respecto a consumo se espera en países productores como Costa de Marfil, Ghana e Indonesia.

Los precios de los derivados del cacao se incrementarán, en particular los precios de la cocoa en polvo. El uso de la cocoa como base de muchos productos en los mercados emergentes, tendrá como consecuencia el incremento de su precio y mantendrá en niveles bajos el precio de la manteca de cacao. Ver figura 1.3.

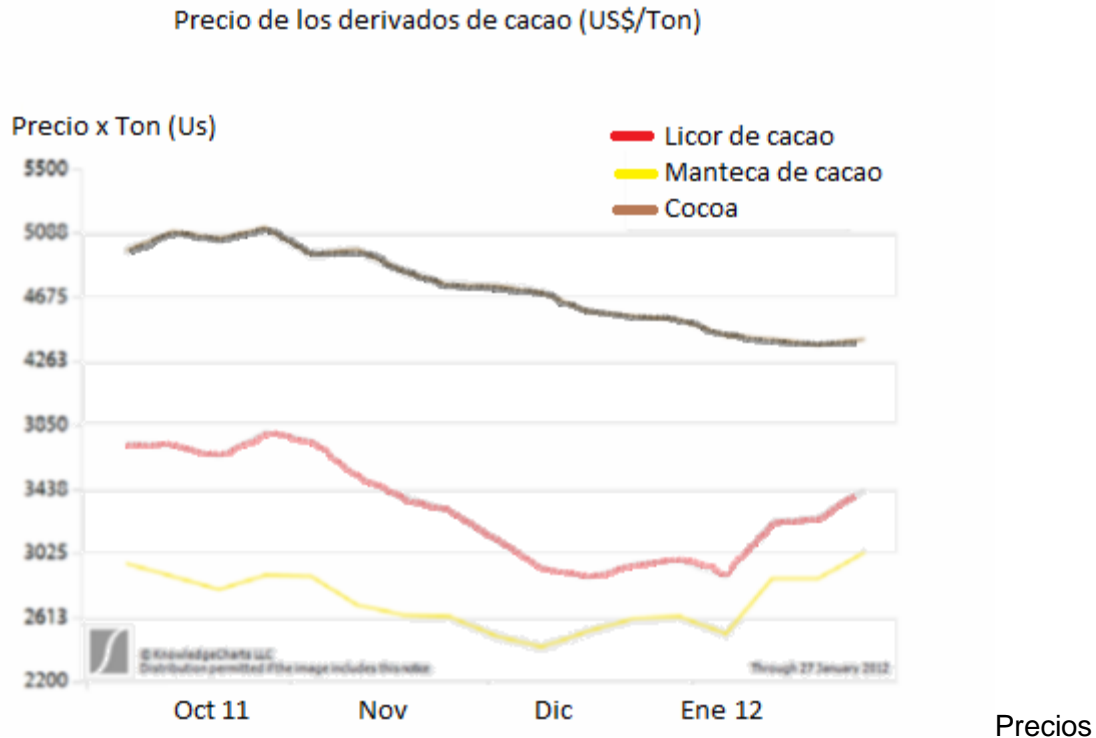


Figura 1.3. Internaciones de Derivados de cacao (licor de cacao, cocoa y manteca de cacao).

1.3 Producción nacional de cacao

Las plantaciones más fecundas en México las tenemos en las regiones costeras del Golfo de México abarcando: Tabasco, la parte oriental de Veracruz, Chetumal y la costa del Pacífico: Chiapas (Soconusco). En México los genotipos predominantes se clasifican como Complejo Genético Trinitario por ser producto de la hibridación natural de los Criollos nativos y Forasteros que fueron introducidos en el pasado. Actualmente Tabasco y Chiapas tienen el 99.35% de la superficie nacional sembrada y el 99.45% de la producción total nacional.

En el año 2003 México contó con una superficie sembrada de 81,987 hectáreas. en las cuales se produjeron 49,965 toneladas. En el año 2004 las cifras fueron las siguientes: 82,064 has. Repartidas en la siguiente proporción: Tabasco 74%, Chiapas 26%, Oaxaca y Guerrero (despreciable). Se cosecharon en total 80,763. Toneladas de cacao.¹⁰ Ver figura 1.4.



Figura 1.4 Producción nacional del cacao.¹¹

Cabe señalar que en los últimos años la cantidad de hectáreas sembradas ha disminuido notablemente. Factores como la caída en los precios internacionales, plagas y sustitutos de cacao, (ampliamente utilizados en la industria chocolatera) han desmotivado mucho a los productores trayendo como consecuencia el cambio de sus plantaciones por otras más rentables o en muchos casos el abandono de estas. Por si fuera poco que la gran mayoría de las plantaciones en México tienen más de 30 años de antigüedad y una baja productividad por hectárea.

El factor plagas ha sido crucial para la caída de la producción. La presencia del hongo *Moniliophthora roreri* causante de la enfermedad Moniliasis, fue detectada por primera vez en el norte de Chiapas en 2005. A partir de esa fecha fue propagándose a varios estados de la República, provocando en un período de cuatro años la disminución del 32.1% de la producción nacional.¹²

Fuentes oficiales señalan que desde la aparición del hongo en Chiapas, se han perdido alrededor de seis mil hectáreas. De 500 kg por hectárea y hasta 200 kg/ha. En algunas fincas donde se empezó la *Moniliasis*, el rendimiento promedio actual es de 20/30 kilos por hectárea.¹²

En México los cultivos se manejan de una manera tradicional con poca aplicación de insumos químicos y una fuerte inversión en trabajo humano, que obedece a la lógica de una economía campesina limitada por la escasa disponibilidad de recursos y baja rentabilidad del cultivo.¹¹

En la figura 1.5 se muestra los indicadores que ayudan a conocer el efecto de las problemáticas antes mencionadas. (Datos más recientes consultados).

Comportamiento de la superficie sembrada en el periodo de 1993 a 2003 SIAP

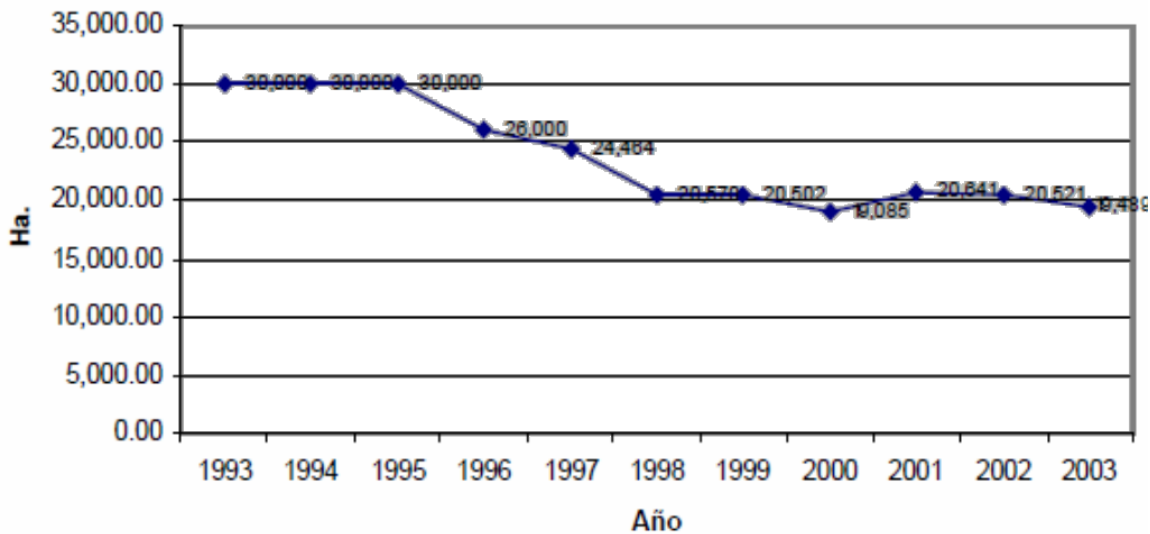


Figura 1.5 Superficie dedicada al cultivo del cacao en el estado de Chiapas.¹⁰

Es importante destacar que los años que registra la figura 1.5, no incluye el efecto de la *Moniliasis* (2005) para el descenso de superficie sembrada en el estado de Chiapas. Por lo que esta tendencia en la producción es consecuencia de la inestabilidad de los precios del cacao y de las grasas vegetales introducidas para la fabricación de sucedáneos de chocolate.

Cabe señalar que la producción nacional está ligada íntimamente con los precios internacionales del cacao.

1.4 Acciones tomadas para aumentar la producción nacional de cacao¹³

Lo que se está haciendo con respecto a la *Moniliasis* en México es fundamental para incrementar la producción nacional de cacao.

A partir de la llegada de la enfermedad a México, el Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias (INIFAP) ha realizado trabajos de investigación en los Campos experimentales de Huimanguillo en Tabasco y de Rosario Izapa en Chiapas. En ambos campos se están evaluando materiales con resistencia a la enfermedad y se realizan estudios de selección de variedades y mejoramiento genético para buscar nuevos materiales resistentes al hongo. Esta acción se realiza a través del Programa del Cacao apoyado por la empresa Nestlé y en la que participan Investigadores del INIFAP.

Respecto al Proyecto de mejora Genética para resistencia a la *Moniliasis*, en el 2006 el INIFAP introdujo del Centro Agronómico Tropical de Investigación y Enseñanza (CATIE) de Turrialba, Costa Rica, Trinidad y Tobago y Perú clones resistentes. Con estos clones el INIFAP ha generado híbridos a través de la “embriogénesis somática”. Los híbridos desarrollados presentan resistencia a la enfermedad mediante polinizaciones manuales. Actualmente se cuenta con materiales genéticos con potencial para la generación de nuevas variedades. Los clones se encuentran en fase de validación en terrenos de agricultores en diferentes ambientes agroecológicos en los estados de Chiapas y Tabasco.

Como toda mejora genética existen muchas aristas por analizar. Una posible desventaja de este programa es que se pone en riesgo la continuidad de las variedades criollas autóctonas que existen en México.

El futuro de la producción nacional de cacao dependerá de los precios internacionales del cacao y del control efectivo de la *Moniliasis*.

1.5 Industria del chocolate

El chocolate es un producto que tiene sus orígenes en las antiguas civilizaciones maya y olmeca, consideradas las primeras que cultivaron el árbol de cacao. Algunos historiadores consideran que fueron los olmecas y no los aztecas los primeros en cultivarlo, ya que los olmecas ocuparon zonas tropicales al sur de Veracruz, en el Golfo de México, región excelente para el cultivo dado el calor, la humedad y la sombra.¹⁴

Varios siglos después, los mayas que se habían establecido en una extensa región situada al sur de México, a lo largo de la región de Chiapas y las costas de Guatemala empezaron a cultivar este árbol.

Hallazgos arqueológicos señalan que los mayas tomaban chocolate desde el año 600 a.c. Dada su importancia económica, al chocolate lo consumían principalmente los sacerdotes, los guerreros y las familias con elevada posición social. Al pueblo se le brindaba únicamente durante las fiestas y si lo bebían sin permiso les costaba la vida. A este delito se le llamaba *yollotlieztli*: precio de sangre y corazón.¹⁴

Los aztecas impusieron un sistema feudal en el que las tribus sometidas debían pagar el impuesto en forma de granos de cacao. Los reservaban para gobernantes y guerreros pues se creía que tenían poderes afrodisíacos que daban fuerza y vigor a quienes lo bebían.

Los granos de cacao estaban entre los productos más valiosos en el mundo mexica. Esta semilla y otros objetos característicos y exclusivos de estas geografías, empezaron a cobrar una relevancia en los órdenes económico, social, religioso y político, contribuyendo de esta manera al incremento de las rutas de comunicación, tejiendo redes comerciales, como parte importante de la expansión territorial, económica y política de los grupos que detentaban el poder.

El chocolate era desconocido en Europa hasta que en 1504 la cuarta expedición de Cristóbal Colón llegó a la isla Guanaja, frente a las costas de Honduras. Allí

probaron el Xocolatl, que no gustó a los españoles. Por lo que de hecho el verdadero descubrimiento del chocolate tuvo lugar en 1519, con la llegada de Hernán Cortez.

El chocolate llegó a España desde México en 1520. La versión más aceptada dice que el cacao se introdujo a España a través de unos monjes que viajaban en la expedición de Cortez. Uno de ellos, Fray Aguilar, envió cacao al Abad del Monasterio de Piedra Zaragoza, donde se elaboró chocolate por primera vez en Europa, iniciándose así la gran tradición chocolatera en Europa.¹⁴

Sin embargo, hubo que esperar casi un siglo, para adaptarlo al paladar Europeo, se empezó a endulzar con miel, y un poco más tarde con azúcar, dando origen a un chocolate de sabor parecido al actual. España confió la elaboración a los monasterios, bajo el manto de secreto; conservaron la receta durante casi 100 años, pero el resto de Europa lo divulgó. En Italia los cioccolatieri lo introdujeron en 1606. En Alemania apareció en 1646; allí estaba gravado con muchos impuestos y se hacía difícil su consumo. Los ingleses lo descubrieron en 1657, abriendo de inmediato varias chocolaterías populares.¹⁴

Un ciudadano suizo degustó el chocolate en Bélgica y lo llevó a su país en 1711.

Cada país tenía su propia fuente de aprovisionamiento de cacao. Francia lo hizo en la Indias Occidentales, particularmente en Martinica y Madagascar. Los holandeses de Ceilán, Java y Sumatra; los belgas del Congo; los ingleses de la India Oriental; los alemanes de Camerún y los portugueses de Brasil.¹⁵

En 1828 se inventó la prensa para cacao que permitió la extracción de la manteca de cacao ya que la gran cantidad de grasa proveniente del cacao provocaba un aspecto desagradable en la bebida de chocolate. Habiendo removido parcialmente la grasa del cacao había que utilizar tan preciado material para algo. Fue así como

se crearon confites sólidos de chocolate en los que la grasa extra añadida podía cubrir las partículas sólidas de cacao, azúcar y leche para darle un comportamiento totalmente placentero al paladar.⁶

Hacia 1879, en suiza Henry Nestlé y Daniel Peter crearon el chocolate con leche y el chocolate sólido. Para esto tuvieron que hacer verdaderos avances tecnológicos para la época ya que debieron idear la forma de condensar la leche.⁶

En 1880 Rodolphe Lindt inventó una máquina capaz de reducir el tamaño de partícula, romper los grumos, mejorar el sabor y la textura del chocolate. A esta máquina le llamó concha ya que tenía la forma de concha, este equipo consistía en un cilindro de granito que presionaba la mezcla sobre una cama de granito caliente.¹⁶

A partir de entonces comenzó a desarrollarse una de las industrias agroalimentarias más importantes del mundo. El chocolate definitivamente había conquistado al mundo. Cabe señalar que aunque el cacao es originario de América, la tecnología y el chocolate tal como lo conocemos hoy en día no existirían sin las aportaciones desarrolladas por los Europeos.

1.6 Consumo mundial

Todos menos uno de los veinte principales países que consumen chocolate se consideran “desarrollados” o “avanzados”. Brasil es el único país involucrado en la lista que en realidad considera que el chocolate es un recurso natural. Ver tabla 1.2

Tabla 1.2 Consumo per capita de chocolate 2012.¹⁷

País	Posición	lbs/año
Suiza	1	22.36
Austria	2	20.13
Irlanda	3	19.47
Alemania	4	18.04
Noruega	5	17.93
Dinamarca	6	17.66

Inglaterra	7	17.49
Belgica	8	13.6
Australia	9	12.99
Suecia	10	12.9
Estados Unidos	11	11.64
Francia	12	11.38
Países Bajos	13	10.56
Finlandia	14	10.45
Italia	15	6.13
Grecia	16	5.01
Japón	17	3.9
España	18	3.37
Portugal	19	2.67
Brasil	20	2.25

El 70% de las ganancias de las ventas de chocolate reside en los países industrializados. Además cerca del 80% del mercado mundial de chocolate es fabricado por seis empresas transnacionales como Nestlé, Mars, Hershey's, Cadbury (Kraft Food), Ferrero y Barry Callebaut. Ver tabla 1.3.

Tabla 1.3. Ventas netas de las principales compañías fabricantes de chocolate 2011.¹⁷

Compañía	Ventas Netas 2011 (US\$ millones)
Kraft Foods Inc. (E.U.A)	19,965
Mars Inc. (E.U.A)	16,200
Nestlé S.A. (Suiza)	12,808
Ferrero Group (Italia)	9,612
Hershey Foods Corp (E.U.A)	6,112
Fábrica de chocolate Lindt & Sprüngli AG (Suiza)	2,796
August Storck KG (Alemania)	2,205
Yildiz Holding (Turquía)	2,095
Meiji Co (Japón)	1,791
Arcor Group (Argentina)	1,716

El 40% del consumo de cacao mundial corresponde a países europeos siendo el cacao de África Occidental su mayor proveedor.

El mercado mundial del chocolate ha estado determinado los últimos años por dos factores fundamental:

- La volatilidad de los precios de cacao han producido mucho nerviosismo e incertidumbre en esta industria, la constante alza de esta materia prima ha ocasionado incrementos en los precios al consumidor. Posicionando al chocolate como un producto cada vez más selecto y obligando a la industria a utilizar cada vez más sustitutos de cacao para abaratar sus costos e incrementar sus ganancias.
- Las constantes compras, fusiones y alianza comerciales son un claro ejemplo de que la globalización está más que presente en esta industria .En los últimos años se han realizado compras por parte de las grandes compañías de alimentos : Kraft Food a Cadbury y Barry Callebaut a Turin y Chokovic
- Se han creado últimamente alianzas comerciales como la de Barry Callebaut proveedor de chocolate y licor de cacao a Hershey's, Bimbo y Unilever. Estos movimiento reducen todavía más la competencia en esta industria siendo unas cuantas compañías las que controlan en su totalidad la compra, venta y manufactura del cacao.

1.7 Industria chocolatera mexicana

En los últimos 30 años, el país ha transitado por distintas estrategias de política económica, entre las que destacan: apertura comercial, liberación y promoción de exportaciones.

El desgaste de la sustitución de importaciones hizo evidente la necesidad de cambiar el rumbo de la política económica del país. La transición hacia un modelo basado en la apertura comercial inicio a mediados de la década de los ochenta con el ingreso de México al acuerdo General sobre Aranceles y Comercio (GATT)

en 1986. Durante la década de los noventa, el énfasis de política económica estuvo enfocado en lograr una apertura comercial de los mercados mexicanos.

Las compañías transnacionales del chocolate se instalaron en México para competir por el mercado, desafortunadamente las compañías nacionales no estaban preparadas para esta apertura comercial (1994-2000). Esta apertura económica trajo consecuencias a la industria chocolatera nacional como:

-Ocho empresas cerraron o se trasladaron a E.U.A

-Pérdida del 65% de la participación del mercado mexicano. En 1992 los industriales nacionales tenían el 90% del mercado nacional, sin embargo en el 2005 solo tenían el 30%, acontecimiento debido al incremento de las firmas transnacionales: Ferrero, Nestlé y Hershey's. Además que los chocolates importados que llegan al país con un precio competitivo presentan mezclas de cacao que les permiten tener variaciones en sabor.¹⁸

El cierre de empresas significó la pérdida de unos 8 mil empleos aproximadamente. Razones para afirmar que las empresas mexicanas perdieron competitividad, por lo que fueron compradas por transnacionales o cerradas.¹⁸

1.71 Factores que afectan a la Industria Chocolatera Nacional^{19,20}

Debido a las plagas sufridas los últimos años en Chiapas y Tabasco la producción de cacao ha disminuido de manera importante lo que ha elevado su precio y ha encarecido los costos de la producción del chocolate. Actualmente la producción nacional es insuficiente para satisfacer la demanda interna que equivale a poco más de 125 mil toneladas anuales.

México al ser un productor de cacao establece aranceles del 15-18 % para la importación de cacao, sin embargo el producto terminado que ingresa al país del extranjero paga aranceles del orden del 6-8 % por lo que es más rentable fabricar chocolate en el extranjero y exportarlo a México. Esta es una estrategia que han utilizado compañías transnacionales para disminuir sus costos e incrementar sus utilidades.

1.72 El consumo de chocolate en México^{21,22}

En México la fabricación de chocolates está dividido por:

1. Chocolate de mesa.
2. Chocolate confites o chocolate de impulso.
3. Chocolate en polvo o modificadores de leche.

Datos estadísticos.

- El mercado del chocolate en México asciende a cerca de 140 mil toneladas al año y está valorado en \$ 6 mil millones de pesos.
- El consumo de chocolate en México crece a tasas anuales de 7.5%, pero todavía está lejos de otros países.
- En México se importa 25 % del chocolate que consumen los mexicanos, es decir, cerca de 35 mil toneladas.
- El consumo nacional es de 450 gramos per cápita, lejos de los 12,3 kilos de los suizos.
- El 80% del mercado mexicano de chocolate es manejado por compañías extranjeras
- Geográficamente el 35% del consumo de chocolates en México se lleva a cabo en la zona metropolitana del D.F.

Las compañías con mayores ventas de confites en México son:

Nestlé (Suiza)	22.6%
Mars (E.U.A)	21%
Hershey´s (E.U.A)	17.5%
<i>Ferrero Rocher (Italiana)</i>	15.5%
Ricolino (Mexicana)	9%
Otros	8%

Participación del mercado nacional de chocolates 2012.²³

Las marcas más caras en el mercado son las que se importan de Francia, Alemania y Suiza.

Los problemas de la industria nacional del chocolate se resumen en lo siguiente:

- La pobreza tecnológica.
- La falta de conocimientos sobre la manufactura del cacao.
- La falta de cacao.
- Falta de canales de comercialización.
- Falta de innovación en sus productos.
- Falta de una estrategia de mercado sólida y competitiva.

Capítulo 2
Procesamiento del cacao y del chocolate

En este capítulo se hará una revisión del procesamiento del cacao para la producción del chocolate, pasando por el beneficio del cacao hasta el producto terminado. Para poder elaborar chocolate a partir del grano de cacao es necesario realizar desde procesos químicos hasta físicos. Ver figura 2.1.

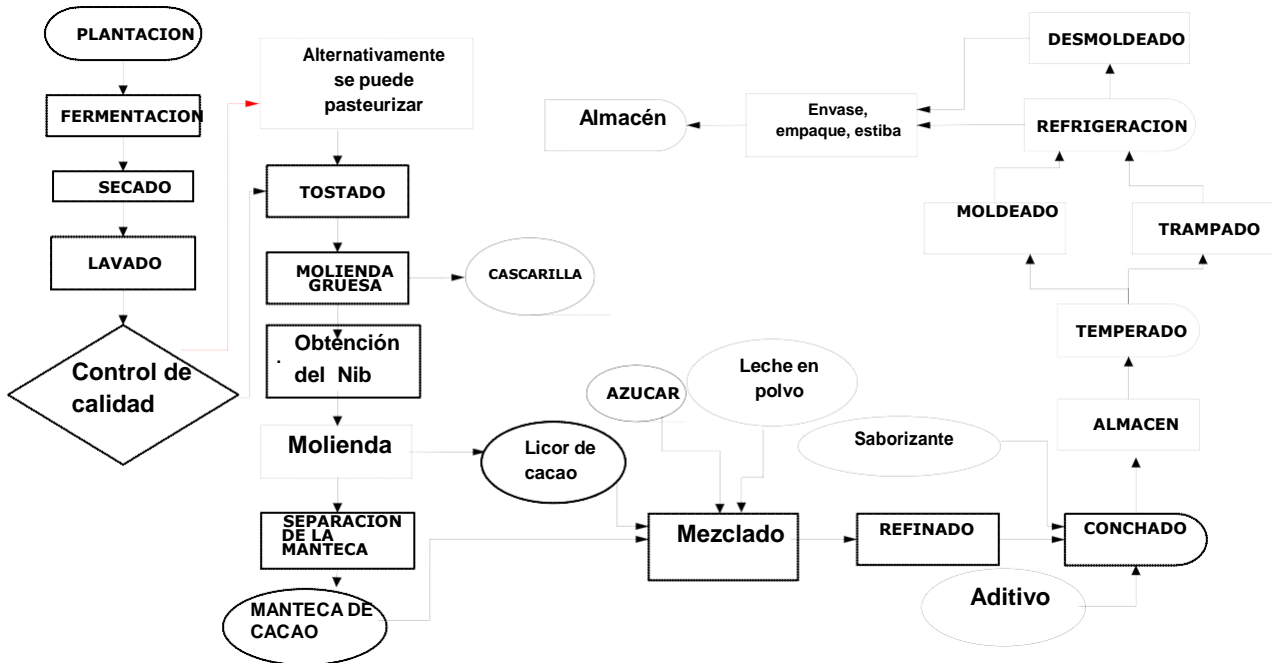


Figura 2.1. Procesamiento de chocolate.²⁴

2.1 Procesamiento del cacao

Plantación

El corazón de un buen chocolate es el cacao seleccionado. Actualmente se hacen mezclas de cacao provenientes de diferentes variedades (forastero, criollo, trinitario o nacional) y regiones del mundo, esto con el objetivo de equilibrar y lograr los sabores deseados en el chocolate.

Todo comienza en la época de cosecha que varía dependiendo de la región. Una vez que el fruto de cacao empieza a cambiar de coloración, de verde a amarillo o rojo, éste es cosechado y retirado del tronco de manera manual.

Durante la cosecha el fruto se va almacenando parcialmente sobre pilas ya que no maduran todos al mismo tiempo.

Una vez teniendo cosechados todos los cacaos, estos son abiertos de manera manual para encontrarse con una especie de racimo, el cual está constituido por almendras o granos de cacao recubiertos por un mucílago o pulpa dulce . Estos granos son separados manualmente. El número, color y tamaño de los granos depende de la variedad de cacao cosechada. Los granos (semillas, almendras, o habas) de cacao consisten en dos cotiledones, es decir hojas germinales, y un pequeño germen o embrión encerrados en una delgada cáscara. Los cotiledones almacenan el alimento para la posterior germinación. Es justamente la manteca de cacao la grasa almacenada en los cotiledones. Esta grasa constituye casi la mitad del peso de la semilla seca. Ver figura 2.2



Figura 2.2. Dibujo de la composición típica de una mazorca de cacao.²⁵

Fermentación

La siguiente etapa es fundamental para el desarrollo de los compuestos precursores de sabores y aromas en el cacao. Esta etapa de fermentación es realizada por los agricultores del cacao.

Una vez abiertas las mazorcas manualmente, el centro compuesto principalmente por granos recubiertos de una especie de pulpa rica en azúcares es retirado. Durante varios días, las levaduras y bacterias se desarrollan naturalmente produciendo la fermentación y degradación de los azúcares y mucílago de la pulpa, materiales que se pueden separar en forma líquida.

Diferentes tipos de cacao requieren tiempos distintos de fermentación. Cacaos forasteros tienen tiempos de fermentación de 5 días mientras que cacaos criollos toman entre 2 y tres días. Cacaos de ciertos orígenes son parcialmente fermentados, o totalmente no fermentados. Generalmente estos granos (no fermentados) son usados para la fabricación de manteca de cacao. Si los granos son secados inmediatamente sin fermentar estos serán de unos colores grises o pizarrosos a diferencia de los colores marrones o morados de un grano fermentado y después secado.⁷

Chocolates elaborados con almendras de cacao sin fermentar tendrán sabores muy amargos y astringentes.

La fermentación puede ser llevada a cabo de diferentes formas, pero todos los métodos consisten en remover los granos o semillas de las mazorcas y apilarlas juntas o en cajas para permitir que los microorganismos se multipliquen, que las levaduras crezcan alrededor del mucilago provocando la disminución de los azúcares y de la misma pulpa.⁷

Insectos en particular son responsables de la transferencia de los microorganismos de cúmulo en cúmulo.

Aspectos microbiológicos de la fermentación.

Los microorganismos son los responsables de la disminución de la pulpa que rodea la almendra de cacao. La actividad de estos concluye con la muerte de la semilla y crea las condiciones para el desarrollo de los compuestos precursores del sabor.

La pulpa es un excelente medio para el crecimiento de microorganismos debido a que esta contiene entre un 10-15 % de azúcares. Al momento de cortar el fruto de los árboles y al ser abiertos estos son inoculados naturalmente con una amplia gama de microorganismos del medio ambiente.

La fermentación del cacao puede considerarse en tres etapas: ⁶

1°Alcohólica: Esta fermentación es producida por levaduras de manera anaerobia. En las primeras 24-36 h, las levaduras convierten el azúcar en alcohol bajo condiciones de poco oxígeno y de pH inferior a 4. Las semillas mueren al segundo día a consecuencia del ácido acético y del alcohol (el aumento de temperatura es relativamente irrelevante).

2° Láctica: Esta etapa es producida por bacterias de ácido láctico. Está presente desde el inicio de la fermentación pero comienza a dominar entre las 48 y 96 hrs. Bacterias lácticas convierten el azúcar y algunos ácidos orgánicos en ácido láctico.

3°Acética: Bacterias ácido acéticas están presentes desde el inicio de la fermentación, pero se vuelven más significativas cuando la aireación incrementa. Estas son las responsables de convertir el alcohol en ácido acético. Es una reacción extremadamente exotérmica responsable del incremento de la temperatura que puede alcanzar hasta los 50°C durante la fermentación.

El desarrollo de los precursores del sabor ocurre durante la etapa de fermentación y secado. Existen dos tipos de células en el cotiledón: células de almacenamiento que contienen grasa y proteína, y células de pigmento que contienen componentes polifenólicos y metilxantinas (theobromina y cafeína). Durante la fermentación la acidez del medio y las altas temperaturas provocan que la semilla muera, esto ocasiona que la pared celular se rompa poniendo en contacto enzimas y varios componentes que reaccionan juntos. Esta reacción produce los precursores del sabor del cacao. Existen muchos grupos responsables del sabor. Las metilxantinas imparten el amargor. Durante la fermentación los niveles de estos caen alrededor del 30%. Existen compuestos como los polifenoles (también llamados flavonoides) que son responsables del color, también imparten astringencia y son los compuestos antioxidantes asociados con el cacao. El nivel de estos compuestos cae significativamente durante la fermentación y el secado. Las antocianinas (un tipo de flavonoide) son rápidamente hidrolizadas por las enzimas glucosídicas, lo que explica el cambio de coloración durante la fermentación.

Secado⁷

Las semillas de cacao son secadas después de la fermentación, la finalidad es reducir el porcentaje de humedad de un 60% hasta un 6.5%. El secado de cacao se debe llevar acabo cuidadosamente para terminar de desarrollar ciertos compuestos que proveen sabor y aroma.

El secado de las habas debe ser de manera lenta, si las habas son secadas con demasiada rapidez algunas reacciones empezadas en la fermentación no se terminarán de completar y las habas serán ácidas y con sabores amargos. Estudios indican que la temperatura durante el secado no debe exceder los 65°C.

Existen dos formas de secado:

- Secado al sol: Para este tipo de secado las semillas son esparcidas en mantas, bandejas, o sobre un piso de concreto.
- Secado artificial: Este tipo de secado es normalmente recurrido donde no existe un adecuado período de sol después del corte y la fermentación, como en Brasil, Ecuador y el Sur Este Asiático. El secado artificial puede ser de calidad deficiente debido a la contaminación del humo, o debido a que el cacao es secado rápidamente.

Limpieza⁷

Una vez fermentado y secado el cacao, éste es transportado en sacos desde el lugar o los países de origen hasta las plantas procesadoras de cacao.

Antes del posterior procesamiento es necesario limpiar las habas de cacao de partículas extrañas como por ejemplo piedras o piezas de metal. Este material extraño en las habas de cacao puede causar serios daños a maquinaria como refinadores o conchas.

Es posible separar partículas extrañas y el polvo de las semillas de cacao usando técnicas de flujo de aire y baja densidad, campos magnéticos para separar

metales mientras que mediante el principio de lecho fluidizado es posible separar particular densas como piedras.

Tostado⁷

Para brindar al chocolate el sabor y aroma característico es necesario tostar la semilla de cacao. La temperatura, tiempo y el porcentaje de humedad residual va a depender del tipo de cacao usado y tipo de chocolate deseado. Esta etapa altera el sabor del cacao debido a las reacciones llevadas a cabo adentro de la semilla. Además de modificar el sabor y aroma del cacao, esta etapa es de suma importancia para la inocuidad del cacao ya que la asociación de alta temperatura y el porcentaje de humedad del haba, puede erradicar cualquier amenaza microbiológica que pueda estar presenta como la salmonella.

El análisis del haba del cacao en esta etapa es un punto crítico de control.

El tamaño de las semillas o almendras de cacao dependen del país de origen, condiciones climáticas y de la cosecha. Tradicionalmente, el tostado del cacao se hace en pequeños batch o lotes de unos cuantos cientos de kilos donde el operador toma muestras de cacao, después de un minucioso análisis empírico es capaz de ajustar el tiempo y temperatura necesarios para lograr un tostado que desarrolle los sabores y aromas característicos del chocolate.

En la actualidad, con la cantidad de cacao tostado que manejan las grandes fábricas es imposible implementar este viejo sistema, pero es necesario controlar la calidad del tostado.

El problema causado por la diferencia del tamaño en la semilla de cacao repercute en la calidad del tostado de cacao. Al tener habas de diferentes tamaños tenemos comportamientos diferentes en cuanto a la transferencia de calor dentro del haba, esto impide una homogeneización del tostado. Al final del tostado existirán habas pequeñas demasiado tostadas o “quemadas” y habas grandes con centro sin un tostado correcto.⁶

Condiciones normales de tostado: El tostado del cacao normalmente se realiza a temperatura entre 110°C-140°C según sea la variedad de cacao. Y el tiempo de tostado está entre los 45 minutos a 1h.⁶

Cambios químicos durante el tostado.⁶

Un tostado deficiente trae como resultado sabores astringentes y amargos. Las altas temperaturas y la poca concentración de humedad durante el tostado remueven una gran cantidad de ácidos volátiles que provoca que los nibs o las semillas de cacao posean un sabor menos ácido.

Los ácidos menos volátiles, como el etanóico (oxálico) y el ácido láctico, se mantienen sin cambios por el proceso de tostado.

El tostado conduce a la disminución de la humedad de los granos desde 6 %-7 % a 2,5 %, a la eliminación parcial del ácido acético y al desarrollo de los compuestos aromáticos. Los precursores formados durante la fermentación y el secado son los que participan en la formación de este aroma. Las principales reacciones químicas que se desarrollan durante el tostado son: las reacciones de *Maillard*, las de caramelización de los azúcares, la degradación de las proteínas y la síntesis de compuestos azufrados (reacciones menores).

La reacción de *Maillard* también llamada de pardamiento no enzimática es muy importante para la calidad sensorial de la industria alimenticia, ya que da a los productos el color y sabor característicos. Es una reacción complicada que involucra muchos compuestos de bajo peso molecular y cientos de reacciones con sus productos intermedios. Muchos de estos compuestos intermedios sirven como catalizador y no proporcionan por sí mismos sabor o aroma.

Es necesaria cierta energía para que estas reacciones tomen lugar de manera significativamente rápida. El agua está también presente junto con los azúcares reductores como la glucosa, aminoácido y péptidos o proteínas. En el caso del cacao con 12%-15% de proteínas presentes antes de la fermentación, durante este proceso a las condiciones de temperatura y acidez, muchos de estos

compuestos se rompen y son utilizados como precursores para el sabor y el aroma característico del chocolate durante el tostado.

Molienda gruesa y descascarillado

Mediante la aplicación de flujo de aire es posible separar la cascarilla del cacao del resto del cotiledón o nib. Es deseable mantener el cotiledón lo más entero posible ya que así se facilita la separación de la cáscara de la semilla.

Las semillas de cacao son quebradas mediante lanzamiento a altas velocidades sobre placas para luego ser tamizado. La cáscara de cacao es un material fibroso de formas planas. Por el contrario la geometría de los nibs es mucho más esférica y con una mucha mayor densidad debido a su alto contenido en grasas.

Para la separación de la mezcla cáscara-nibs éstas son sometidas a un movimiento vibratorio donde el tamaño y densidad de las partículas provocan la segregación de la mezcla, para luego hacer pasar un flujo de aire a contra corriente que permite la elevación y separación de la cáscara del nib.⁶

Molienda del nib

Existen dos objetivos que se persiguen en la molienda del cacao. El primero es hacer partículas lo suficientemente pequeñas para que puedan ser transformadas en chocolate. La segunda e importante razón es liberar tanta grasa como sea posible de las células que forman el cotiledón. La grasa es necesaria para ayudar al chocolate a fluir y además es el ingrediente más caro en el chocolate, por lo tanto es necesario hacer uso de toda la grasa presente en el cacao.⁶

Alcalinización²⁶

La gran mayoría del licor de cacao utilizado para producir cocoa es alcalinizado mientras que solo una pequeña parte del licor utilizado para la fabricación de chocolate es pasado por este proceso.

Este proceso fue desarrollado en Holanda en el siglo XIX. En sus inicios, este proceso fue desarrollado para evitar la aglomeración del cacao y para facilitar la

solubilidad del cacao en agua o leche. El funcionamiento exacto de la alcalinización no está totalmente investigado, pero se sabe que afecta principalmente el color y el sabor del cacao.

Una solución alcalina, típicamente carbonato de potasio, es normalmente adicionada antes del tostado aunque también se puede agregar al licor de cacao o incluso directamente a la cocoa.

Se tiene que ser preciso en no alcalinizar demasiado el cacao, ya que la manteca de cacao está compuesta principalmente de tres ácidos grasos unidos a una molécula de glicerol. Estos ácidos pueden reaccionar con las bases agregadas produciendo una saponificación de la grasa y como consecuencia sabores desagradables. Para evitar la saponificación, pequeñas cantidades de ácido etanóico o ácido tartárico pueden ser agregadas después de la alcalinización (de acuerdo a su pH). Para ciertos tipos de cacao con sabores muy ácidos, ligeras alcalinizaciones pueden neutralizar estos ácidos y traer beneficios al sabor y olor del cacao.

El cambio de coloración en el cacao es debido a reacciones químicas que involucran a los flavonoides. Estos compuestos que durante la fermentación, secado y tostado, reaccionan entre ellas o se oxidan dentro del grano de cacao para formar los taninos, que hacen al cacao mucho más oscuro.

Siempre que se ajuste el pH, humedad, tiempo y temperatura de tostado es posible producir una amplia variedad de colores y sabores. Ver figura 2.3.



Figura 2.3. Grados de alcalinización en cocoas.²⁶

Producción de la manteca de cacao ⁷

El licor de cacao es prensado para extraer la manteca de cacao, dejando así una “torta” de cacao desgrasada. La cantidad de grasa extraída del licor es controlada mediante la cantidad de presión ejercida al cacao, produciendo diferentes cantidades de grasa extraída.

El licor de cacao caliente, tostado y alcalinizado es alimentado al interior de una prensa de cacao donde es prensado por etapas a una alta presión entre 40-50 MPa. El licor alimentado contiene inicialmente cerca del 55% de manteca de cacao y la presión ejercida por la prensa es capaz de liberar más de la mitad de la grasa.⁷

La presión inicial aplicada es poca y se va incrementando paulatinamente para evitar que se formen capas rígidas que obstaculicen la extracción de la grasa. Una vez iniciado el proceso de prensado la presión se va incrementando hasta remover la cantidad de grasa necesaria.

Después de la extracción quedan bloques o “tortas” de cacao en los compartimientos de la prensa, con 8%-24% de grasa, dependiendo del tipo de cocoa que se quiera producir.

El precio en el mercado de la manteca de cacao estará ligado a la calidad de las semillas o del licor de cacao. Los remanentes de grasa de la llamada “torta de cacao” pueden ser extraídos mediante solventes o extracción de fluidos supercríticos.

Existen parámetros que determinan la calidad de la manteca de cacao como:

-Porcentaje de ácidos grasos libres provenientes del triglicérido, como máximo 1.75%. Estos ácidos libres pueden alterar las propiedades del chocolate.

-Máximo valor de saponificación (0.5%). Para asegurar que el chocolate producido con la manteca no tenga sabores a jabón.

En el caso de la manteca de cacao ésta provee de sabores y aromas al chocolate terminado, sin embargo para productos como el chocolate blanco es necesario desodorizarla primero.

Producción de cocoa⁷

La cocoa es producida mediante la molienda de las “tortas de cacao” remanescentes de la extracción por la prensa hidráulica. Una vez que éstas dejan la prensa, son molidas inicialmente por unos rodillos que giran en direcciones opuestas, moliendo a un tamaño menor de 3 cm.

Un molino de púas enfriadas es encargado de darle la segunda molienda. Después de molienda, la cocoa es transportada por una corriente (mediante una turbina) al área de empaque.

Debido a las moliendas y a las fricciones generadas durante ellas es necesario esperar a que la grasa remanente liberada vuelva a solidificar para evitar aglomeraciones.

La mayoría de las cocas producidas poseen un contenido de grasa entre 20-22%. Pero también están disponibles en el mercado cocas de 15-17% o 10-12%.

La cocoa puede mezclarse con otras grasas para producir productos con sabor a chocolate (compound). Sin embargo, la gran mayoría de la cocoa fabricada en el mundo se utiliza para hacer bebidas con sabor a chocolate. Éstas están hechas con azúcar, cocoa y lecitina.

Hasta esta parte se ha descrito brevemente lo que se conoce como beneficio y procesamiento del cacao desde su origen (las plantaciones) hasta el tostado y la molienda.

2.2 Ingredientes en la fabricación de chocolate y su funcionalidad

En la actualidad el procesamiento del chocolate es considerado por muchos una ciencia y para otros un arte, sin embargo es bien sabido que la fabricación de

chocolate involucra un complejo procesos de transformaciones tanto físicas como químicas.

Actualmente existen una infinidad de variedades de chocolates en cuanto a sabores y aromas. Esto es debido a que durante el procesamiento del chocolate existen muchas variables de proceso que permiten a los fabricantes imprimir su sello característico al chocolate.

Una parte fundamental del sabor de un chocolate son los ingredientes y el perfil sensorial de cada uno de ellos. A continuación se explica brevemente las principales materias primas para la fabricación del chocolate y su funcionalidad.

Ingredientes provenientes del cacao:

- Licor de cacao: Licor o pasta de cacao son la materia prima del cual son extraídos la cocoa y la manteca de cacao. No existe otro ingrediente en la formulación del chocolate que tenga tanto impacto en las características sensoriales como el licor de cacao. La mayoría de los países tiene una definición para el licor de cacao, y esta se puede definir como “El producto obtenido del nib de cacao capaz de comercializarse, que ha sido limpiada y liberado de la cascara, con/sin tostado”.¹

En algunos países un importante aspecto del marketing de una marca de chocolate es el porcentaje de cacao usado y el origen del cacao. Algunos de los chocolates fabricados ponen énfasis en que son fabricados con cacaos finos de origen.

El tipo y calidad de la semilla de cacao es el principal factor que determina las características finales del chocolate. El procesamiento puede ser influenciado por el tipo de equipo utilizado y la variabilidad en las condiciones de proceso.

Una combinación de un cacao fino, buena fermentación y buen procesamiento da como resultado un amplio rango de sabores. El control y la repetitividad del proceso de fabricación de chocolate es lo que permite al

consumidor recibir el sabor característico o el sello esperado en ciertos chocolates.

En conclusión, el licor de cacao determina la personalidad del chocolate.

- Cacao: producto que se obtiene por la molienda y pulverización de la torta de cacao parcialmente desgrasado, de color propio de las variedades de cacao y de la técnica de proceso empleada, la cual puede haber sido o no tratada químicamente.¹
- Manteca de cacao: grasa producida a partir de cacao en grano, cacao sin cáscara ni germen o pasta de cacao, obtenida por un procedimiento mecánico con o sin la ayuda de los disolventes grado alimenticio. Producto que se obtiene por presión de la pasta de cacao.¹

Ingredientes ajenos al cacao:

Azúcares¹

Tradicionalmente el chocolate se elabora con un contenido aproximado del 50% de azúcar, que depende del tipo del chocolate y la legislación de cada país. El azúcar utilizado es en forma de sacarosa, pero con algo de lactosa proveniente de la leche en los chocolates con leche.

La sacarosa es producida a partir de la remolacha (Europa) y la caña de azúcar. Ambas dan el mismo material cristalino disacárido. Es llamada disacárido porque está compuesta por dos monosacáridos químicamente unidos. Estos monosacáridos son la fructosa y la glucosa, y están presentes en iguales proporciones y puede ser separado por tratamiento ácido o incluso mediante enzimas llamadas invertasas. El resultado de esta mezcla de azúcares es conocido como azúcar invertida, la cual tiene mayor poder endulzante que el azúcar común (un 30% más).

El azúcar además de proveer dulzor al chocolate es muy importante porque debido al alto porcentaje en que se utiliza funciona como “bulk” para el chocolate, aportando volumen al producto final.

Sólidos de leche⁶

En la gran mayoría de los países el tipo de chocolate más vendido es el chocolate con leche, por encima de los chocolates blancos o semi amargos.

El principal componente de la leche de vaca es el agua. Sin embargo, las propiedades reológicas son alteradas de manera negativa con el agua, así como el potencial microbiológico aumenta.

Únicamente pueden ser formulados chocolates con ingredientes anhidros.

- La lactosa es el principal componente de la leche en polvo, con un 5% w en la leche, este es un disacárido que en ocasiones es utilizado en su forma cristalina como sustituto de la sacarosa ya que aporta volumen sin aportar tanto dulzor como la sacarosa. A temperaturas elevadas es capaz de participar en las reacciones de *Maillard*, produciendo sabores y olores muy agradables.
- La grasa butírica es el segundo más grande componente en la leche deshidratada, y es de vital importancia para darle al chocolate con leche ese sabor y esa distintiva textura cremosa. La grasa butírica es casi completamente líquida a temperatura ambiente, por lo tanto existe un límite de la cantidad de grasa que se puede agregar al chocolate. Existe un fenómeno llamado “punto eutéctico de la grasa” lo cual significa que al mezclar dos grasas de orígenes diferentes el resultado será un producto con un punto de fusión aún menor que cualquiera de las dos grasas agregadas.
- La proteína de la leche es importante y provee sabor, aroma y textura en el chocolate. Si la proporción de proteína es reducida, el producto se vuelve

mucho menos cremoso, además de que este ingrediente participa en la reacción de *Maillard* proporcionando al chocolate sabores a cocido.

Hay dos tipos de proteína en la leche, la caseína y el suero de leche. En proporción existe cuatro o cinco veces más caseína que suero de leche. La caseína funciona como emulsificante. Sin embargo su papel en el chocolate no está muy estudiado.

La leche puede ser deshidratada en un amplio rango de leches en polvo. Las más comunes son la leche descremada y la leche entera. Sin embargo el sabor, textura y las propiedades de fluencia en el chocolate pueden cambiar debido al tratamiento térmico de la leche durante el secado pero principalmente debido a la proporción de grasa en cada tipo de leche.

Sustitutos de manteca de cacao (CBS)²⁷

Debido a las fluctuaciones continuas de disponibilidad y precio del cacao, se han desarrollado diversos sustitutos de manteca de cacao para satisfacer la demanda en la fabricación de chocolate. Estos productos se usan en mezclas con la propia manteca de cacao, o pueden desplazar por completo a tan preciada grasa. Para una total compatibilidad deben presentarse curvas de sólidos semejantes a la grasa de cacao (constituida por triglicéridos de palmítico-oleíco-palmítico, esteárico-oleíco-palmítico y esteárico-oleíco-esteárico); de otra manera, se producen mezclas eutécticas con puntos de fusión inferiores a la propia manteca de cacao.

De preferencia, el patrón de fusión debe mostrar un comportamiento semejante al de la curva de sólidos de la manteca de cacao, esto para no dejar la sensación serosa en la boca. Ver Figura 2.5.

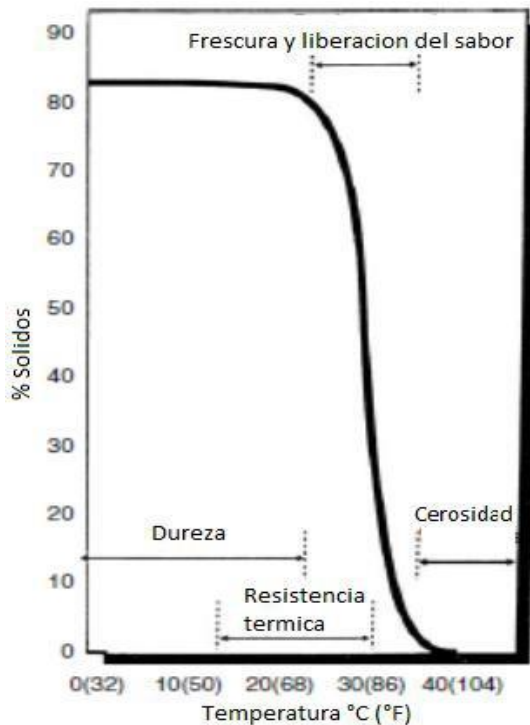


Figura 2.5. Curva de sólidos de la manteca de cacao.²⁸

Algunos derivados del coco y del palmiste hidrogenados (interesterificado y fraccionado) son usados, ya que tienen un perfil más parecido al de la manteca de cacao, por lo que son compatibles al combinarse.

Extensor de la manteca de cacao (CBE)

Las grasas duras (Cocoa butter equivalent o sustituto no-láurico de la manteca de cacao) son especialmente hidrogenadas y contienen algunos de los ácidos grasos y triglicéridos simétricos insaturados de la manteca de cacao. Estas grasas duras son de origen tropical y se obtienen a partir de la manteca de illipe y de aceite de la nuez de shea, que pueden ser suplementados con las estearinas fraccionadas del aceite de palma, y aceite del mango Kernel, o con aquellas grasas que no requieren fraccionamiento. La grasa de illipe (producida de las plantas *Shorea stenoptera* o de la *Bassia longifolia*) es nativa de la India, Borneo y Malasia pero no proceden de plantaciones establecidas, sino por el contrario, de plantas aisladas en la selva. Es una de las más comunes como sustituto de la manteca de cacao en la industria de confitería, aunque posee diferencias muy significativas con relación a la velocidad de la formación de sus cristales.

Las grasas equivalentes se pueden mezclar con la manteca de cacao, sin que se alteren las características de fusión del producto final. Estas grasa tiene la ventaja que son más baratas que la manteca de cacao por lo cual el costo del chocolate disminuye. Aunque la cantidad de grasa vegetal está condicionada por la normatividad de cada país y por la compatibilidad entre grasas. Ver figura 2.6.

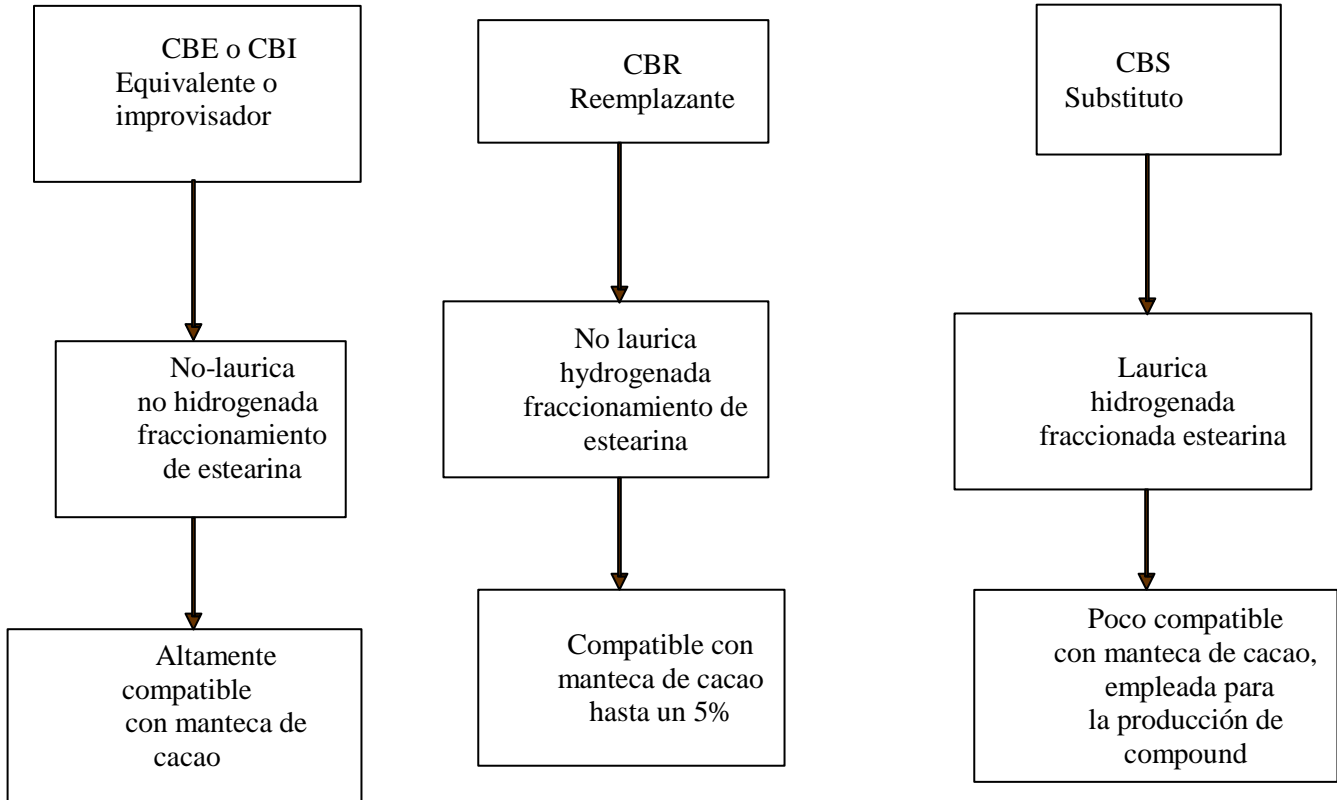


Figura 2.6. Alternativa en grasas para el chocolate.²⁹

Aditivos²⁷

Un aditivo ya sea natural o sintético, es una sustancia o mezcla de varias sustancias, que se adicionan intencionalmente al alimento durante las etapas de producción, envasado y conservación para lograr ciertos beneficios.

Los emulsificantes utilizados para el chocolate tienen como objetivo modificar las propiedades de fluencia del chocolate como la lecitina, PGPR o los fosfatidos de amonio. Posteriormente profundizaremos más sobre este tema.

Los saborizantes son preparados de sustancias que contienen los principios sávido-aromáticos, extraídos de la naturaleza (vegetal) o sustancias artificiales, de uso permitido en términos legales y capaces de actuar sobre los sentidos del gusto y del olfato (pero no exclusivamente).

En la industria nacional de chocolates los saborizantes son ampliamente utilizados. Sabores con notas a canela, vainilla, caramelo, leche, almendra, cacahuete o chocolate son utilizados ya sea para redondear las notas a chocolate o para dotar de un perfil de sabor muy específico a un chocolate.

2.3. Procesamiento de chocolate

Mezclado

Los ingredientes antes mencionados son utilizados en la fabricación de chocolate. Inicialmente el licor o pasta de cacao, azúcar, leche, algunos saborizantes en polvo y una fracción de la manteca de cacao son puestos en un mezclador con el objetivo de lograr una pasta totalmente homogénea para su posterior refinamiento. Si la pasta tiene un contenido demasiado alto en grasa ésta no podrá ser atrapada o refinada por los rodillos, o si la cantidad de grasa es muy limitada existe la posibilidad que se “atoren” en la etapa posterior al mezclado.

El tiempo de residencia tiene que ser el suficiente para asegurar la homogeneidad de la mezcla.

Pre-refinado.

Un factor de suma importancia en el chocolate es el tamaño de partícula, ya que las partículas tienen que ser recubiertas por la grasa de cacao para formar la dispersión, además de que deben ser lo suficientemente pequeñas para que no sean detectadas por el paladar del consumidor.

En los molinos de rodillos los factores a controlar son la presión entre los rodillos, la abertura o espacio entre cada uno de ellos y la velocidad en cada uno de ellos.

Estas variables determinarán el esfuerzo cortante ejercido sobre la pasta de chocolate y como resultado la disminución del tamaño de partícula.

En cuanto al proceso que ocurre en el pre-refinador, es importante la disminución del tamaño de partícula, para lograrlo primeramente se utiliza molinos de dos rodillos ya que de lo contrario los molinos del refinador de cinco cilindros se gastarían demasiado. La implementación de un Pre-refinado es con el objetivo de empezar la disminución del tamaño de partícula y proteger del desgaste a los equipos posteriores a esta etapa (refinado).

Después de que la corriente de proceso sale del mezclador se conduce a través de unas bandas al pre-refinador.

Durante el proceso de pre-refinado la corriente y el equipo incrementarán ligeramente su temperatura, esto debido a la fricción. Sin embargo, este valor dependerá de la velocidad a la que se encuentren los cilindros pero alcanzará máximo 40°C. Si la temperatura sobrepasa los 40°C el equipo puede sobrecalentarse y dañarse o cambiar el perfil de sabores de la corriente de chocolate. Para evitar este efecto existen corrientes de agua fría que corren por el interior de los rodillos para asegurar un control de temperatura.

A la salida de este equipo tendremos un chocolate previamente refinado con un tamaño de partícula entre 100-150 μm .

Refinado⁶

El propósito de esta etapa de proceso es disminuir el tamaño de las partículas de cacao, azúcar y sólidos de leche.

Además se busca una homogeneidad en el tamaño de las partículas, es decir no se buscan mezclas de partículas pequeñas y grandes, más bien que todas las partículas tengan un tamaño de partícula lo más parecido posible. Esto es conocido como distribución del tamaño de partícula. La distribución del tamaño de partícula debe de ser entre 25-35 μm según sea el tipo de chocolate a fabricar y el mercado en el que se venderá el producto. Tradicionalmente el tamaño de

partícula con el que se comercializa un chocolate en Europa ronda entre 15-22 μm mientras que en los Estados Unidos es entre 20-30 μm .

La corriente de proceso sale del pre-refinado y mediante una banda transportadora es alimentado a un Refinador de cinco cilindros. Cuatro de los cilindros puestos uno paralelo al otro.

La corriente de proceso, entra por la parte inferior del equipo, pasa por el primer cilindro donde se forma una “película” de chocolate; el chocolate es arrastrado por el esfuerzo cortante que éste genera debido a la existencia de una diferencia de velocidades entre cada uno de los rodillos. Del primer y segundo rodillo sale con un tamaño de partícula 100-150 μm . Del primer cilindro pasa al segundo porque su velocidad es mayor y el chocolate queda adherido en él, ocurre lo mismo con el tercer cilindro, la velocidad y distancia entre los rodillos logran disminuir el tamaño de partícula ahora a 50 μm debido al esfuerzo cortante generado.

Este proceso ocurre 5 veces en total y se logra disminuir el tamaño de partícula a 35-20 μm al final del proceso. Ver figura 2.7

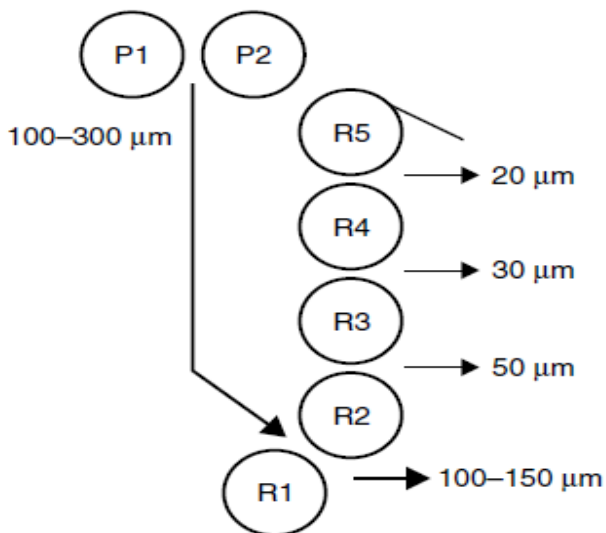


Figura 2.7 Esquema de pre-refinado de 2 cilindros y refinado de 5 cilindros en la fabricación de chocolate.⁶

En el refinado el tiempo de residencia es mucho más largo que en el pre-refinador de 2 cilindros (éste puede aumentar o disminuir dependiendo del tamaño de

partícula que se necesite). Al final la película de chocolate es desprendida del último cilindro mediante una cuchilla afilada adherida a éste.

El tamaño de partícula a la salida va a depender de la velocidad de los rodillos y la apertura entre cada uno de ellos. La presión hidráulica que existe entre cada uno de los rodillos provee a la película de uniformidad a lo largo del proceso.

La temperatura es de suma importancia por que altera las propiedades de fluencia de la grasa del chocolate así como su comportamiento en los rodillos, si la temperatura se incrementa, la eficiencia en cuanto a la disminución de tamaño de partícula puede verse afectada debido a la poca adherencia del chocolate en los rodillos.

El refinado también ayuda a cubrir a las nuevas partículas creadas, con la grasa de la mezcla.

Conchado

El conchado es una etapa primordial en la fabricación de chocolate, esta etapa le proporciona su sabor, aroma y textura característicos.

En el conchado se eliminan sabores indeseables como por ejemplo la acidez del chocolate desarrollada durante el fermentado y secado. Además se desarrollan una gran variedad de compuestos que dotan al chocolate de un sabor característico.

El conchado crea muchos sabores provenientes de la integración del cacao, azúcar o leche, pero esta etapa no puede ser ajena de la buena calidad de las materias primas para que en conjunto se produzca un chocolate de alta calidad.

El conchado es de vital importancia para las características sensoriales del chocolate amargo, semi-amargo y con leche.

Los principales efectos del conchado en el chocolate son: ²⁴

- Redondeo de la partícula por abrasión.
- Eliminación de agua por aereado y calentamiento.

- Eliminación de acidez por aereado y calentamiento.
- Reacciones químicas asistidas por tiempo, temperatura y aereado que originan el desarrollo de sabores y aromas.
- Recubrimiento de las partículas por grasa, lo que provoca una disminución de la viscosidad.

Para lograr todos estos cambios es necesario en la concha, el control de parámetros como tiempo de conchado, temperaturas, velocidad de corte, adición de ingredientes secundarios e incluso el diseño de la concha.

Una vez que la corriente de proceso sale del refinador de cinco rodillos se transporta por medio de una banda mecánica a la concha para dar inicio a la fase de conchado (la masa a conchar será de acuerdo a la formulación).

La mezcla de materia prima entra por arriba del equipo de conchado. Este consta de brazos amasadores o agitadores que giran en sentido contrario, pero a diferentes velocidades (según sea el fabricante y el diseño del equipo). Por encima de la concha se encuentran tanques que dosifican la manteca de cacao, lecitina de soya y el saborizante. Dichos compuestos son agregados dependiendo de la etapa de conchado y la formulación a realizar.

El ciclo de conchado se lleva en tres fases:³⁰

- Fase seca: En esta fase de conchado en seco se propicia la eliminación de la humedad y los compuestos desagradables (ácidos volátiles-aldehídos-cetonas). Al principio del conchado la pasta refinada en forma de polvo es ingresado a la concha y empieza el proceso de conchado el cual consta de un amasamiento de la mezcla por medio de brazos mecánicos. Durante esta etapa los polvos tienden a adoptar una estructura característica por cierta consistencia seca, constituida por grandes aglomeraciones porosas, que ruedan una sobre otra y no se dejan cortar por los brazos, no hay plasticidad. En esta fase es importante comunicarle a la masa toda la energía posible con el fin de producir las fuerzas de corte tan grandes como sea factible, esto con el fin de poder disminuir la humedad (hasta un porcentaje de humedad de 0.6-0.8%) y volatilizar las

sustancias indeseables para el sabor. La temperatura aumenta debido al auto calentamiento de la fricción, pero si la elevación de la temperatura es demasiado rápida, las partículas sólidas se recubren de grasa antes de que se escape la humedad y las sustancias volátiles, por lo que repercute en el sabor del chocolate y principalmente en la viscosidad final del chocolate.

- Fase plástica: Una vez que se haya obtenido un grado de humedad bajo en la fase seca, se prosigue a introducir el resto de la manteca de cacao y empezar la fase plástica. El cambio de la viscosidad en la mezcla permite la acción de los rodillos y las aspas en la zona interior de la concha. El chocolate empieza a desarrollar el sabor por medio de la cizalladura y el calentamiento. En esta fase se elimina la humedad (que podría contener la manteca de cacao), se homogeniza la mezcla (se va obteniendo una mezcla líquida) y se recubren las partículas por manteca de cacao. Durante la fase pastosa es necesario mantener permanentemente la temperatura en el conchado con el fin de obtener resultados reproducibles de sabor. A medida que progresa el tratamiento, decaen las necesidades de energía de la concha.

- Fase Líquida: En esta fase se agrega la lecitina de soya, la cual es un fosfolípido natural. Es importante que la lecitina se añada al final del proceso de conchado, ya que reduce la viscosidad con una efectividad mayor que cuando se añade la misma cantidad al comienzo de la fase seca. El objetivo de esta fase es la homogenización de la mezcla por medio de agitación intensa y la disminución de la viscosidad.

El proceso debe tener un control de temperatura, de dicha variable dependen mucho las características sensoriales del chocolate que se quiera elaborar, ya que la temperatura para la elaboración de un chocolate con leche es menor que la de un chocolate amargo o semiamargo.

Durante el ciclo de conchado se ejercen fuerzas de compresión y de cizalladura con el fin de separar los grumos formados durante la refinación, de recubrir las partículas con grasa y dispersar la manteca de cacao por todo el chocolate. El

trabajo físico de la concha es el de dispersar, homogenizar, desecar, eliminar sustancias volátiles, mejorar la viscosidad, aumentar la fluencia (conversión del chocolate de un polvo a un líquido), mejorar la textura y producir chocolate con buenas características de fusión. La eficiencia de la concha, depende mucho de los sistemas de corte, amasamiento así como de los controles térmicos y de los tiempos de residencia de cada fase.

El tiempo de residencia de manera industrial regularmente es de 12 horas, una vez que concluya dicho tiempo, la materia prima se convierte de polvo a un líquido con una baja viscosidad, por lo que a partir de este equipo, el chocolate se empieza a transportar por medio de tuberías y bombas (especiales para chocolate) a procesos posteriores.

Industrialmente en esta etapa de procesamiento de chocolate los equipos de mezclado, pre-refinado y refinado están conectados por bandas transportadoras de chocolates. Las temperaturas, tiempos de residencia, velocidades y adición de micro ingredientes son controlados por controles lógicos programables (PLC). Ver figura 2.8.

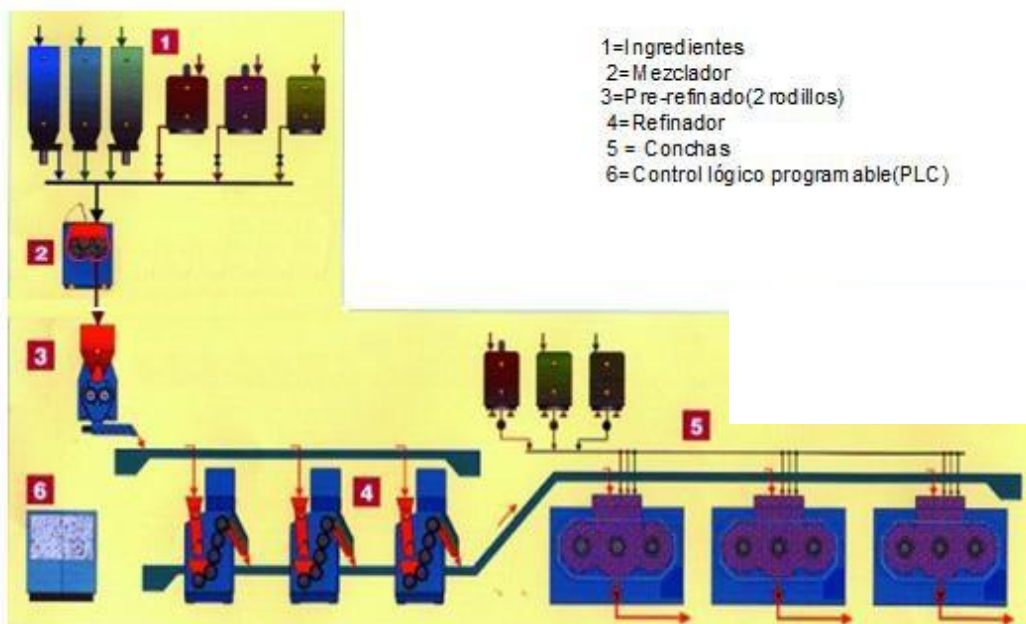


Figura 2.8.Representacion de un procesamiento automatizado de chocolate.³¹

Temperado⁶

El chocolate es una dispersión de partículas sólidas en una fase grasa, que generalmente es de un 30-35% del peso total del producto. Esta grasa es un compuesto de una gran variedad de triglicéridos los cuales cristalizan a diferentes temperaturas y a diferentes velocidades. Además existen seis diferentes formas en que los cristales pueden ser empaquetados y solo una de estas formas de empaquetamiento da el brillo y el “snap” o crujido del chocolate al romper, que es tan característico de un chocolate.

La manteca de cacao es una mezcla de triglicéridos, existen tres ácidos grasos atados a una cadena de glicerol, casi el 95% de la manteca de cacao está compuesto por estos tres ácidos principales. Casi el 35% es oléico, cerca de 34% es el ácido esteárico y un 25 % es ácido palmítico. El diferente acomodo de estos ácidos grasos es lo que provoca el punto de fusión a la temperatura corporal, tomando en cuenta que el ácido palmítico y el esteárico son ácidos grasos saturados mientras que el ácido oléico es de cadena insaturada.

El polimorfismo es la habilidad de las moléculas para cristalizar en un número diferente de configuraciones de cristales. Regularmente el polimorfismo esta presenta en la mayoría de las grasa ricas en triglicéridos mono insaturados como estearina-oleína-estearina que es altamente polimorfica. Este tipo de triglicérido es encontrado en la manteca de cacao y en equivalentes de manteca de cacao (CBE).

El temperado es el proceso que asegura que la manteca de cacao (también los CBE) cristalice de forma adecuada y en la forma estable. Esta etapa del proceso es de vital importancia por que define las características visuales del chocolate (brillo, color y snap). En un chocolate tenemos una proporción por encima del 30% de manteca de cacao, ésta es muy sensible a los cambios de temperatura, por lo tanto cristaliza en una mezcla de seis diferentes cristales I,II,III,IV,V y VI, de los cuales solo el V le proporciona al chocolate las condiciones de calidad necesarias para su venta, (brillo, color y resistencia térmica) evitando fenómenos físicos como

el Fat Bloom (migración de la grasa a la superficie, dando una apariencia blancuzca) que perjudican mucho la apariencia del chocolate.⁶

La forma I es muy inestable y funde alrededor de los 17°C por lo tanto solo está presente en coberturas para helados. Ésta rápidamente cambia a la forma II, que a su vez se transforma aunque de manera más lenta en la forma III y IV.

Si el chocolate líquido utilizado a temperaturas de 30°C para productos de confitería, es después enfriado aproximadamente a los 13°C por alrededor un cuarto de hora la forma IV será el principal cristal formado (a menos que exista un cristal previamente sembrado). La forma IV es relativamente suave y no produce ningún snap al romperse. Además ésta se transforma transcurrido un cierto período en la forma V (depende del almacenamiento y la temperatura). Esta nueva estructura es más densa que las anteriores por lo que se contrae y algo de la manteca todavía está en estado líquido. Sumado a este efecto existe una liberación de energía debido a la transformación a un estado energético más bajo. Esta combinación de efectos impulsa a la grasa líquida hacia la superficie donde se forman grandes cristales que dan una apariencia blanca conocida como el fat bloom.

Por eso es de importancia la transformación de la grasa de cacao a la forma V, ya que ésta posee todas las características visuales y de textura deseadas en un chocolate.

El proceso de temperado no consiste en solidificar totalmente el chocolate, si no en una siembra de cristales estables (1-3%) que posteriormente servirán como núcleos para que en sus respectivos moldes terminen de solidificar.

Las etapas que involucra el temperado son:

- Fusión completa del chocolate.
- Enfriamiento hasta el punto de cristalización.
- Cristalización.
- Fusión de cristales inestables.

Funcionamiento básico de una temperadora⁶

El chocolate que proviene de la concha es bombeado a presión a una temperatura de 40-45°C hacia la temperadora.

La temperadora maneja variaciones en la temperatura del chocolate para asegurar que solo tengamos semillas de cristales estables V, fundiendo los demás cristales inestables (I-IV). Además un esfuerzo cortante y un mezclado para inducir cristales estables, distribuirlos homogéneamente y homogenizar la temperatura del chocolate.

Industrialmente el temperado se lleva en un proceso continuo pero también existen temperados por batch.

El principio básico de un temperado en continuo consiste en mezclar, cortar y alterar la temperatura de un chocolate que fluye de manera continua a través de la temperadora.

Moldeo y enfriamiento

La etapa de moldeo es la culminación de la producción de chocolate. Es aquí donde se le da la forma a una tableta sólida.

El chocolate que proviene de la temperadora es bombeado a la estación de moldeo con:

-2-4% del chocolate bombeado cristalizado en la forma estable (V).

-Cristales V distribuidos homogéneamente en todo el lote que funcionarán como núcleos de cristalización.

-Un fluido con una viscosidad y temperatura controlada. El chocolate vertido en los moldes tiene características específicas de viscosidad para procurar un buen desempeño.

Funcionamiento

El chocolate es dosificado de manera continua y controlada sobre moldes de policarbonato inyectados. Estos tienen un precalentamiento para procurar no desestabilizar el chocolate atemperado. Ya que si los moldes están muy fríos se puede producir la nucleación de cristales inestables, pero si está demasiado

caliente existe la posibilidad de destruir los cristales estables sembrados durante el temperado.

Una vez dosificado el chocolate sobre los moldes, estos pasan a través de una banda vibratoria cuya función es liberar todas las burbujas de aire que puedan quedarse atrapadas en el chocolate y distribuir homogéneamente el chocolate dentro del molde.

En el enfriamiento, los moldes son introducidos en túneles largos donde una corriente de aire frío circula a contracorriente, a lo largo de estas etapas el chocolate tenderá a solidificar, con el objetivo de someter al chocolate a una cristalización controlada y así evitar que el calor latente de formación de los nuevos cristales sobrecaliente de nuevo el chocolate y lo des-tempere.

Una vez transcurridas las primeras etapas (moldeado y enfriamiento) el chocolate está apto para que mediante bandas y palancas mecánicas se desmolde.

Capítulo 3

Caracterización del cacao y sus derivados

Es de vital importancia conocer la composición y las propiedades fisicoquímicas de las materias primas a utilizar y principalmente el cacao. Como sabemos, el cacao es un cultivo y dependiendo de la región de donde sea originario se tendrán grasas menos saturadas, así como porcentajes mayores o menores de de la relación manteca de cacao/licor de cacao, de humedad y de muchas otras propiedades fisicoquímicas.

Para relacionar el efecto de los emulgentes en el chocolate es necesario identificar variables que también afectan las propiedades de fluencia del chocolate como son el porcentaje de manteca de cacao en el sistema, tamaño de partícula y tiempo de conchado entre otras. En este capítulo nos enfocaremos a conocer las técnicas de caracterización del cacao y sus derivados, para que posteriormente se pueda formular un chocolate (al cual vamos a modificar con emulgentes) con la mayor cantidad de variables controladas.

Existen análisis básicos y ampliamente conocidos en la industria chocolatera, que permiten fijar la mayor cantidad de variables, para que posteriormente se puedan comparar las mezclas de diferentes composición emulgentes/chocolate amargo e incluso analizar las propiedades reológicas de una mezcla comercial con un porcentaje de grasa equivalente al chocolate elaborado para el presente estudio.

Para llevar acabo lo anteriormente mencionado se evaluaron los resultados de pruebas como determinación de porcentaje de manteca de cacao, ácidos grasos saponificables, acidez titulable, punto de fusión y tamaño de partícula del licor de cacao.

3.1 Pruebas para caracterizar el cacao y sus derivados

- Humedad del cacao: Esta prueba se llevó a cabo por medio de una termobalanza, donde se evapora la humedad de manera continua registrando la pérdida de peso, hasta que la muestra se encuentre a peso constante.⁶

- Extracción de la manteca de cacao por lotes: Para conocer el porcentaje de manteca de cacao que poseen los granos o almendras de cacao se realizó una extracción por lotes. Las muestras de cacao previamente molidas y tostadas son transformados en licor de cacao.

Con objeto de acondicionar la muestra para la extracción de la manteca de cacao es necesario realizar una correcta molienda para aumentar la eficiencia en la extracción de los lípidos y liberar la mayor cantidad de grasa del grano. Un aspecto importante en la extracción es también reducir al mínimo la humedad del grano ya que esta evita una correcta extracción lipídica.

Del cacao molido y tostado se toman pequeñas porciones con las cuales se realizan las pruebas de caracterización y extracción de la grasa. La extracción de la grasa se realiza usando como disolvente hexano por cuestiones de afinidad, accesibilidad y costos. Este método hace uso de la solubilidad intrínseca de la sustancia a separar; compuestos no polares son soluble en disolventes no polares. La extracción se realiza en frío para evitar el daño del material lipídico y no propiciar reacciones de oxidación lipídica. En este método el número de lotes incrementa la eficiencia de la extracción.³²

- Extracción por soxhlet: Este es otro procedimiento utilizado para la extracción de manteca de cacao de manera semicontinua con un disolvente orgánico. El disolvente es calentado, se volatiliza y condensa cubriendo la muestra que contiene el licor de cacao, esta queda sumergida en el disolvente. Después, éste es sifoneado al matraz de ebullición para recomenzar el proceso.³²
- Índice de saponificación: Este método efectúa la determinación del valor de saponificación (V.S) de la manteca de cacao. El valor de saponificación es el número de mg de hidróxido de potasio para poder saponificar 1 g de

grasa. Este es inversamente proporcional al peso molecular de los ácidos grasos presentes.³²

- Acidez titulable: Este método describe la determinación del porcentaje de ácidos grasos libres (AGL) de la manteca de cacao, expresado como porcentaje de ácido oléico (también llamado acidez). Los ácidos grasos libres pueden también ser recalculados en grado de acidez.(m.eq de KOH necesarios para neutralizar 100g de manteca de cacao) o en valor de acidez (mg KOH requeridos para neutralizar los ácidos grasos libres en un gramo de manteca de cacao).³²
- Punto de fusión: Un importante método de análisis de grasa es su punto de fusión o dicho de otra forma, su índice de sólidos grasos, lo que significa que las grasas tienen un rango de punto de fusión en el cual se funde. Este intervalo de fusión de las grasa va a depender del tipo y en caso de la manteca de cacao, de su origen.

La forma en que se funde la manteca de cacao es la que le confiere propiedades sensoriales tan apreciadas.

El punto de fusión se puede definir como la temperatura en que la fase sólida cambia a líquida, y es un reflejo de la fuerza de unión entre los ácidos grasos de un cristal. Solo la grasa constituida por muy pocos tipos de triacilgliceridos tiene su punto de fusión bien definido; a medida que aumenta el número de ellos el p.f. se convierte en un intervalo, ya que cada acilglicerido tiene el suyo.³²

Tamaño de partícula de licor de cacao: Como se mencionó anteriormente en los capítulos sobre manufactura del cacao, es muy importante liberar la mayor cantidad posible de grasa mediante la reducción del tamaño de partícula, además entre menor sea el tamaño de partícula en la dispersión de chocolate, tendremos mayor superficie y por ende se necesitara una mayor cantidad de grasa para cubrir toda esa superficie. Estas variaciones en tamaños de partículas conllevan modificaciones en las propiedades de fluencia del chocolate.

Capítulo 4

La relación chocolate-emulsificante

4.1 Los aditivos alimenticios

Un aditivo alimenticio, ya sea natural o sintético, es una sustancia o mezcla de varias sustancias, que se adicionan intencionalmente al alimento durante las etapas de producción, envasado y conservación, para lograr ciertos beneficios. Los aditivos se aplican por muchas razones: para incrementar el valor nutritivo, como las vitaminas, aminoácidos y elementos químicos; para la preservación de los alimentos, como los conservadores, antioxidantes, agentes que reducen la actividad del agua, anti endurecedores y otros; y para mejorar las propiedades sensoriales, como los saborizantes, colores, edulcorantes, espesantes, gelificantes y emulsificantes.²⁷

Los emulsificantes, también llamados emulsivos o emulgentes estabilizan las mezclas de líquidos inmiscibles, evitando la sinéresis o separación de fases. Las emulsiones pueden ser aceite en agua (con la fase continua acuosa y el aceite en dispersión), o bien, de agua en aceite, que contienen las gotas de agua distribuidas en la fase continua del aceite. Ya que actúan en la interfaz de la emulsión, también se les conoce como surfactantes. Estos aditivos son tensoactivos que reducen la tensión superficial y hacen que las dos fases se establezcan al lograr un contacto estrecho.²⁷ Los emulsificantes son agentes anfifílicos constituidos por dos fracciones diferentes: una parte hidrofílica que se solubiliza en el agua, y otra hidrofóbica o lipófila, que tiene afinidad con los lípidos. Su eficiencia está ligada a su solubilidad en cada fase, y para ejercer una mejor acción debe ser más soluble en una fase continua. Ver figura 4.1.

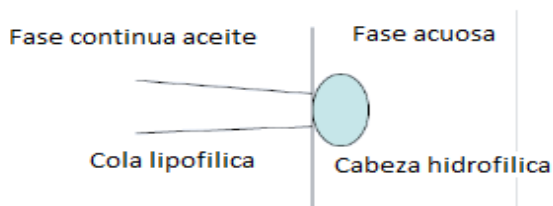


Figura 4.1. Acción de los emulsificantes.³²

El chocolate es una dispersión de partículas sólidas (cacao, azúcar y leche en polvo) en manteca de cacao, grasa vegetal, o en una combinación de manteca de cacao y otra grasa³². Ver figura 4.2.

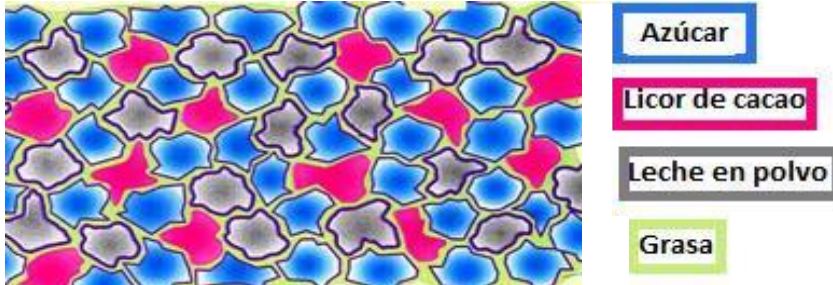


Figura 4.2. Representación gráfica de la dispersión de partículas sólidas en la fase grasa de un chocolate típico.⁶

El papel de un emulgente es el de formar una barrera entre dos sustancias inmiscibles. Juegan un papel importante en la separación del agua en la grasa. En el chocolate no hay casi agua, de modo que el emulgente actúa de algún modo diferente. Aquí tenemos partículas de azúcar, que son hidrofílicas pero lipofóbicas. El mecanismo como actúan los emulgentes en el chocolate es que estos compuestos tienen un cola lipofílica (afín con las grasas), y el otro extremo tiene una cabeza lipofóbica la cual se une con los azúcares.

El chocolate fluye debido a que las partículas sólidas (cacao, azúcar o leche) están cubiertas por grasa y son capaces de moverse deslizándose unas sobre otras. Para el caso del chocolate, los emulsificantes se sitúan en la superficie de las partículas sólidas y forma una capa entre estas y la grasa modificando así las propiedades de superficie.

Existen una gran cantidad de emulsificantes utilizados en esta industria. Algunos tienen cadenas lipofóbicas más grandes que otras (cabezas), mientras que otros poseen cadenas menos resistentes e incluso pueden ser removidos con la adición de un segundo agente. De manera similar existen emulsificantes con diferentes tipos de cadenas lipofílicas (colas) que afectan las propiedades de fluencia de

manera diferente.⁶ En el chocolate los emulsificantes se utilizan para alterar la viscosidad o el umbral de fluencia (yield value), estas son las principales propiedades que se buscan modificar en el chocolate. Actualmente la reducción de los valores en estas propiedades se lleva a cabo con la adición de varios emulgentes, ya que no existe alguno que reduzca estos valores de manera simultánea.

El beneficio de los emulsificantes en el chocolate es modificar y mejorar las propiedades de fluencia del chocolate. Además la adición de emulsificantes tiene efectos económicos bastante grandes ya que sustituyen parcialmente la manteca de cacao entre un 4%-6%, cuyo valor en el mercado es elevado actualmente y con pronósticos a encarecerse aún más en el futuro.

4.2 Tipos de emulsificantes utilizados en la industria

Lecitina⁶

En el mundo del chocolate la llegada de la lecitina fue en 1930 a cargo de German Hansa en Hamburgo, y a quien se le conoce la patente de esta aplicación. La lecitina es rápidamente introducida a la industria chocolatera logrando una masa de chocolate más fluida y manejable; además, los niveles de 38%-40% de grasa total en el chocolate bajaron al orden de 33%-35%. En este caso, las propiedades de flujo garantizadas por ese 4%-5% de manteca de cacao, fueron ajustadas por la adición de 0.3%-0.5% w/w de lecitina de soya, la diferencia de peso fue sustituida simplemente por azúcar lo cual representa un ahorro económico importante.

La lecitina es una sustancia presente en la naturaleza y se obtiene con frecuencia de la soya ya que muchos la han definido como una sustancia beneficiosa para la salud. Ver figura 4.4

Esta sustancia es capaz de unirse al azúcar dejando el otro extremo de la molécula libre en la fase grasa para facilitar el flujo. Sin embargo demasiada lecitina puede ser perjudicial para las propiedades de fluencia. Por ejemplo: la adición de lecitina de soya entre 0.1% y 0.3% w/w reduce la viscosidad más de 10 veces que el equivalente en peso de manteca de cacao, sin embargo cantidades

por encima del 0,5% w/w en peso añadido de lecitina aumentan el umbral de fluencia aunque normalmente la viscosidad sigue disminuyendo.

Otro factor importante es que debido a la parte lipofóbica que posee es capaz de ligar agua del medio ambiente lo que provoca una disminución de la viscosidad del chocolate.

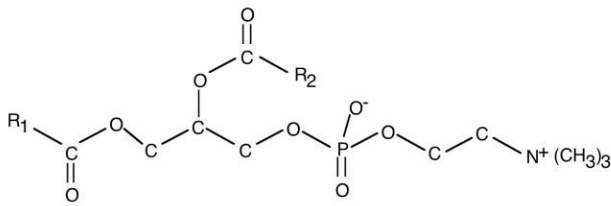


Figura 4.4 Estructura química de la lecitina de soya. ³⁴

Polirricinoleato de poliglicerol ³⁴

En 1972, Unilever patentó el uso del PGPR (Poli Glicerol de Poli Ricinoleato). Esto ayudó aún más al proceso de hacer al chocolate más fluido y manejable, haciendo un trabajo sinérgico con la lecitina de soya logrando masas de chocolate con tan solo 32, y hasta 30% de grasa total y, una vez más la manteca se reemplazó por azúcar, con su respectivo ahorro económico. Ver figura 4.5

También conocido comercialmente como Admul-WOL es un emulgente con una actividad de superficie muy diferente; aunque tiene un efecto relativamente pequeño en la viscosidad plástica, presenta una disminución marcada en el umbral de fluencia, con tan solo un 0,2 w/w en el chocolate este puede tener un umbral de fluencia que tendría altas concentraciones de lecitina.

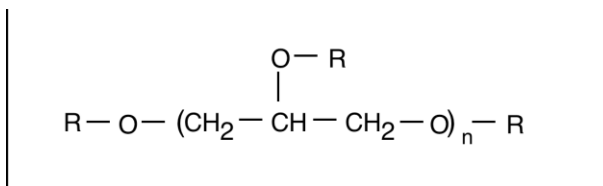


Figura 4.5 Estructura química del PGPR.

Fosfatidos de amonio

En 1963 la empresa Palsgaard AS de Dinamarca en conjunto con la Inglesa Cadbury desarrolló una patente llamada YN o sustituto de lecitina de soya cuyo nombre químico es Fosfátidos de Amonio. Este ingrediente fue desarrollado como respuesta a la demanda de ingredientes ONMG (Organismo No Genéticamente Modificados). Los Fosfátidos de Amonio, también conocidos como YN, Lecitina YN, o Emulsificante YN, fueron empleados entonces en exclusiva por Cadbury como sustituto de la Lecitina de Soya. La patente fue liberada y ahora poco a poco se está dando a conocer en todo el orbe con el nombre comercial de Palsgaard 4448.

Este aditivo tiene las ventajas de la lecitina pero no causa el incremento en el umbral de fluencia por encima del 0.5% de concentración en el chocolate como lo causa normalmente la lecitina de soya, por lo que poco a poco se ha ido introduciendo en esta industria con muy buena aceptación.

Capítulo 5

La reología del chocolate

5.1 Reología

La Reología es definida como la ciencia de la deformación y el flujo de los materiales. El flujo es un caso particular de deformación. La relación entre el esfuerzo y la deformación es una propiedad de cada material. Entonces se puede reconsiderar la Reología como el estudio de las relaciones esfuerzo-deformación. Esta ciencia es aplicada a todo tipo de materiales desde gases hasta sólidos.³⁵

La Reología es usada en la industria alimenticia para caracterizar las propiedades de flujo de los alimentos. Reológicamente las propiedades de flujo es descrita por dos componentes, limite viscoso y limite elástico. En la actualidad la Reología proporciona mediciones que permiten la caracterización de la estructura y de las propiedades de fluencia de los materiales. En la Industria de los alimentos, particularmente importante es la viscosidad plástica y el valor del esfuerzo umbral.

El área típica de estudio de la Reología está delimitada por los sólidos ideales y en el otro extremo tendremos a los fluidos newtonianos. La característica principal de los sólidos es la elasticidad, es decir, la capacidad de sufrir deformaciones, almacenando energía y una vez que es retirada la fuerza externa que ha producido la deformación, el sólido es capaz de devolver la energía y recuperar sus dimensiones originales. Por contraparte, un líquido sufrirá una deformación permanente, fluirá bajo la influencia de una fuerza externa, presentando un comportamiento viscoso, es decir, se perderá energía en forma de calor por fricción interna molecular. Los materiales reales se comportan entre estos dos extremos y son denominados materiales viscoelásticos, es decir, tendrán una componente elástica y una componente viscosa, al describir su deformación bajo la presencia de una fuerza externa.³⁶

Existen dos tipos básicos de flujo con movimiento relativo de partículas adyacentes, son llamados flujo extensional y flujo cortante. En flujo extensional,

elementos adyacentes fluyen hacia o alejándose uno de otro. En flujo cortante los elementos adyacentes se deslizan sobre o por debajo uno de otro. Ver figura 5.1

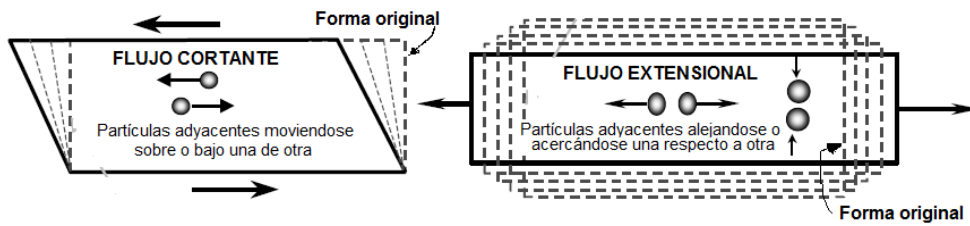


Figura 5.1 Movimiento de partículas en flujos cortante y extensional.³⁶

Como se ha mencionado, el flujo cortante es el movimiento continuo de partículas de líquido que se deslizan unas sobre otras. Alternativamente el flujo cortante puede ser visualizado como el movimiento de láminas hipotéticas que se deslizan unas sobre otras. En el caso del flujo cortante simple, la velocidad de cada capa se incrementa linealmente con respecto a su vecina inferior, de tal manera que capas al doble de distancia de una superficie estacionaria colocada en la parte inferior, se mueven al doble de velocidad. El gradiente de velocidad en la dirección de ángulos rectos al flujo, se denomina “rapidez de cortante” (algunas veces denominado el “gradiente de velocidades”, o rapidez de deformación”), y la fuerza por unidad de área originando o producida por el flujo es llamada esfuerzo cortante. En este ejemplo sencillo, la rapidez de cortante es V/h y se describe por el símbolo $\dot{\gamma}$. Ver figura 5.2

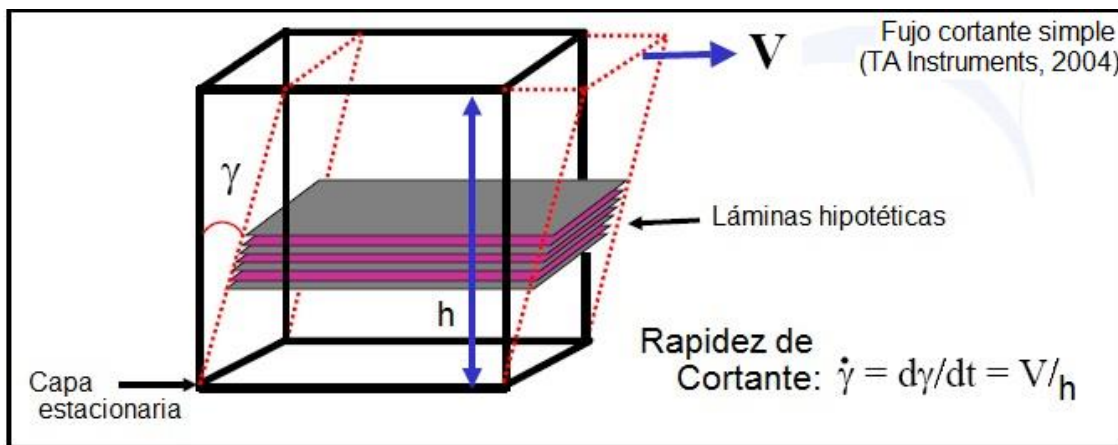
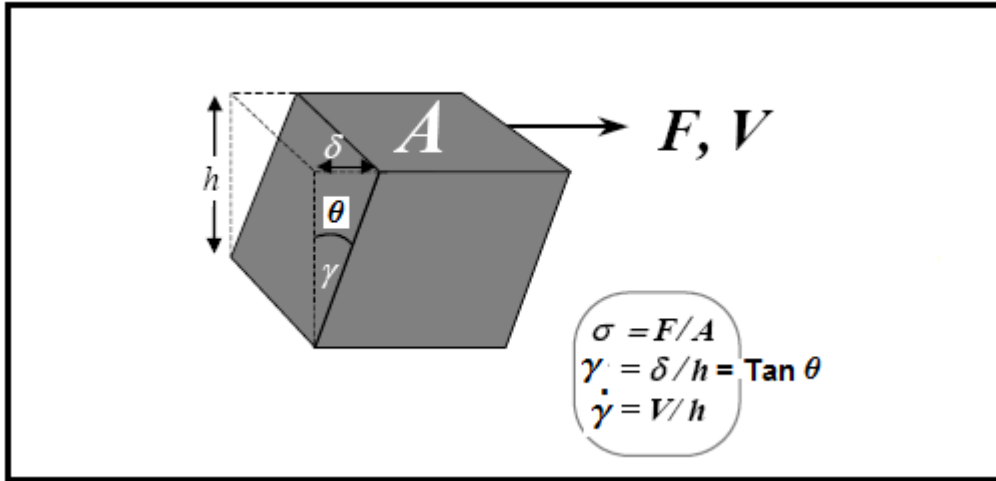


Figura 5.2 Modelo de rapidez cortante y esfuerzo cortante.³⁶

Figura 5.3. Diagrama de definición en flujo cortante.³⁶

Cantidad	Símbolo	Unidades
Cortante (Deformación Cortante)	γ (gamma)	---
Rapidez de Cortante	$\dot{\gamma}$ (gamma punto)	s^{-1}
Esfuerzo Cortante	σ (sigma)	Pa
Viscosidad Cortante	η (eta)	Pa.s

Figura 5.4 Cantidades reológicas comúnmente empleadas.³⁶

Fluidos newtonianos

Los fluidos newtonianos son aquellos que tienen una viscosidad constante dependiente de la temperatura pero independiente de la velocidad de. Se puede decir que este tipo de fluidos tienen una proporcionalidad directa entre el esfuerzo de corte y la rapidez de corte en un flujo laminar.³⁴ Ver figura 5.5

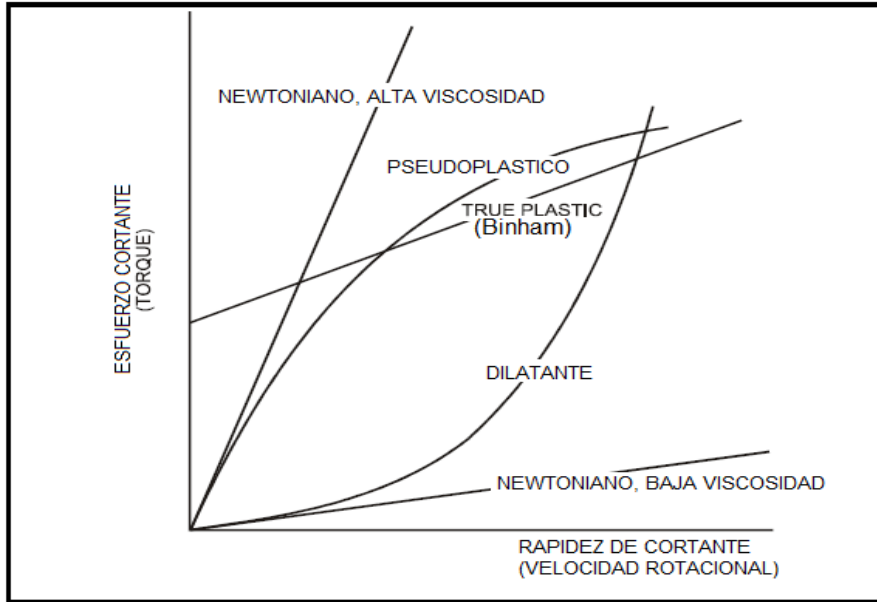


Figura 5.5 Comportamiento de Fluidos Newtonianos y No-Newtonianos.³⁵

$$\sigma = \eta \cdot \frac{dv}{dy} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Ec.1.0}$$

La constante de proporcionalidad es por lo tanto igual a la viscosidad de una material. Por lo tanto un fluido newtoniano puede ser definido por un único valor de viscosidad a una temperatura específica.

El esfuerzo cortante es definido como:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad [Pa] \quad \text{Ec.1.1}$$

$$F = \text{Fuerza}, NA = \text{Área}, m^2$$

La velocidad de corte es definida como:

$$\dot{\gamma} = \frac{dy}{dt} = \frac{dv}{dy} \left[\frac{1}{s} \right] \quad \text{Ec.1.2}$$

La viscosidad de un fluido es definida como:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad \left[\frac{Pa}{s} \right] \quad \text{Ec.1.3}$$

Fluidos nonewtonianos

Los materiales que no pueden ser definidos con un único valor de viscosidad a una temperatura específica son los fluidos no newtonianos.

La viscosidad de estos materiales debe especificarse junto con valores de temperatura y de rapidez de corte. Sí la rapidez de corte cambia también lo hará la viscosidad.

Generalmente bajas temperatura y altas concentraciones inducen al comportamiento no newtoniano.

Los fluidos no newtonianos que son independientes del tiempo son definidos como: ³⁵

- Fluidos pseudoplásticos son adelgazantes, fluyen más fácilmente al aumentar la velocidad de deformación.
- El fluido se denomina dilatante si la resistencia a fluir aumenta con un aumento de la velocidad de corte.
- Fluidos viscoplásticos estas sustancias presentan un comportamiento sólido mientras el esfuerzo de corte no supere un valor de fluencia σ_0 , una vez superado este valor pueden adoptar un comportamiento newtoniano (Plástico de Bingham) o que sigue la ley de la potencia (Herschel- Bulkley).

Los materiales viscoplásticos cuando son sometidos a una deformación, una porción de la energía es almacenada, mientras que el resto se pierde en forma de calor por fricción a nivel molecular durante el flujo.

Una propiedad ampliamente medida en los fluidos viscoplásticos es el umbral de fluencia. En un fluido viscoplástico es necesario aplicar una cierta cantidad de fuerza antes que empiece a moverse. Si la fuerza es menor que la fuerza correspondiente al umbral de fluencia, el fluido almacenará la energía mostrando propiedades elásticas como si fuera un sólido. Pero una vez que este umbral es superado el fluido presentará comportamiento viscoso. ³⁷

Viscoelasticidad lineal y pruebas oscilatorias de pequeña amplitud

Una manera de caracterizar la viscoelasticidad de los fluidos alimenticios es mediante los ensayos reológicos dinámicos donde se aplica de forma oscilatoria una pequeña deformación o velocidad de deformación sobre un fluido y la amplitud de la respuesta del esfuerzo cortante y del ángulo de fase entre el esfuerzo cortante y la deformación se mide. El tipo más sencillo de comportamiento viscoelástico es la viscoelasticidad lineal, donde las propiedades

medidas son independientes de la magnitud de la variable alimentada, o controlada. Esta conducta se observa cuando la deformación es tan pequeña que la perturbación de la estructura del material es despreciable. Adicionalmente, este ensayo corresponderá al estado de viscoelasticidad lineal sí el esfuerzo es linealmente proporcional a la deformación aplicada y si la respuesta del esfuerzo es en forma de una onda sinusoidal.

Las mediciones oscilatorias de pequeña amplitud en flujo cortante (small amplitude oscillatory shear, SAOS, measurements) son comúnmente usadas para estudiar la viscoelasticidad lineal de alimentos. Las mediciones de las propiedades mecánicas del material se efectúan mientras la muestra es sujeta a una deformación (o esfuerzo), aplicada sinusoidalmente. La principal característica de la prueba SAOS es que, debido a que se usa una pequeña deformación (y esfuerzo), la prueba puede ser considerada como objetiva y no destructiva, adecuada para examinar la estructura del material y el desarrollo de la estructura durante diferentes procesos.

El método SAOS permite la determinación de los módulos cortantes, (i) módulo de almacenamiento (o módulo elástico) y módulo de pérdida (o módulo viscoso) en función de la frecuencia de prueba (ω) en la región viscoelástica lineal (RVL) del material, es decir, que la respuesta del esfuerzo es proporcional a la amplitud de la deformación aplicada, o viceversa.

En este tipo de pruebas una fuerza o deformación oscilatoria sinusoidal es aplicada al material con una frecuencia ω , y la diferencia de fase entre el esfuerzo oscilatorio y la deformación es medido, así como la amplitud e inmediatamente las propiedades materiales $G'(\omega)$, $G''(\omega)$, δ y $\tan\delta$ son determinadas.

En los experimentos SAOS, el material es sujeto a una deformación cortante sinusoidal de amplitud constante γ_0 y frecuencia ω de tal manera que la deformación cortante varía con el tiempo:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{Ec.1.4}$$

Cuando la amplitud de la deformación es suficientemente pequeña, la respuesta del esfuerzo también será sinusoidal:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad \text{Ec.1.5}$$

Donde δ es el ángulo de desfase y σ_0 es la amplitud del esfuerzo.

Usando la identidad trigonométrica:

$\text{sen}(A + B) = \text{sen}(A) \cos(B) + \cos(A) \text{sen}(B)$, la ecuación para el esfuerzo puede ser expresada en:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \{ \text{sen}(\omega t) \cos(\delta) + \cos(\omega t) \text{sen}(\delta) \} \quad \text{Ec.1.6}$$

El esfuerzo puede ser resuelto en dos componentes, una con $\sigma_0 \cos \delta$ que está en fase con la deformación y otro $\sigma_0 \text{sen}(\delta)$ el cual está desfasado $\pi/2$ con la deformación.

Por lo tanto es posible definir dos módulos G' que está en fase con la deformación y G'' , $\pi/2$ desfasado con la deformación. Desde la ecuación dada:

$$G'(\omega) = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \cos(\delta) \quad \text{Ec.1.7}$$

$$G''(\omega) = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \text{sen}(\delta) \quad \text{Ec.1.8}$$

Multiplicando el lado derecho de la Ec. 1.6 por (γ_0/γ) . La ecuación del esfuerzo puede ser escrita como:

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \text{sen}(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \quad \text{Ec.1.9}$$

$G'(\omega)$, llamado módulo de almacenamiento, expresa la magnitud de la energía almacenada en el material, recobable por ciclo de deformación; $G''(\omega)$, llamado módulo de viscosidad o módulo de pérdida, es una medida de la energía perdida por ciclo debido a la viscosidad.

El ángulo de fase δ es dado por:

$$\tan \delta(\omega) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad \text{Ec.2.0}$$

La relación (σ_o / γ_o) en Ecs. 1.7 y 1.8 es la magnitud del módulo complejo (G^*) y está relacionado a los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') por la expresión:

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Otra forma de presentar los resultados de los experimentos oscilatorios es mediante la viscosidad compleja (η^*), la cual está relacionada con sus componentes viscosidad dinámica (η') y el desfaseamiento de la componente de la viscosidad compleja (η'').

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} \quad \text{Ec.2.2}$$

$$\eta' = \frac{G'}{\omega} \text{ y } \eta'' = \frac{G''}{\omega} \quad \text{Ec.2.3}$$

$\tan \delta = G'' / G'$ es una medida de la pérdida de energía a través del flujo y la energía almacenada. Cualitativamente se puede decir que G' es una medida de la cantidad de fuerza necesaria para obtener del material una dada deformación que cuanto mayor es el valor de G' más duro es el material y mayor es la energía necesaria para deformarlo.

Si luego la fuerza responsable por la deformación es removida el material recupera parcialmente su configuración original, lo cual significa que el material es elástico y que poca es la energía que se pierde debido a la fluencia del mismo. En este caso el valor de $\tan \delta$ es pequeño. Por otro lado aquellos materiales con valores grandes de $\tan \delta$ muestran una considerable pérdida de energía por fluencia conservando la geometría del estado deformado. Ver Figura 5.6

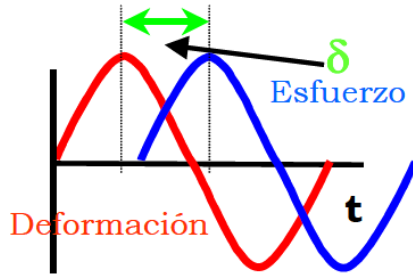


Figura 5.6 Ejemplificación de las pruebas oscilatorias de pequeña amplitud en flujo cortante (SAOS).³⁷

Por lo que se pueden establecer estos criterios:³⁷

- Si es un material elástico el esfuerzo y la deformación están en fase y $\delta \approx 0^\circ$.
- Si el material es viscoso entonces el esfuerzo y la deformación están en desfase y $\delta \approx 90^\circ$.
- Si es un material viscoelástico δ tendrá valores entre 0 y 90° .

Este tipo de ensayo permite determinar la proporción entre el componente elástico y viscoso de un material y cuantificar en qué medida se comporta como sólido o como líquido.

5.2 Reología del chocolate

El chocolate es una dispersión de partículas de azúcar, cacao y sólidos de leche en una fase grasa continua (manteca de cacao).

Las propiedades de fluencia del chocolate son muy importantes tanto para procesos de manufactura como los correspondientes a factores organolépticos del producto final.

Las propiedades reológicas, frecuentemente medidas y comercialmente empleadas para la caracterización del chocolate, pueden ser expresadas en dos valores:³⁸

-Umbral de fluencia: es la fuerza requerida para que el chocolate empiece a fluir.

-Viscosidad: Puede ser vista como la fuerza necesaria para mantener constante el flujo de chocolate.

Las unidades de la viscosidad son Pascales.segundos (Pas) y la unidad del umbral de fluencia son Pascales (Pa).

El promedio de valores utilizado para tabletas sólidas de chocolate son:

-Viscosidad:1-20 Pas.

-Umbral de fluencia: 10-200 Pa.

El promedio de valores para coberturas requieren valores más bajos:

-Viscosidad: 0.5-2.5 Pa.s.

- Umbral de fluencia: 0-20Pa.

La viscosidad y el umbral de fluencia en el chocolate son dependientes de la temperatura, contenido de grasa, la cantidad de emulgentes (p.ej. lecitina), humedad, distribución del tamaño de partícula y tiempo de conchado: ¹⁰⁸

- Contenido de grasa: Un aumento en la fase dispersante (grasa) disminuye la fricción entre las partículas y con esto también la viscosidad y el umbral de fluencia.
- Aditivos: Estas sustancias como la lecitina y el PGPR tienen efectos similares a la adición de 1-3% de manteca de cacao; sin embargo cantidades altas o por encima de cierto límite, provocan efectos negativos en la reología del chocolate. El tipo y cantidad de emulsificante tienen efectos directos sobre el comportamiento reológico.
- Humedad: La adición de una pequeña cantidad es suficiente para que la viscosidad y el umbral de fluencia se incrementen considerablemente.
- Tamaño de partícula: El tamaño de partícula tiene una gran influencia sobre las propiedades reológicas. Partículas de gran tamaño poseen un valor bajo de umbral de fluencia y aunque en menor grado de viscosidad.
- Temperatura: Un aumento en la temperatura puede ocasionar un incremento en el umbral de fluencia pero un descenso en la viscosidad.
- Tiempo de conchado: El tiempo de conchado tiene efectos considerables sobre la disminución del umbral de fluencia, principalmente sobre las primeras horas de conchado.
- Las grasas (manteca de cacao y grasa butírica) son unas de las materias primas más costosas en la producción de chocolate, actualmente todavía es necesario adicionar una cierta cantidad para dotar al chocolate de ciertas

propiedades reológicas y sensoriales. Los fabricantes tratan de mantener la cantidad de grasa tan baja como sea posible por razones de costos.

La viscosidad es, frecuentemente, un factor importante para la selección técnica de un chocolate.

Debido a la composición misma del chocolate, la determinación de la viscosidad es compleja ya que el chocolate es un fluido newtoniano. En el chocolate la viscosidad de la muestra dependerá directamente de la rapidez de deformación.

Ver tabla 5.8

Tabla 5.8 Viscosidad de un chocolate con leche al 30% de grasa, a 40°C (fluido newtoniano).³⁴

Rapidez de deformación	100 rpm	50 rpm	25 rpm	10 rpm	5 rpm	2 rpm
Viscosidad cortante	6000 Cp	6400 Cp	7000 Cp	8000 CP	12000 Cp	40000 Cp

Mientras que la determinación de la viscosidad para otros tipos de alimentos con un comportamiento newtoniano se vuelve más sencilla. Ver tabla 5.9

Tabla 5.9 Viscosidad de le leche a 25°C (fluido newtoniano).³⁴

Rapidez de deformación	100rpm	50rpm	10rpm	5rpm	2rpm
Viscosidad	120Cp	120Cp	120Cp	120Cp	120Cp

En la industria chocolatera, históricamente la medición de las propiedades de fluencia se ha llevado con mucha sencillez debido a que únicamente realizan mediciones a una sola velocidad de corte o en donde se escoge un husillo con la geometría adecuada, se fija una temperatura de 40° (para asegurar un chocolate totalmente fundido) y se elabora la medición a una sola velocidad en un viscosímetro. Lo cual, para un fluido no newtoniano, son resultados sólo indicativos sin profundizar en sus características. Teniendo en cuenta que existe una relación manufactura-propiedades de fluencia, es necesario hacer más mediciones a diferentes valores de rapidez de deformación para conocer el comportamiento del chocolate durante la línea de procesamiento.

En el proceso

Hay que tener en cuenta que las condiciones de operación en cuanto a velocidades de deformación dependerá del tipo de producto a fabricar, es por ello que, por ejemplo, para la fabricación de tabletas sólidas se necesitarán velocidades bajas (0.1-5[1/s]) mientras que para operaciones de centros con coberturas de chocolate las velocidades de deformación a utilizar son altas (>25-30 [1/S]).³³

Simple instrumentos y mediciones no aportan la suficiente información para conocer el comportamiento del chocolate a las condiciones antes mencionadas, ya que regularmente se hace una sola medición a un solo valor de rapidez de deformación, por ejemplo, las condiciones de bombeo de un equipo a otro. Sin embargo, estas condiciones se quedarían muy cortas en cuanto al desempeño del chocolate en el moldeado o en las recibidoras.

Es la viscosidad, en efecto, la que determina finalmente las características de procesamiento del chocolate, tales como grosor o espesor de un baño o pared de una figura de molde y el transporte del chocolate durante la estaciones finales del procesamiento (temperado, dosificado y trampado). Es necesario conocer y controlar las propiedades de fluencia del chocolate, ya que se necesita bombearlo (conocer la potencia) a través de varias subestaciones finales de procesamiento, además en las etapas terminales se necesitará dosificar para elaborar piezas de producto terminado con características exactas de peso.

Basta mencionar aquí, que el grado de fluidez (viscosidad), está fundamentalmente determinado por el contenido total de grasa (manteca de cacao u otras grasas añadidas).

Un chocolate con bajo contenido de grasa, es viscoso y puede utilizarse para dosificar moldes. Un chocolate por el contrario, con alto contenido de grasas, puede ser extremadamente fluido y puede emplearse para bañar o cubrir productos.

Trampado o cobertura con chocolate

Es muy importante el conocimiento de las propiedades viscoelásticas en el chocolate ya que es un producto utilizado en una amplia gama de productos del sector alimenticio. Primeramente como cobertura de una infinita variedad de centros (galleta, caramelo, frutos, etc) y para esta amplia gama de productos es de vital importancia que la viscosidad sea la correcta (en especial el umbral de fluencia). A este proceso de cubrir centros se le conoce como trampado con chocolate.

Este tipo de procesamientos conlleva un manejo de diferentes velocidades de procesamiento en el chocolate y es por lo tanto una combinación de diferentes comportamientos en el flujo.

La importancia de las propiedades de flujo del chocolate en esta etapa de proceso puede ser apreciada en el siguiente ejemplo: Un chocolate con leche con un contenido de grasa 34.8 % el primero y el segundo de 29.8% son utilizados para recubrir unas barras de granola exactamente con las mismas condiciones de velocidad de cobertura, cortina de chocolate, soplado y enfriamiento.

A estos dos chocolates se les mide su viscosidad a una sola velocidad, a las condiciones de procesamiento y finalmente se mide la cantidad de chocolate existente en la cortina de chocolate creada en la barra. Ver tabla 6.0

Tabla 6.0 Valores de Viscosidad de Chocolates con 29.8% y 34.8% de grasa. ³³

Chocolate	% grasa	μ una velocidad 7.0[1/s]	μ Recubrimiento 25.0[1/s]	Cobertura Chocolate
A	29.8	9800mPas	10200mPas	15.6g
B	34.8	10000mPas	5500mPas	11.9g

Esto demuestra que las mediciones de viscosidad a una sola velocidad no proporcionan la cantidad de información necesaria para controlar la cobertura de chocolate en este tipo de productos.

Durante el paso de los centros por la recubridora, inicialmente la velocidad cortante es mediana pero una vez que sale de la cortina de chocolate y entra al túnel de enfriamiento, la velocidad de corte en el chocolate se incrementa notablemente debido al efecto de la corriente de aire de enfriamiento. Este aumento de velocidad de corte disminuye la viscosidad y asegura una capa delgada y homogénea en el centro a cubrir.

Si la viscosidad llega a ser equivocada podría tener consecuencias muy serias en el procesamiento del chocolate, sobre todo en las etapas finales de producción ⁶:

- Valores altos: Si el chocolate utilizado para trampar (bañar) centros tienen estos valores de viscosidad no será posible realizar el bañado ya que el chocolate no tenderá a fluir o si fluye la capa de chocolate será demasiado gruesa y por ende demasiado costosa
- Valores bajos: Si el chocolate para trampar tiene estos valores de viscosidad, fluirá demasiado rápido y la capa de cobertura de chocolate será demasiado delgada, frágil y provocará desperdicio por las llamadas “pies” de chocolates.

Elaboración de chocolates macizos

El moldeado es el método más simple para la elaboración de chocolates y es usado para fabricar tabletas. En el dosificado de chocolates para el moldeado, la vibración de los moldes tiene un efecto crucial en el producto final. El chocolate es depositado relativamente rápido mientras que la vibración provoca que el chocolate se mueva relativamente lento y se esparza por toda la superficie del molde. Cuando se está elaborando un chocolate macizo se necesita conseguir un movimiento lento del chocolate en el molde, esto se logra con un preciso valor de rapidez de corte.

Para conocer el desempeño del chocolate en el molde es necesario realizar un conjunto de mediciones para conocer las velocidades críticas a las cuales el chocolate se distribuye perfectamente en el molde.

Para esta gama de chocolates es necesario tener una viscosidad alta, debido a que será depositado en moldes, pero se necesita una viscosidad mínima de

fluencia (yield value) baja que permitan la liberación de las burbujas de aire atrapada durante el dosificado.⁶

En el siguiente ejemplo se tienen dos chocolates idénticos pero con las siguientes contenidos grasos. El chocolate A con 29.8% y el chocolate B con un 34.8% de contenido graso respectivamente.

Aunque la medición de viscosidad 7.0 1/s dio como resultado viscosidades de corte parecidas. Las velocidades de cortes que se manejan en la producción tabletas 0.54 1/s, presentan viscosidades muy diferentes lo que repercute en el producto y el desempeño del chocolate modelado. Ver tabla 6.1

Tabla 6.1 Valores de Viscosidad de Chocolates con 29.8% y 34.8% de grasa.⁶

Chocolate	% grasa	μ a un Moldeo 0.54 [1/s]	μ a Single Speed 7.0[1/s]
A	29.8	64000mPas	9800mPas
B	34.8	132000mPas	10000mPas

Factores organolépticos⁶

Otro importante factor de la viscosidad es el cómo se comporta un chocolate al derretirse en la boca. Cuando se consume chocolate, la temperatura de la boca (37°) es lo suficiente para fundirlo (33°C) especialmente si se tienen en cuenta la fuerza y el mezclado constante producido por la lengua y los dientes (esfuerzo cortante).

La viscosidad además de determinar cómo fluye el chocolate en la boca es también un factor muy importante en el sabor. La boca posee tres receptores de sabor ubicados en lugares diferentes, por ello, el tiempo en que tarda el chocolate en alcanzar dichos receptores será un factor muy importante en la percepción del sabor. Lo que significa que chocolates con la misma proporción de ingredientes pero con diferentes viscosidades tendrán diferentes sabores.

Un chocolate mientras más contenido de grasa tenga, más fácilmente se derretirá, por ende, producirá efectos más placenteros. Sin embargo, es importante mencionar que la manteca de cacao adicionada al chocolate para mejorar las propiedades de fluencia es un producto con un alto valor en el mercado, por lo que actualmente se busca la manera de controlar estas propiedades sin aumentar el costo de producción.

Capítulo 6

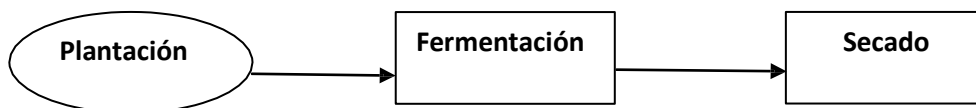
Desarrollo experimental

6.1 Elaboración del licor de cacao

Dado que el cacao disponible en la Ciudad de México, y en muchas comunidades del interior del país es un producto manejado por comerciantes al menudeo, quienes a su vez lo reciben de distribuidores intermediarios, nunca se tiene la certeza de la procedencia del grano, de manera que un primer fue poder trazar la ruta del origen del cacao. Es decir desde el campo hasta el laboratorio. Se logró contactar a un productor de cacaos trinitarios de la zona del Soconusco en Chiapas (zona reconocida por su excelente calidad de cacao).

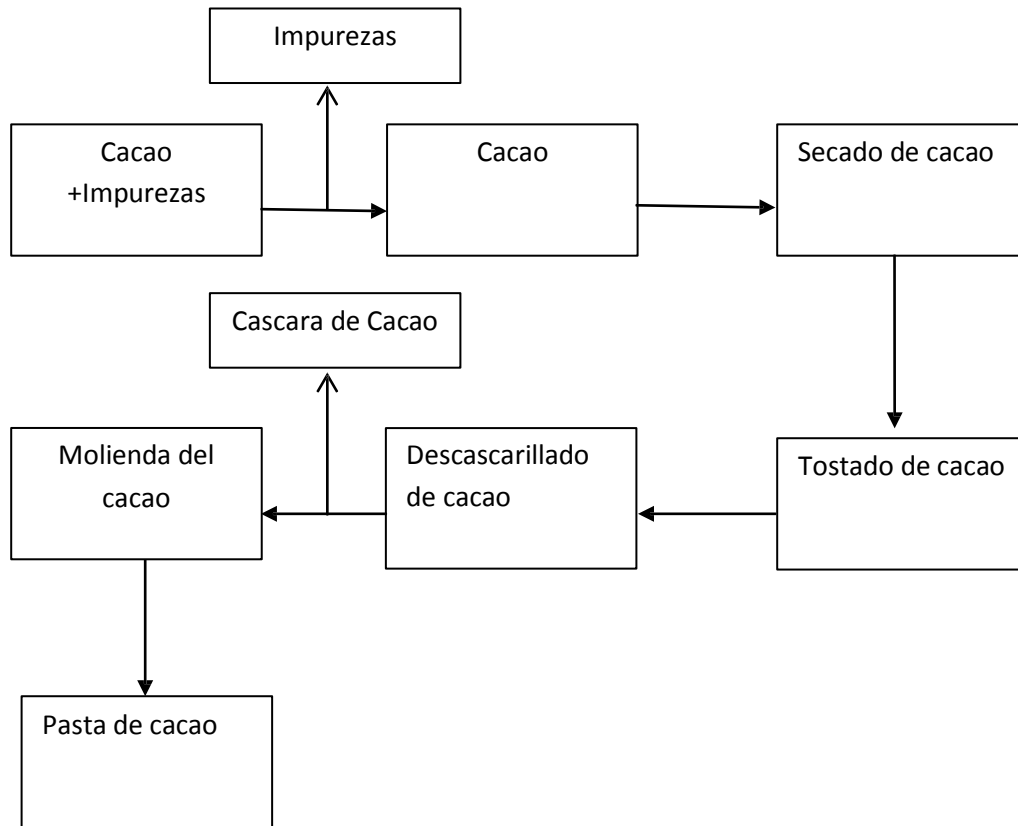
Se adquirió un lote de 3 kg de cacao con las siguientes características en el cultivo:

- Cacao trinitario.
- Cacaos del municipio de Cacahoatán Chiapas que está a 480 metros de altitud.
- Cacao fermentado por 4 días en cajones de fermentación.
- Cacao secado directamente al sol por dos días.



Este tipo de procedimientos asegura que el cacao que se va a trabajar (Trinitario) cumple con todos los requerimiento de calidad por parte del agricultor, que son ajenos al productor de chocolate pero que son de vital importancia para las características físicas y sensoriales de un chocolate de calidad.

Se procedió a elaborar una pasta de cacao de calidad que cumpla con las características físico –sensoriales para la fabricación de un chocolate amargo. Para la obtención de la pasta de cacao fue necesario realizar una serie consecutiva de procesos que a continuación se describe:



Cacao + Impurezas

A la llegada del cacao fue necesario limpiar las almendras para eliminar polvo, piedras y otros materiales extraños que puedan contaminar el producto, logrando al mismo tiempo proteger la maquinaria.

Normalmente para limpiar el cacao se utiliza maquinaria que aprovecha el tamaño y la densidad de las partículas, pero en ausencia de maquinaria se procedió de la siguiente manera:

- Separación de partículas más pequeñas que el tamaño de la almendra de cacao mediante un tamizado de 0.5 cm de apertura, para poder separar materiales e impurezas más pequeñas que la almendra de cacao.
- Separación de partículas de igual o mayor tamaño que la almendra del cacao, se procede mediante la selección manual.

***Secado Previo**

Un cacao correctamente secado debe poseer una humedad de 6-8 % .Debido a que el cacao procede de una zona muy húmeda (Chiapas) se supone mediante características visuales como el color de los cotiledones y el desprendimiento de la cáscara que el cacao posé arriba del 10% de humedad, es por eso que se procede a un secado previo.

Metodología:

Material	
Bandeja de aluminio	Horno Felisa 0-250°C Modelo FE-293 ^a Frecuencia 60 Hz 120 V
3 kg de cacao	

Procedimiento:

- Se pesan 3kg de cacao fermentado.
- Se depositan sobre una bandeja de aluminio.
- Se enciende el horno a 60°C y se deja calentar el mismo durante 5 min.
- Se introduce la bandeja con cacao y cada 5 minutos se mezcla el cacao para procurar un secado homogéneo. Esta operación se repitió en un lapso no mayor a 30 minutos.

*nota: este porcentaje de humedad no significa que sea la cantidad total de humedad del cacao. Para determinar el contenido total de humedad del cacao, el retiro final de humedad se utilizó una termobalanza.

Tostado

Es necesaria la operación de tostado para la reducción de humedad, liberación de las cubiertas de la almendra y el desarrollo del sabor a chocolate. Para ello normalmente se calientan las semillas de 110 a 220°C dependiendo de la variedad de cacao. Para efectuar esta operación, se procedió de la siguiente manera.

Metodología:

Material
Recipiente de aluminio
Termopar
Parilla
2.85 kg de Cacao

Procedimiento:

- Se calentó el recipiente hasta los 115 °C.
- Se verificó esta temperatura mediante un termopar el cual es introducido y fijado al recipiente.
- Una vez alcanzada esta temperatura se prosiguió a introducir el cacao y a realizar el tostado.
- Se mantuvo el recipiente con agitación constante de manera manual vigilando siempre la temperatura de 115°C.
- Al cabo de 40 min el cacao estaba tostado.

Descascarillado.

La presencia de la cáscara en el chocolate obtenido es indeseable ya que modificaría el perfil sensorial, provocaría un excesivo desgaste en las máquinas de trituración y afectaría las propiedades reológicas de las muestras finales ya que añadiría más partículas sólidas a la dispersión de cacao/manteca de cacao. Las máquinas utilizadas en esta etapa del chocolate utilizan la agitación, trituración y corrientes de aire para separar la cáscara de los cotiledones aprovechando densidades tanto del haba como de la cáscara.

Conociendo los principios de separación se procede a emular un sistema que evita descascarar una por una las habas de cacao.

Metodología:

Material
Molino de nixtamal
Bandeja
Ventilador 120 v
2.45 kg de cacao tostado

Procedimiento:

- Utilizar el cacao recién tostado, ya que se desprende con mayor facilidad la cáscara del cotiledón.
- Utilizar el molino de nixtamal, aprovechando únicamente el rodillo sin fin del molino para triturar la cáscara y el haba, procurando que las partículas resultantes sean todavía de un tamaño considerable (más de 1cm).
- Depositar la mezcla de cascarilla y cacao sobre una bandeja.
- Utilizar un ventilador y direccionar la corriente de aire sobre la bandeja para separar mediante diferencia de densidades la cáscara y el cacao tostado.

Molienda del grano de cacao

Existen una infinidad de molinos para reducir el tamaño de partícula del cacao y liberar la manteca de cacao, desde los más antiguos (como los de placas o nixtamal) hasta las refinadoras de 5 cilindros especializadas para chocolate.

Metodología:

Material
Refinador de 3 cilindros
2.45 kg de cacao tostado sin cáscara
Una bolsa receptora

Procedimiento:

- Se parte de nibs o cotiledones de cacao tostados y descascarillados con dimensiones menores a 2 cm.
- Abrir la corriente de agua que evitará el calentamiento, desgaste y amarre de los cilindros del refinador.
- Ajustar la abertura de los rodillos de tal manera que exista un reducción inicial del tamaño de partícula, pero recordando que posteriormente existe un refinamiento.
- Colocar una bolsa de recolección de la pasta de cacao a la salida del molino.
- Encender el sistema hidráulico, el motor y proceder a juntar los rodillos e iniciar la molienda.

-Una vez que se haya molido todo el cacao, apagar el motor, el sistema hidráulico y cerrar la corriente de enfriamiento.

-Retirar la pasta de cacao.

Resultados

Secado previo		
Tiempo	30	Min
Temperatura	60	°C
Cacao fermentado	3	kg
Cacao seco	2.85	kg
Humedad retirado	5	%

Tostado		
Temperatura	115	°C
Tiempo de tostado	40	min
Cacao fermentado	2.85	kg
Cacao tostado	2.7	kg

Se pudo comprobar mediante el color de cotiledón, el olor despedido y la fragilidad de la cáscara que el cacao estaba tostado y listo para la trituration.

Descascarillado		
Cacao tostado	2.85	kg
Cacao t. sin Cáscara	2.45	kg
Cáscara	13.75	% w

Al final de esta etapa se tuvo un cacao tostado y separado de la cubierta exterior capaz de molerse para producirse el licor o pasta de cacao.

Molienda	
Licor o pasta de cacao	2.35 g
Pérdidas por molturación	4.10% W

Al finalizar la molienda del cacao, se observa que se liberó parte de la grasa del interior de los granos (provocando una dispersión) y también se redujo el tamaño de partículas.

6.2 Caracterización del cacao y sus derivados

Se llevaron a cabo pruebas de caracterización como: determinación de porcentaje de manteca de cacao, ácidos grasos saponificables, acidez titulable, punto de fusión y tamaño de partícula del licor de cacao.

Humedad del cacao

Metodología:

Material	
Termobalanza	Muestra

Procedimiento:

- Pesar 5 g de muestra y colocarla en la charola de aluminio de la termobalanza.
- En la termobalanza previamente prendida, colocar la muestra para que ésta pierda la humedad.
- La termobalanza, marcará automáticamente la humedad de la muestra.

*Extracción de la manteca de cacao por lotes

Metodología:

Material			
Balanza digital	Embudo de vidrio	Agitador magnético	Parrilla de agitación
2 matraces Erlenmeyer	Papel filtro	Espátula	Hexano

Procedimiento:

- Pesar 5 g de muestra de cacao y colocarla en un matraz Erlenmeyer.
- Adicionar 40 mL de hexano. Agitar (con agitador magnético y en parrilla).
- Mantener constante la agitación durante toda la extracción (40 min).
- Dejar sedimentar los sólidos para después filtrarlo.
- Evaporar el disolvente para obtener la grasa pura.

*Se elaboraron 2 extracciones con la misma muestra para asegurar una mayor eficiencia del proceso.

Extracción por Soxhlet

Metodología:

Material			
Equipo Soxhlet	Matraz de bola 200mL	Agitador magnético	Parrilla de agitación
Refrigerante	Cartucho de celulosa	Rota vapor	Hexano

Procedimiento:

- Pesar 5 g de muestra (licor de cacao) en un cartucho de celulosa y ponerlo en el extractor.
- Armar el equipo conectando el matraz al extractor y estos al refrigerante.
- Agregar dos cargas de disolvente (hexano) y calentar el matraz a ebullición.
- Extraer la grasa de la muestra, quitando el cartucho, recuperar el disolvente.
- Secar el extracto y recuperar el disolvente en un rotavapor.

Índice de saponificación

Metodología:

Material			
Refrigerante	Parrilla	Condensador	Solución de KOH alcohólica 0.5N
Matraz de bola	Pipeta volumétrica	Fenolftaleína	Solución HCl 0.5N

Procedimiento:

-Montar equipo de reflujo colocando en el matraz de bola 2 g de muestra (manteca de cacao).

-Adicionar 25 mL de solución de 0.5N KOH alcohólica y calentar por 1 hora.

-Adicionar 1mL de fenolftaleína y titular en caliente el exceso de álcali con HCl 0.5N.

Acidez titulable

Metodología:

Material			
Matraz Erlenmeyer 250mL	Alcohol anhidro	Baño María	Parrilla
Bureta	Fenolftaleína	KOH 0.05 N	6.5g Muestra

Procedimiento:

-Colocar 6.5 g de muestra (manteca de cacao) en un matraz Erlenmeyer.

-Adicionar 25 mL de alcohol anhidro.

-Colocar en baño maría.

-Titular con KOH 0.05 N. usando fenolftaleina como indicador.

Punto de fusión

Metodología:

Material	
Fisher	Muestra: 2g de manteca de cacao

Procedimiento:

- Colocar 2 g de muestra en un Fisher.
- Encender el fisher y anotar la temperatura a la cual empieza a fundir el sólido.
- Anotar la temperatura en la cual la manteca de cacao está totalmente fundida.

Tamaño de partícula de licor de cacao

Metodología:

Molturación	
Micrómetro	Muestra: 1g de Licor de cacao
Mitutuyo	

Procedimiento:

- Colocar 1 g de muestra de licor en la superficie del cilindro deslizable.
- Encender el micrómetro y rotar la perilla hasta escuchar tres veces el sonido del Rotor.
- Anotar la medida de las micras que arroja la pantalla digital.

Resultados de caracterización

Los valores típicos de licor y manteca de cacao dependen de la variedad de cacao, cosecha, tipo de fermentado, tiempo de fermentación y de las condiciones del tostado. Ver tabla 1.1

Tabla1.1 Intervalo de valores típicos de una muestra de cacao.²⁶

Propiedad	Resultado
Humedad del licor	2-5%
% de grasa en el nib	48-57 %
Índice de saponificación	188-198 mg KOH/g mtra
Punto de fusión de la manteca de cacao	30.5-35 °C
Acidez titulable	3 mg KOH/g mtra

RESULTADOS	
Humedad del licor	3.2%
Licor de cacao	
Tamaño de partícula	150 µm
Extracción por lotes	52 % w grasa
Extracción por Soxhlet	33% w grasa
Manteca de cacao	
Acidez titulable	4.3mg KOH/g mtra.
Índice de saponificación	185.34 mg KOH/g mtra.
Punto de fusión de la manteca de cacao	30.5-34 °C

*Barry Callebaut	
Humedad	0.77 g/100g
Contenido de grasa	38.72/100g
Ac.grasos Saturados	21.92g/100g
Ac.grasos no Saturados	12.11g/100g
Cis ácido	3.18g/100g

*Se hicieron pruebas de caracterización en un laboratorio de una empresa privada. El chocolate analizado fue: Extra bitter cacao Barry de la compañía Barry- Callebaut.

6.3 Formulación de chocolate amargo

Se decidió elaborar un chocolate amargo por encima de otras mezclas, ya que estudios previos demuestran una estrecha relación entre el funcionamiento de los aditivos y su efecto sobre el comportamiento del sistema azúcar-manteca de cacao. Al escoger una mezcla con un porcentaje alto tanto de cacao como de azúcar, se asegura aprovechar esta hipótesis para poder analizar más a fondo su estrecha relación.

Uno de los objetivos de esta tesis es estudiar el efecto de los aditivos sobre las propiedades de fluencia de un chocolate amargo, sin embargo también se estudiaron las propiedades de fluencia de un chocolate amargo comercialmente conocido por su gran calidad y desempeño en el ramo.

El chocolate escogido es de las marcas más prestigiosas a nivel mundial en elaboración de chocolate y la número uno en proveer de chocolate y derivados a la industrias alimentaria.

Marca	Extra Bitter
Compañía	Barry-Callebaut
División	Cacao Barry
Tipo de Chocolate	Cobertura Oscura
Grasa Total	38.70%
Sólidos de Cacao	64%
Tamaño de Partícula	22 μ m
Húmedas	0.57 g/100g
Aplicación	Coberturas y Moldeo
Código Sap	CHD-P64EXBG-126

Este chocolate de referencia tiene las características de acuerdo a la legislación mexicana para ser catalogado como un chocolate amargo ya que posee porcentaje de sólidos de cacao por encima del 40% que establece la norma.¹

Con el fin de analizar únicamente el efecto de los emulgentes en el chocolate y comparar las propiedades de fluencia del chocolate elaborado con el chocolate de referencia, se procedió a realizar una formulación que se asemeje lo más posible a

los totales de porcentaje de cacao, manteca y tamaño de partícula del chocolate de referencia (chocolate comercial).

Composición de la formulación a elaborar:

Tipo de chocolate	Amargo
Ingredientes	Composición
Licor de cacao	52.6%
Azúcar estándar	36%
Manteca de cacao adicionada	11.3%
Descripción general de la formulación	
Total de grasa	38.7%
Sólidos totales de cacao	64.00%
Porcentaje de manteca de cacao en el licor de cacao	52 %

Esta formulación cumple cabalmente con la composición del chocolate de referencia Barry-Callebaut en cuanto al contenido total de grasa. Con estos valores de composición se pudo evaluar y fijar la mayor cantidad de variables que influyen en las propiedades de fluencia del chocolate. En el caso de la fórmula se aseguró la misma composición total de grasa en el chocolate que, como bien se menciona, es un factor fundamental para la fluidez del producto.

6.4 Fabricación de chocolate amargo

En la siguiente etapa de manufactura de chocolate se procesa un lote de chocolate de la misma manera como se describen en el capítulo de manufactura de chocolate. El objetivo de llevar a cabo un procesamiento completo de chocolate fue fijar las variables de proceso que pudieran afectar en las propiedades de flujo de chocolate y elaborar un chocolate con un perfil sensorial adecuado.

Mezclado

El objetivo que se persigue en esta etapa es elaborar una pasta homogénea, con las partículas sólidas cubiertas de grasa para facilitar el refinado. Normalmente

una porción de la grasa final de la receta es agregada para facilitar el refinado y evitar el desgaste del rodillo. Sin embargo, debido se utiliza una gran cantidad de licor y por ende de manteca de cacao, no es necesario agregar una cantidad extra de manteca de cacao en esta etapa. Fue necesario asegurar una temperatura de 35°C del licor de cacao para facilitar el mezclado y homogeneización de la pasta.

La receta inicial es para elaborar un lote de 1773.3 g de chocolate amargo que posteriormente se mezcla, refina y concha.

*Receta inicial:

Ingredientes	G	%
Licor de Cacao	1053.33	59.39
Azúcar	719.99	40.60
	1773.33	100

*Es importante recordar que conforme el proceso de producción avanza los demás ingredientes de la receta son agregados según su funcionalidad en el proceso.

Especificaciones del Mezclador:

Marca	Kitchen Aid
Modelo	KSM90WH
Potencia	300W
Voltaje	120 v
Frecuencia	60 Hz
Velocidad	2



Procedimiento:

1.- Introducir el azúcar de acuerdo a la formulación inicial en el recipiente mezclado.

2.- Calentar el licor a una temperatura de 35°C (mediante un horno), pesar y añadir al recipiente de mezclado.

3.-Encender el equipo de mezclado hasta observar la integración de los ingredientes.

4.-Tiempo de residencia en el mezclador igual a 7 min; Temperatura de

salida 30°C Resultados:

Masa de chocolate sin refinar	1773.3 Kg
Temperatura	30°C

Refinado

En esta etapa se necesitaría utilizar primero una etapa de pre-refinado y posteriormente una etapa de refinado. Debido a que no se cuenta con la maquinaria fue posible utilizar un refinador de 3 cilindros utilizado en una planta piloto.

Uno de los factores que afecta las propiedades de fluencia del chocolate es el tamaño de partícula, si se tienen tamaños de partículas más pequeñas (a una cantidad de grasa constante) la viscosidad cortante tenderá a ser mayor que a tamaños de partículas más grandes (22µm). Contar con un tamaño de partícula igual que el de la referencia evita alteraciones finales sobre los resultados de las mediciones reológicas posteriores.

Especificaciones del refinador:

Refinador

Marca	Büler
Presión de los rodillos de salida	40 bar
Presión de los rodillos de entrada	25 bar
Ajuste de abertura entre rodillos	
1°-2° Rodillo (alimentación)	9:00 hrs
2°-3° Rodillo (salida)	7:30hrs
Presión de la cuchilla	10 bar
Voltaje	480 V
Temperatura de rodillos	
1°	30°C
2°	30°C
3°	28°C



Procedimiento de refinado:

- 1.- Ajustar las aberturas de los rodillos tanto de entrada como de salida para asegurar un tamaño de partícula menor a 30 μm .
- 2.- Encender el sistema hidráulico del refinador e introducir la mezcla de chocolate entre los primeros dos rodillos.
- 3.- Recoger el chocolate en el compartimiento de salida.
- 4.- Medir el tamaño de partícula del refinado en polvo con un micrómetro Mitutoyo® para asegurar que cumpla con las especificaciones.

Resultados:

Polvo refinado de chocolate	1773.3 kg
Tamaño de partícula	23 μm

Conchado

Con respecto a las propiedades de fluencia del chocolate, esta etapa es de vital importancia ya que en el conchado se recubren todas la partículas sólidas con grasa, así como se elimina la mayor parte de la humedad proveniente de las materias primas (azúcar y licor de cacao) que provocan problemas de fluencia. Esta etapa es una de las más importantes en la elaboración de chocolate ya que da lugar al desarrollo de una gama de sabores, aromas y texturas en el chocolate.

Receta del conchado:

Ingredientes	g	%
Polvo de chocolate refinado	1773.3	88.7
Manteca de cacao	226.7	11.3
Total	2000	100

Especificación de la concha:

Modelo	Yorkreco No.0234
Marca	Pascall Engineering
PH	3
Voltaje	380-415 V
Potencia	550 W
Intensidad	1.7A
Energía	1-7
Velocidad	1-8



Procedimiento:

- 1.- Se colocaron 130 g de manteca de cacao fundida en la concha antes de adicionar los polvos.
- 2.-Se vaciaron los polvos correspondientes al chocolate refinado.
- 3.-Se procedió a realizar la fase seca (4h).

4.-Se procedió a realizar la fase plástica (6 h), sin embargo a las 4 h de haber iniciado esta fase se procedió a agregar la cantidad restante de manteca de cacao de acuerdo con la formulación (96 g de manteca de cacao).

5.- A las 10 h de haber iniciado el conchado se realizó la fase líquida mediante un incremento de velocidades. Esta duró 6 h.

6.-A las 16 h de haber iniciado el conchado el chocolate fue retirado de la concha.

Durante todo el conchado la velocidad fue lenta durante las 10 primeras horas (velocidad 2) y las siguientes 6 h la velocidad fue incrementada (velocidad 5).La temperatura máxima fue de 60°C.

En un proceso normal de conchado los aditivos son agregados en la etapa de final del conchado, sin embargo, como se requiere analizar los efectos mezcla de aditivos - chocolate amargo estas mezclas serán elaboradas individualmente.

Resultados

Chocolate amargo	2.0 kg
Total de grasa	38.70%
Sólidos totales de cacao	64 %
Tiempo de conchado	16 h
Tamaño de partícula	23 μm



6.5 Elaboración de mezclas aditivo-chocolate amargo

Se elaboraron muestras de mezclas aditivo-chocolate amargo las cuales pudieran ser las más representativas para el estudio de sus propiedades de fluencia.

- Mezcla de 50 g chocolate amargo-lecitina de soya al 0.3% de aditivo

Tipo de chocolate	Amargo
	% w
Licor de cacao	52.67
Manteca de cacao adicionada	11.33
Azúcar estándar	35.70
Lecitina de soya	0.30
Total	100
Total de grasa	39.02
Sólidos totales de cacao	63.81

- Mezcla de 50 g chocolate amargo-PGPR al 0.15 % del aditivo

Tipo de chocolate	Amargo
	% w
Licor de cacao	52.67
Manteca de cacao adicionada	11.33
Azúcar estándar	35.85
PGPR	0.150
Total	100
Total de grasa	38.87
Solidos total de cacao	63.90

- Mezcla 50 g chocolate amargo-lecitina 0.3% -PGPR 0.15%

Tipo de Chocolate	Amargo
	% w
Licor de cacao	52.67
Manteca de cacao adicionada	11.33
Azúcar estándar	35.55
Lecitina de soya	0.30
PGPR	0.15
Total	100
Total de grasa	39.17
Solidos total de cacao	63.71

- Mezcla de 50 g chocolate amargo-manteca de cacao con una adición de un 3% más de grasa (manteca de cacao)

Tipo de chocolate	Amargo
	% w
Licor de cacao	52.67
Azúcar estándar	33
Manteca de cacao Adicionada	14.33
Total	100
Solidos total de cacao	65.05
Total de grasa	41.72

Capítulo 7 Análisis de resultados

7.1 Pruebas e instrumentación

En esta etapa se llevaron a cabo pruebas reológicas de las mezclas (emulgentes /chocolate amargo) con determinaciones oscilatorias de pequeña amplitud y pruebas de flujo. Las pruebas oscilatorias consistieron en barridos de porcentaje de deformación, para determinar la zona viscoelástica lineal y barridos de frecuencia en la zona viscoelástica lineal

Como resultado de las determinaciones oscilatorias de pequeña amplitud en flujo cortante simple, se obtuvieron los módulos dinámicos en función de la frecuencia, es decir, el módulo elástico G' , y el módulo viscoso G'' , así como el $\tan \delta$, a partir de esta información se puede obtener el módulo del módulo complejo $|G^*|$, que representa toda la energía necesaria para la deformación, recuperable o no, y la tangente δ , que es conocida como el factor de pérdida de energía. Todas las pruebas se efectuaron en la zona viscoelástica lineal.

Instrumento (Reómetro)

Se cuenta con un reómetro de esfuerzo controlado GA_R2 de TA Instruments, con una geometría de platos paralelos de 40mm y un espesor de muestra de 500 μ m.



- Pruebas de oscilación de pequeña amplitud

Se procedió a realizar pruebas SAOS. Estas fueron llevadas a cabo mediante un barrido de frecuencia con deformaciones oscilantes de pequeña amplitud, para así medir la respuesta de la muestra a estas pequeñas deformaciones. Se mantuvieron una temperatura constante de (37°C) para cada una de las mezclas (aditivo/chocolate). Así se obtuvieron los módulos dinámicos G' , G'' , G^* y $\tan \delta$ en función de la frecuencia. Como se menciona en el capítulo de Reología estas

pruebas tuvieron que ser llevadas a cabo en la ZVL (Zona Viscoelástica Lineal). La ZVL se determinó mediante la realización de ensayos dinámicos a un valor determinado de frecuencia, haciendo un barrido de deformación en el cual se va aumentando la amplitud o la deformación de 1% a 100% y se observan los resultados. Es importante trabajar en la zona viscoelástica lineal ya que se necesita conocer una deformación tal que la respuesta a detectar provenga del material deformado (estructura molecular) y no del propio instrumento, lo que proporciona la capacidad de ser una buena herramienta de caracterización

La viscoelasticidad lineal se basa en el principio de que la respuesta (deformación) a cualquier tiempo es directamente proporcional a su fuerza impulsora (esfuerzo). El porcentaje de deformación seleccionado fue de 6-8% que fue donde se mantuvo constante los valores de G^* (energía necesaria para la deformación). Este intervalo seleccionado fue utilizado para las determinaciones de los módulos dinámicos en todas las muestras.

- Pruebas de flujo

Adicionalmente se obtuvo la viscosidad cortante mediante una prueba de flujo no oscilatoria en el cual se va incrementando la velocidad cortante.

Muestra	Mezcla de aditivos
M1	Sin aditivo
M2	Barry Callebaut
M3	0.3% Lecitina
M4	0.3% PGPR+0.15%Lecitina
M5	3% Adicional de manteca de cacao
M6	0.15% PGPR

Para fines prácticos y facilidad en el análisis del presente trabajo únicamente se mostrarán las gráficas (SAOS y flujo) que agrupan a todas las muestras para cada uno de los parámetros evaluados.

7.2 Pruebas oscilatorias de pequeña amplitud

Análisis G' de las muestras de chocolate amargo

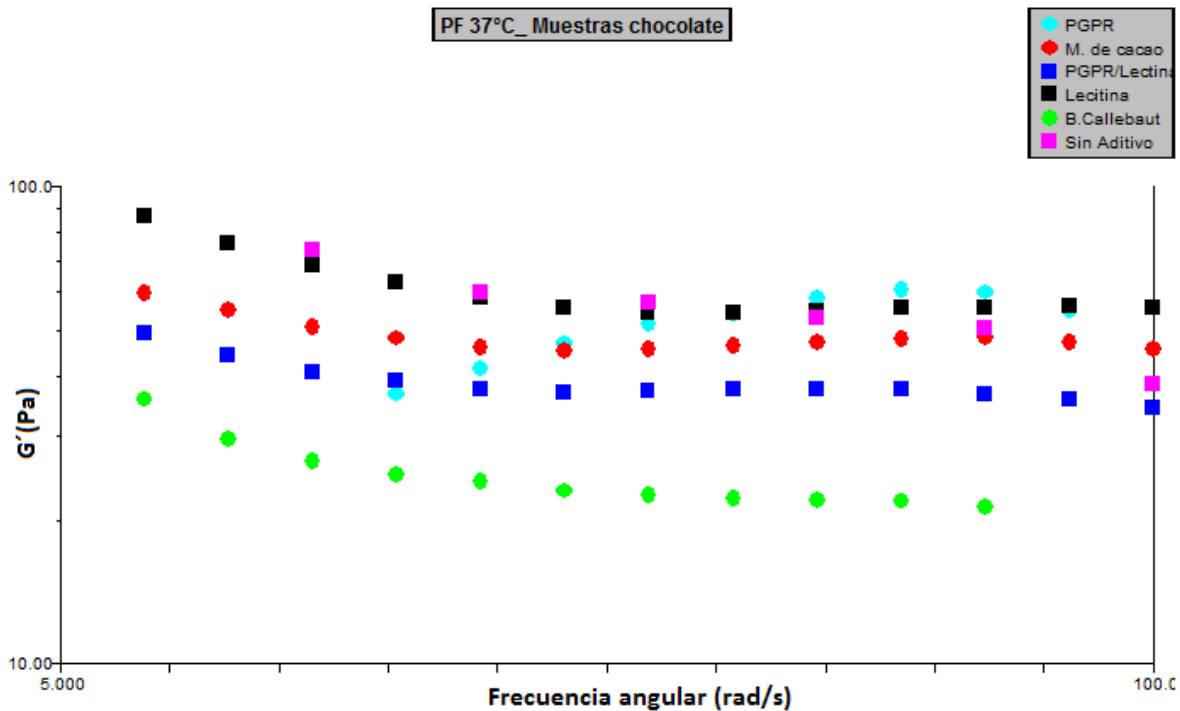


Fig. A.7, Muestras 0.15% PGPR, +3% Manteca cacao, PGPR/Lectina, B.Callebaut, Sin Aditivo y 0.3% Lecitina. G' vs frecuencia angular. 37°C

En esta gráfica se observan las curvas correspondientes a los barridos de frecuencia de las diferentes muestras de chocolate, el módulo elástico (G') en función de la frecuencia angular (ω). Estas muestras presentan los siguientes comportamientos:

-Todas las muestras a excepción de la muestra con PGPR presentan una tendencia a la disminución del módulo elástico conforme se aumenta la frecuencia angular (temperaturas disminuyen).

-Las muestras con aditivos y manteca de cacao siguen mostrando la formación de una zona de “meseta” que para la muestra de chocolate sin aditivo presenta el desarrollo del módulo elástico con respecto a la frecuencia angular, pero existe un desplazamiento respecto a la muestra de chocolate sin aditivo.

-La muestra de chocolate comercial Barry Callebaut es la que posee los valores mínimos de G' en todo el intervalo de frecuencia angular considerado.

-La muestra que contiene mezcla de aditivos PGPR/Lecitina es la segunda muestra con valores más bajos en módulo elástico en todo el intervalo de frecuencia angular.

-La muestra de PGPR es la única con un comportamiento que incrementa el módulo elástico a ciertos valores de frecuencia angular, mostrando un máximo (a 70-80 rad/s) para luego descender conforme aumenta la frecuencia. Es decir, el comportamiento de esta formulación tiene un comportamiento diferente, y no se presenta la región de “meseta” que se presenta en las otras muestras.

-La muestra con un 3% w/w adicional de manteca de cacao presenta valores inferiores de G' en todo el intervalo de frecuencia angular con respecto a la muestra sin aditivos, pero a altas frecuencias la situación se invierte, esto puede ser debido a que las altas frecuencias son equivalentes a bajas temperaturas, lo cual tendría efecto sobre la manteca en el sentido de que la elasticidad del material se mantenga, o por lo menos no disminuya tanto como en el caso de la formulación sin aditivo.

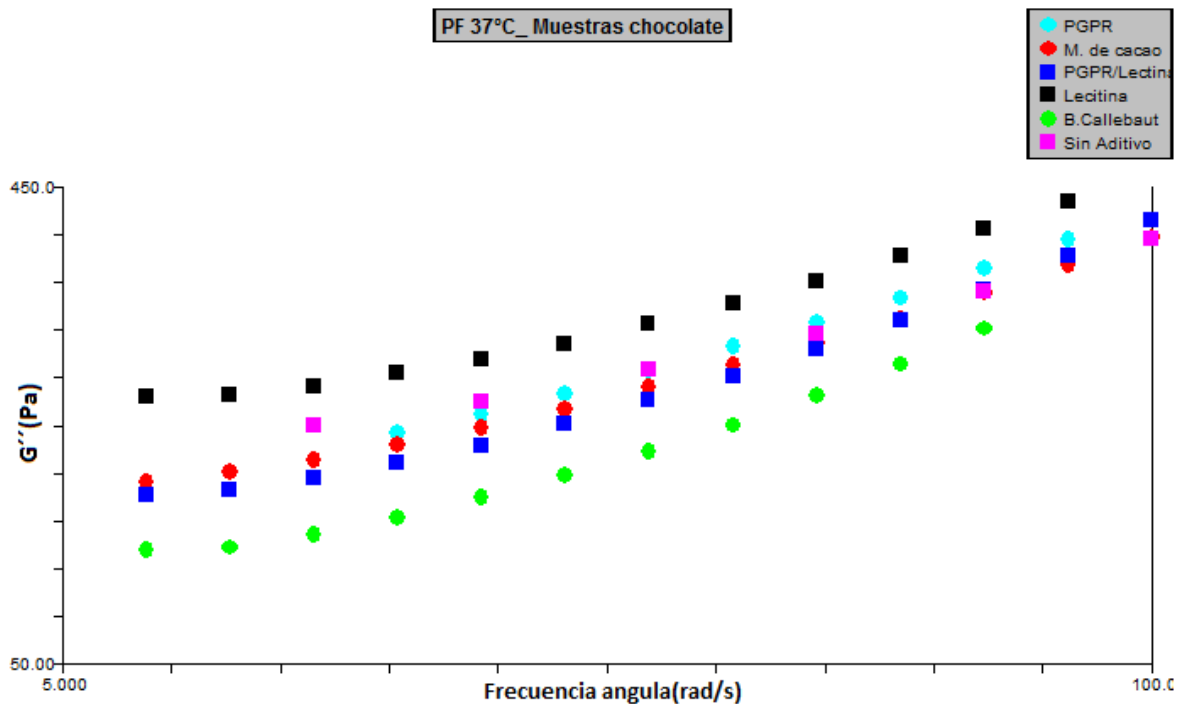
Análisis G'' de las muestras de chocolate amargo

Fig. A.8, Muestras 0.15% PGPR, +3% Manteca cacao, PGPR/Lectina, 0.3% Lecitina, B.Callebaut y Sin Aditivo. G'' vs frecuencia angular. 37°C

En esta gráfica se observa el efecto de la frecuencia angular (ω) sobre el módulo de pérdida de energía (G''), se presentan todas las muestras elaboradas:

-Todas las muestras (incluso la muestras sin aditivo) presentan un incremento en el módulo viscoso conforme aumenta la frecuencia angular (disminuye la temperatura).

-Todas las muestras a excepción de las de Lecitina y B.Callebaut llegan a valores de módulo viscoso muy parecidos a frecuencia angular elevados (bajas temperaturas).

-La muestra con lecitina es la que presenta mayor módulo viscoso en todo el intervalo de frecuencia aplicado, seguida por la muestra que no posee ningún aditivo (o manteca de cacao).

-La muestra de chocolate comercial B.CALLEBAUT es la que presenta los menores valores de módulo viscoso en todo el intervalo de frecuencia utilizado.

-Las muestras de manteca de cacao y PGPR/Lecitina poseen un comportamiento muy parecido en cuanto a la evolución del módulo viscoso con respecto a la frecuencia angular, pero la curva correspondiente a la muestra de PGPR/Lecitina presenta valores ligeramente menores de módulo viscoso respecto a la muestra de manteca de cacao a frecuencias bajas e intermedias.

-La muestra con PGPR presenta un comportamiento de módulo viscoso muy parecido al que tiene la muestra sin ningún aditivo.

Analisis $|G^*|$ de las muestras de chocolate amargo

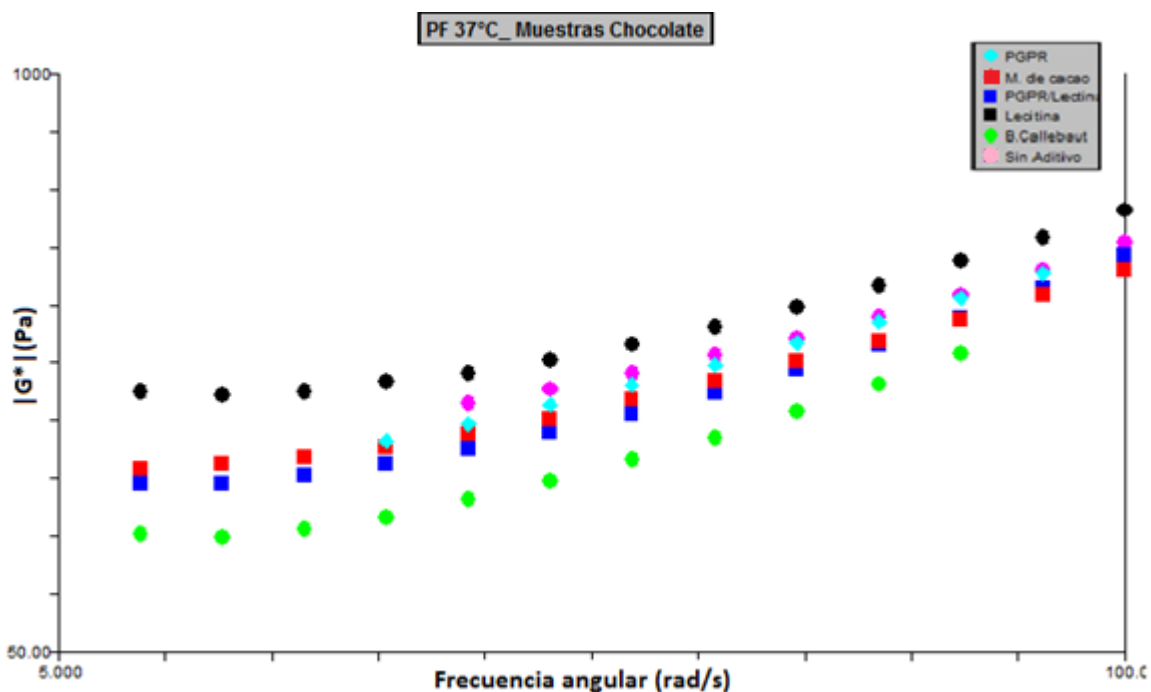


Fig. A.9, Muestras 0.15% PGPR, +3% Manteca cacao, PGPR/Lectina, 0.3% Lecitina, B.Callebaut y Sin Aditivo. $|G^*|$ vs frecuencia angular. 37°C

En esta gráfica donde se registra el comportamiento del módulo del módulo complejo, $|G^*|$, en función de la frecuencia angular (ω) se puede observar:

-Todas la muestras evaluadas presentan un incremento constante de $|G^*|$ por lo que la energía necesaria para su deformación estará aumentando a medida que aumenta la frecuencia (temperatura disminuye).

-Todas las muestras requieren menor energía en bajas frecuencias (altas temperaturas).

-Todas las muestras requieren mayor energía en altas frecuencias (bajas temperaturas).

-La regiones de frecuencia angular (ω) donde se presentan los mayores cambios en $|G^*|$ (para una misma muestra) van desde los 40-100 rad/s (temperatura bajas).

-Las principales diferencias entre una formulación y otra se presentan a regiones de frecuencia angular bajos ω de entre 5-30 rad/s (temperaturas altas).

- Conforme la frecuencia angular aumenta (temperaturas disminuyen) todas la muestras se aproximan a valores de $|G^*|$ muy parecidos, por lo que la energía necesaria para la deformación en altas frecuencias (bajas temperaturas) son muy parecidas.

-La energía necesaria para la deformación dependen mucho de su formulación, muestras como 0.15% Lecitina requieren de mayor energía para su deformación mientras que la muestra comercial B.Callebaut es la que requiere menor energía.

-La muestra que presenta menores valores de energía en todo el intervalo de prueba es la de chocolate comercial B.Callebaut. Esto es posiblemente causado por el tiempo de procesamiento (Conchado) es mucho más largo, lo que conlleva a una mayor integración de la fase dispersa y que a su vez provocaría una disminución en la fricción de estas partículas.

-La segunda muestra que presenta mejor desempeño en todo el intervalo de frecuencia evaluado (ω), en cuanto a la energía necesaria para la deformación $|G^*|$ es la mezcla de aditivos PGPR/Lecitina. La Lecitina al colocarse en la superficie de las partículas dispersa disminuye en gran medida la resistencia al

movimiento y al ser combinada con el aditivo PGPR provocan sinergias que dan como resultado el mejor desempeño al estar mezclados.

-La muestra con manteca de cacao es la que presenta el mejor desempeño después de formulación PGPR/Lecitina, este efecto es causado ya que al momento de agregar más manteca de cacao estamos incrementando la fase dispersante y con ello disminuimos la resistencia de las partículas sólidas dentro del sistema.

-Las muestras sin aditivo y PGPR presentan un comportamiento muy parecido, lo que nos indica que el efecto del PGPR estando como único aditivo adicional no presenta un cambio importante en los valores de energía de deformación de la muestra.

-La muestra de chocolate con lecitina es la muestra que posee los valores más elevados de $|G^*|$ en todo el intervalo de frecuencia evaluado. Hay que hacer notar, que este comportamiento no es adecuado para esta sustancia, por lo que muy posiblemente hubo una alteración en cuanto a la humedad que pudo haber absorbido la muestra del ambiente, lo cual provocaría una alteración del sistema mediante la inclusión de partículas acuosas al sistema.

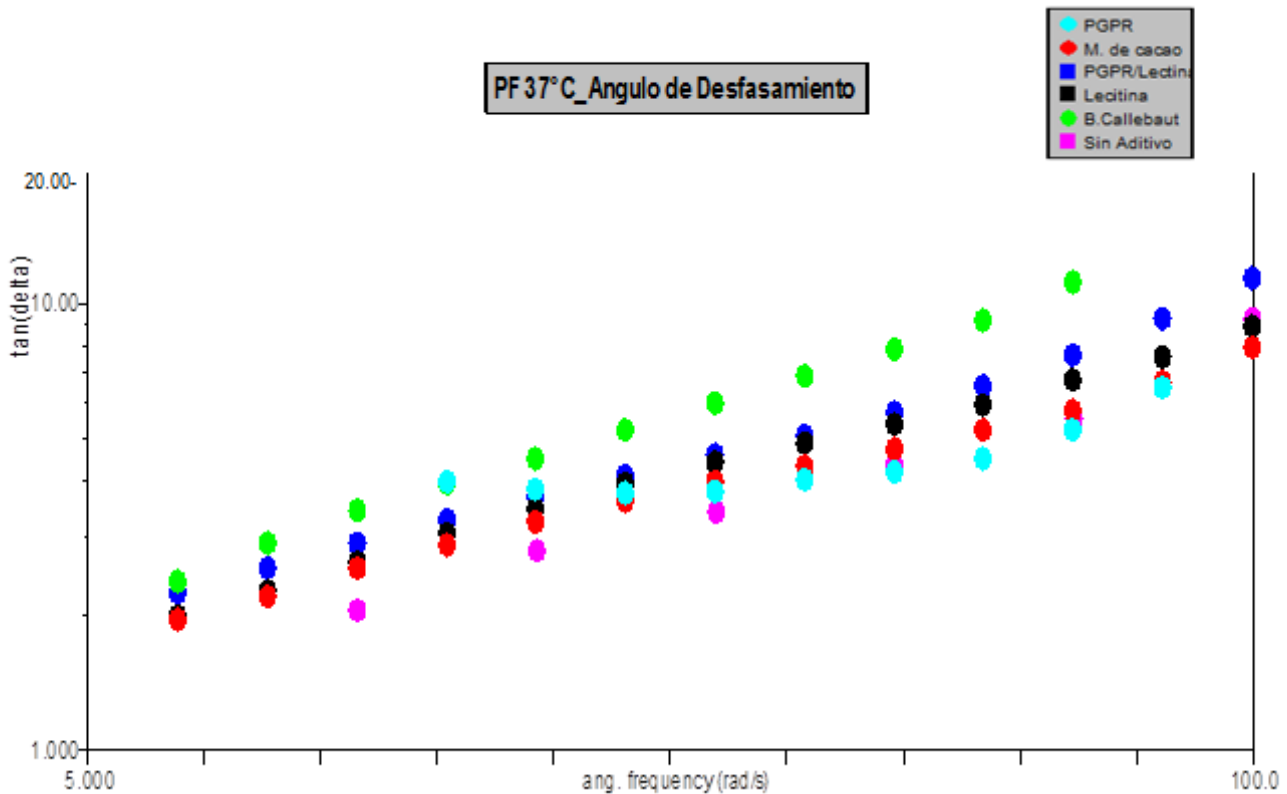
Análisis de Tan (δ) de las muestras de chocolate amargo

Fig. A.10, Muestras 0.15% PGPR, +3% Manteca cacao, PGPR/Lectina, 0.3% Lactina, B.Callebaut y Sin Aditivo. Tan (δ) vs frecuencia angular (ω). 37°C

Evaluando el comportamiento de las muestras y examinando el valor de Tan (δ) en función de la frecuencia angular, se observa:

-Todas la muestras incrementan sus valores Tan (δ) con respecto al aumento en la frecuencia angular(ω). Es decir, en la región de bajas frecuencias (altas temperaturas), los valores de Tan (δ) son los de menor valor respecto a la región de alta frecuencias angulares (bajas temperaturas), lo cual se interpreta en un incremento del comportamiento viscoso conforme aumenta la frecuencia angular (ω).

-Este comportamiento indica que en todo el intervalo de frecuencia evaluado (ω) el carácter viscoso de las muestras domina sobre el carácter elástico de la misma, teniendo sus valores más altos a temperaturas bajas.

-La mayor diferencia en los valores de $\tan(\delta)$ entre cada una de las formulaciones son observadas a frecuencias altas 50-100 rad/s (bajas temperaturas), donde la diferencia de viscosidades entre las diferentes formulaciones son muy marcadas.

-La muestra de B.Callebaut, chocolate comercial, es la que presenta los valores más elevados de $\tan(\delta)$ comparando con el comportamiento de las otras muestras, en todo el intervalo de frecuencias, quien presenta el comportamiento de carácter más viscoso. Esto demuestra un procesamiento comercial más complejo y con una mayor integración entre la fase dispersante y la dispersa.

-La muestra de PGPR/Lecitina es la que después de la muestra comercial, presenta los valores más altos de $\tan(\delta)$, esto es debido a las sinergias que presentan estos dos componentes y al efecto superficial de la lecitina, que logra un comportamiento mayoritariamente viscoso en todo el intervalo de frecuencia angular evaluado.

-La muestra de manteca de cacao y lecitina provocan un efecto muy parecido, indicando la misma tendencia en cuanto a los valores de $\tan(\delta)$, pero teniendo un mejor desempeño la muestra con lecitina. Estos efectos conllevan a hacer una similitud en cuanto al uso o remplazo de la manteca de cacao por este aditivo (Lecitina) ya que el efecto en su módulo viscoso es muy parecido.

-La muestra sin aditivo es la que presenta los menores valores de $\tan(\delta)$, con esto se confirma que esta muestra posee el carácter menos viscoso de todas.

-La muestra de PGPR presenta junto con la muestra sin aditivo los valores más pequeños de $\tan(\delta)$ siendo más sensible en altas frecuencias (bajas temperaturas).

7.3 Pruebas de flujo

En esta sesión experimental se realizaron pruebas de flujo. En la primera parte se realizaron pruebas en las que se controló la velocidad de corte. Emulando las tres principales velocidades en las cuales se procesa el chocolate [25, 7, 0.5] (1/S) para luego evaluar la viscosidad cortante de las muestras.

Muestras de chocolate amargo a una velocidad de corte de 25(1/s)

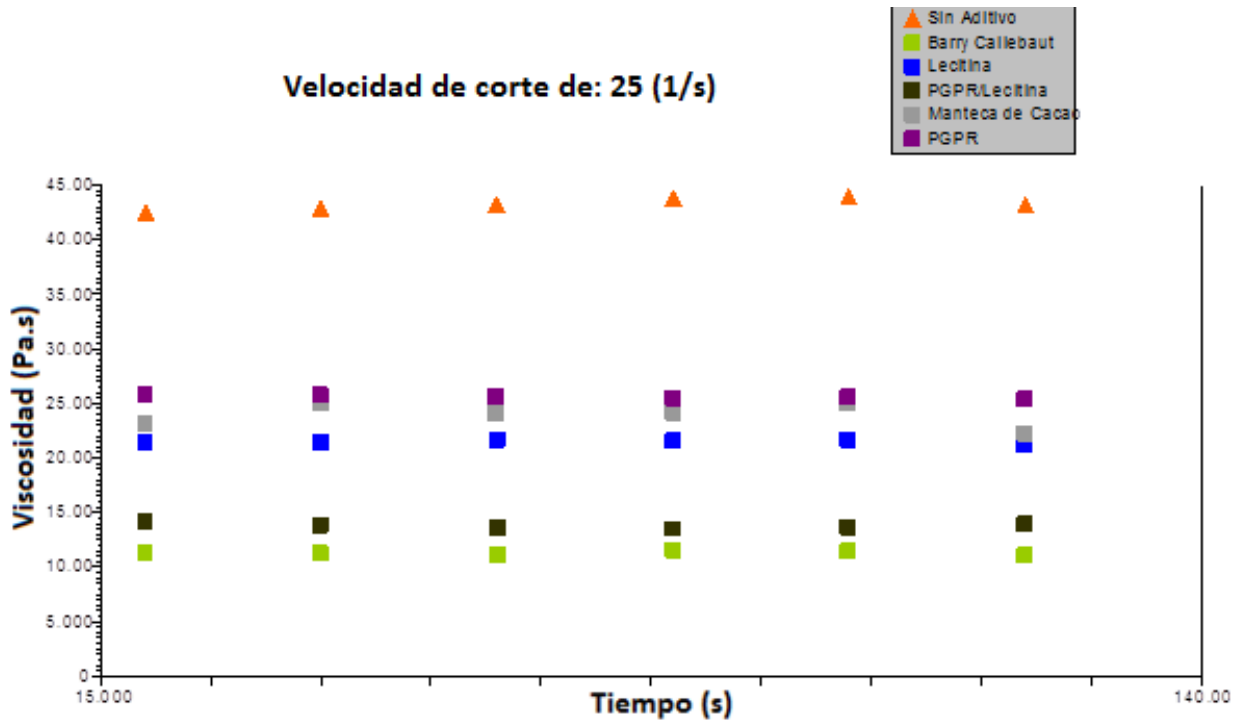


Fig. A.18, Muestras Sin aditivos, Lecitina 0.3%, B.Callebaut, 0.15% PGPR + 0.3% Lecitina, + 3% M. cacao y PGPR 0.15%. Viscosidad vs Tiempo. 37°C a velocidad de corte de 25 (1/s).

Muestra	Sin Aditivo	Lecitina 0.3%	B. Callebaut	PGPR 0.15%	M. cacao 3%	PGPR +Lecitina
Viscosidad (Pas)	43.3	21.7	11.4	25.9	22.2	13.9

Analizando los resultados de todas las muestras a una velocidad de corte de 25(1/s) en un intervalo de tiempo de 120s se observa los siguientes comportamientos:

-La muestra que presenta la menor viscosidad de corte es la muestra comercial Barry Callebaut.

-La muestra con la mezcla de PGPR/Lecitina es la que presenta valores de viscosidad más parecidos a la muestra comercial.

-La muestra que presenta los valores más altos de viscosidad (43.3 Pas) es la de chocolate amargo sin aditivos.

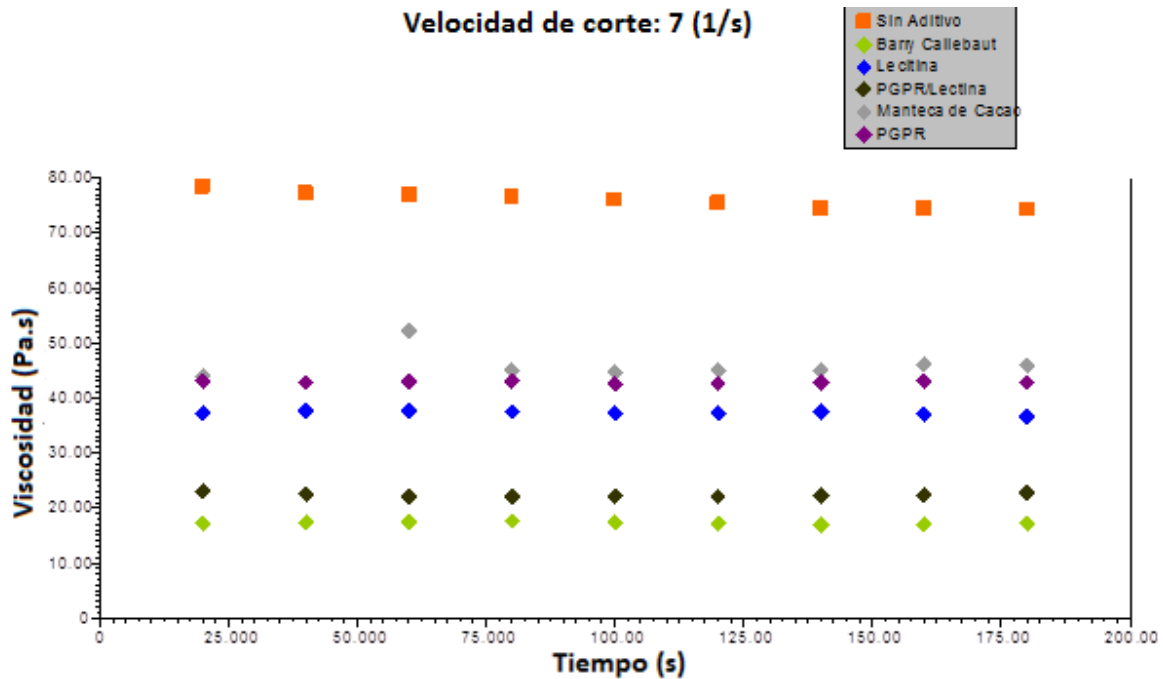
-Las muestras de lecitina, manteca de cacao y PGPR tienen valores de viscosidad bastante parecidos presentando los menores valores de viscosidad las muestras de lecitina, manteca y PGPR respectivamente.

-Los valores se mantienen casi constantes en todo el intervalo de tiempo evaluado.

-Los aditivos agregados al chocolate amargo tuvieron como consecuencia el abatimiento de la viscosidad cortante desde los 43.3 Pas hasta los 13.9 Pas.

-Es importante hacer mención de la existencia de una viscosidad transitorio en la muestra sin aditivo, que se presenta en los primeros 90 s de experimentación.

Muestras de chocolate amargo a una velocidad de corte de 7(1/s)



Muestra	Sin Aditivo	Lecitina 0.3%	B. Callebaut	PGPR 0.15%	M. cacao + 3%	PGPR +Lectina
Viscosidad (Pas)	77.2	37.3	17.6	43	44	22.1

Fig. A.19, Muestras Sin aditivos, 0.3% Lectina, B.Callebaut, 0.15% PGPR+0.3% Lecitina, + 3% M. cacao y PGPR 0.15%. Viscosidad vs Tiempo. 37°C a velocidad de corte de 7(1/s).

-La muestra que presenta la menor viscosidad cortante es la muestra comercial Barry Callebaut presentando valores de 17.6 Pas.

-La muestra con la mezcla de PGPR/Lectina es la que presenta valores de viscosidad más parecidos a la muestra comercial, por encima de los 22.1 Pas.

-La muestra que presenta los valores más altos de viscosidad (77 Pas) es la de chocolate amargo sin aditivos.

-Las muestras de lecitina, PGPR y manteca de cacao tienen valores de viscosidad bastante parecidos, presentando los menores valores la muestra de lecitina, PGPR y manteca de cacao respectivamente. Sin embargo la muestra de manteca

de cacao presenta un aumento abrupto en la viscosidad que en menos de 50 s recupera el valor anterior y se vuelve a estabilizar.

-Los valores se mantienen casi constantes en todo el intervalo de tiempo evaluado a excepción de la muestra de manteca de cacao.

-Los aditivos añadidos al chocolate amargo tuvieron como consecuencia el abatimiento de la viscosidad de corte desde los 77.2 Pas hasta los 22 Pas.

-Es importante hacer mención que la viscosidad de la muestra sin aditivo disminuye con el tiempo mostrando una viscosidad transitoria en los primeros 100s.

Muestras de chocolate amargo a una velocidad de corte de 0.5 (1/s)

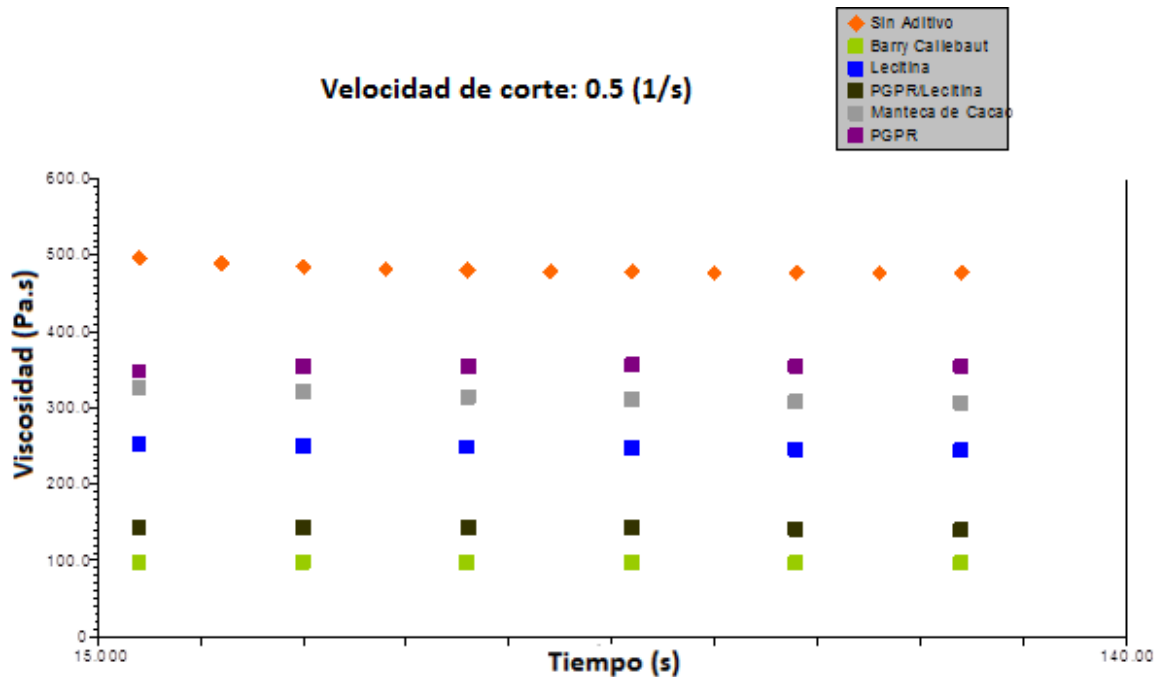


Fig. A.20, Muestras Sin aditivos, 0.3% Lecitina, B.Callebaut, 0.15% PGPR+0.3% Lecitina, + 3% M. cacao y PGPR 0.15%. Viscosidad vs Tiempo. 37°C a velocidad de corte de 0.5 (1/s).

Muestra	Sin Aditivo	Lecitina 0.3%	B. Callebaut	PGPR 0.15%	M. cacao +3%	PGPR +Lecitina
Viscosidad (Pas)	489.3	249.9	97	347	311.2	139.8

- La muestra que presenta la menor viscosidad de corte es la muestra comercial Barry Callebaut, presentando valores de 97 Pas.

-La muestra con la mezcla de PGPR/Lecitina es la que presenta valores de viscosidad más parecidos a la muestra comercial, con viscosidad cortante de 139.8 Pas.

-La muestra que presenta los valores más altos de viscosidad (489.3 Pas) es la de chocolate amargo sin aditivos.

-Las muestras de PGPR y manteca de cacao tienen valores de viscosidad bastante parecidos entre sí, presentando la muestra de manteca menores valores que la muestra de PGPR.

-La muestra de lecitina a este valor de velocidad de corte presenta valores de viscosidad cortante por debajo de las muestras de manteca y PGPR.

- Para todas las muestras, los valores de viscosidad cortante se mantienen aproximadamente constantes en todo el intervalo de tiempo evaluado.

-Los aditivos añadidos al chocolate amargo tuvieron como consecuencia el abatimiento de la viscosidad desde los 489.3 Pas hasta los 139.8 Pas.

-Es importante hacer mención que la viscosidad de la muestra sin aditivo disminuye con el tiempo mostrando una viscosidad transitoria en los primeros 30s.

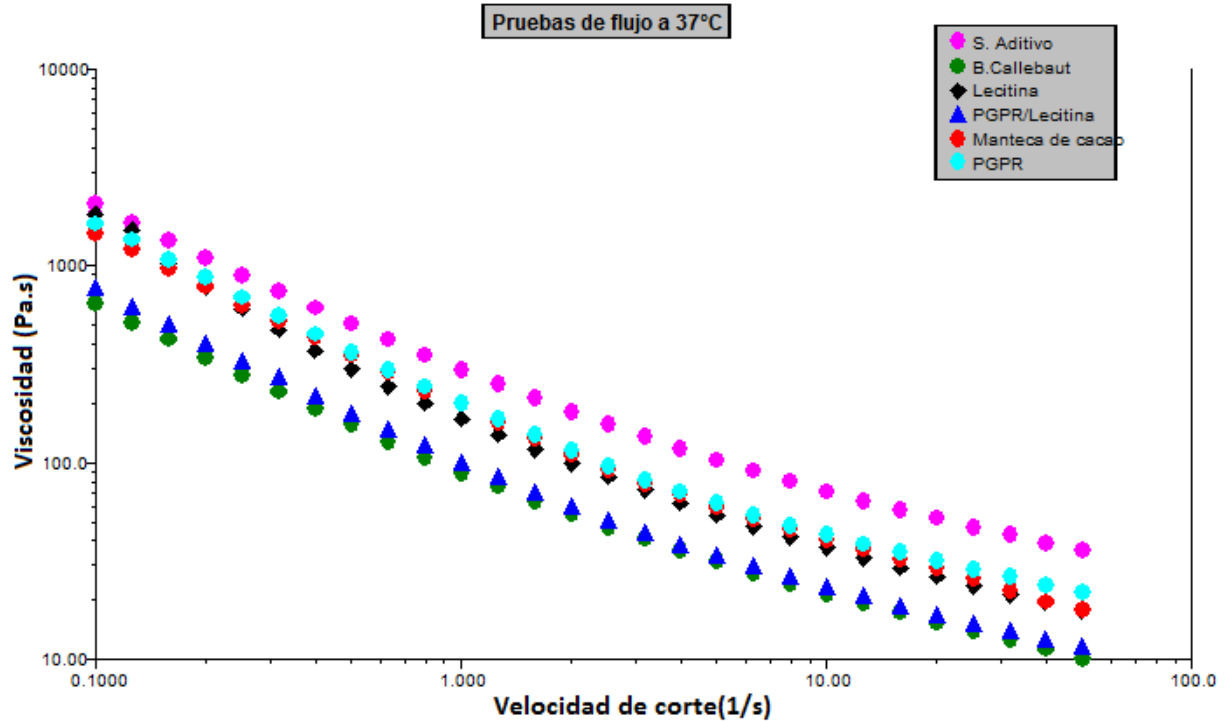


Fig. A.27, Muestras: Sin aditivo, B.Callebaut, 0.3% Lecitina, 0.15% PGPR, 0.3% Lecitina+0.15% PGPR, +3% Manteca de cacao. Viscosidad vs Velocidad cortante. 37°C

En esta gráfica que presenta todas las muestras de chocolate amargo con sus respectivos aditivos, se observa:

-Todas las muestras presenta una disminución en la viscosidad conforme aumenta la rapidez de corte.

-A magnitudes de rapidez de corte pequeñas [0-1(1/s)] se observan las disminuciones más drásticas con respecto a la velocidad de corte. Lo que conlleva a suponer la existencia un tiempo de transición en el chocolate.

-La muestra que presenta los valores de viscosidad de corte menores en todo el intervalo de prueba es la muestra comercial (B.Callebaut).Eso se podría explicar por una muestra que por su procesamiento posee una mayor integración en todos sus componentes por lo que muestra una menor viscosidad de corte.

-La muestra de mezcla de PGPR/Lecitina es la que presenta (después de la comercial) los valores de viscosidad menores, respecto a las otras muestras de chocolate con aditivo. Esto se puede explicar por una interacción entre la lecitina y el PGPR, que producen un efecto de disminución de la tensión superficial en el seno del material.

-Las muestras de lecitina, PGPR y manteca presentan comportamientos sumamente parecidos, siendo la muestra de lecitina la que demuestra valores ligeramente menores que las otras dos muestras. Es importante notar que la manteca y la lecitina tienen un efecto muy parecido sobre la viscosidad cortante, esto se puede explicar por qué al aumentar la cantidad de manteca de cacao en la fase dispersante conlleva a una reducción en la fricción de las partículas sólidas dentro del material, efecto que causa la lecitina dentro del chocolate.

-La muestra de chocolate sin aditivos es la que presenta los valores más altos de viscosidad en todo el intervalo de rapidez de corte evaluado.

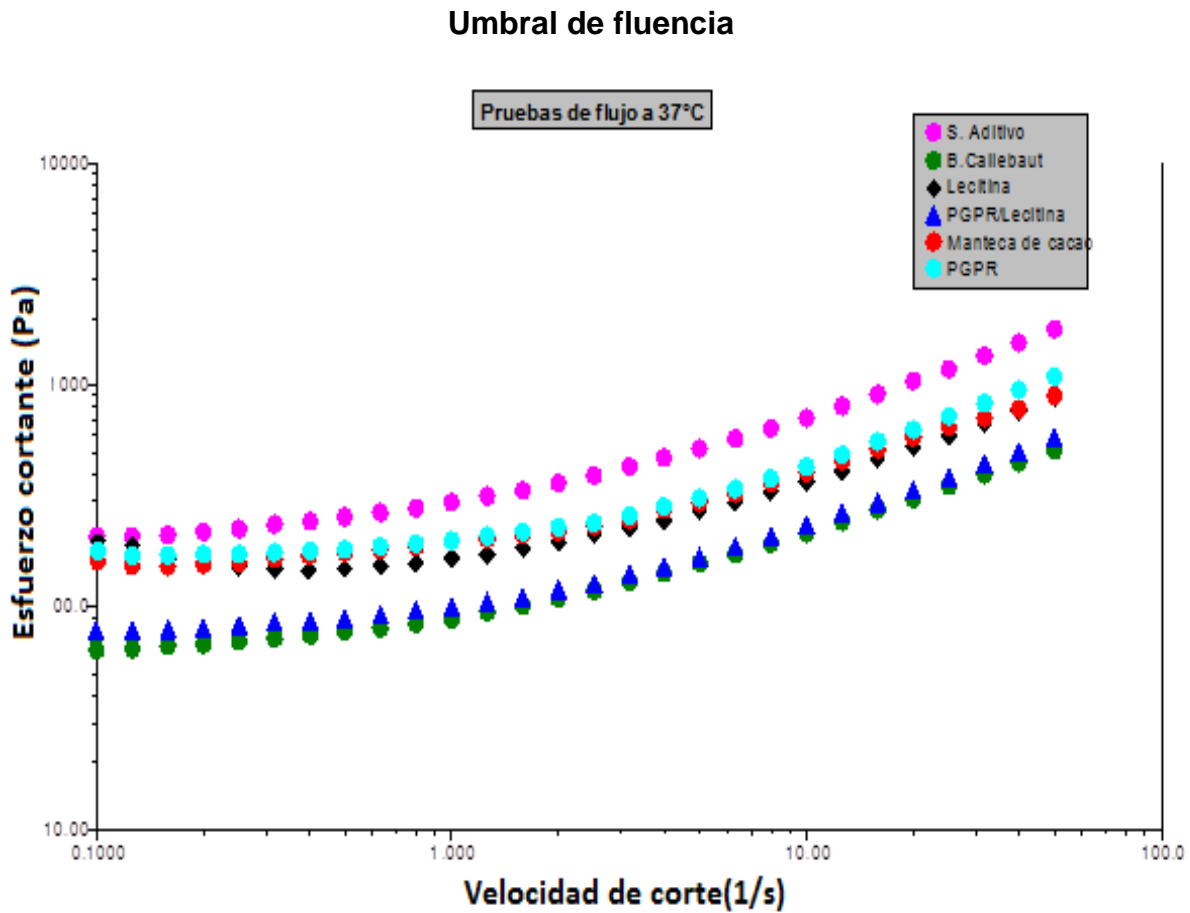


Fig. A.28, Muestras: Sin aditivo, B.Callebaut, 0.3% Lecitina, 0.15% PGPR, 0.3% Lecitina+0.15% PGPR, +3% Manteca de cacao. Esfuerzo cortante vs Velocidad cortante. 37°C

Muestra	Sin Aditivo	Lecitina 0.3%	Barry Callebaut	PGPR 0.15%	M. cacao +3%	0.15% PGPR + 0.3% Lecitina
Umbral de Fluencia (YV) (Pa)	1634	1520	515	1350	1210	625

En esta gráfica de esfuerzo cortante contra rapidez de cortante, se evalúa el umbral de fluencia de las diferentes muestras y se puede observar:

-El valor más bajo de umbral de fluencia lo presenta la muestra de chocolate comercial (B.Callebaut) seguida por la muestra que posee la mezcla de aditivos,

PGPR+Lecitina. Estas dos muestras presentan valores muy por debajo de las otras muestras evaluadas.

-Es posible observar el efecto entre los dos aditivos, Lecitina y PGPR sobre la reducción del esfuerzo necesario para producir una deformación en la muestra de chocolate amargo.

-Las siguientes muestras que presentan menor umbral de fluencia son la muestra con manteca de cacao, la muestra con PGPR y la muestra con lecitina en este respectivo orden.

-La muestra con el mayor umbral de fluencia es la que no contiene aditivo.

-El comportamiento que el chocolate demuestra es de un fluido viscoelástico que se adelgaza conforme el esfuerzo cortante aumenta.

Capítulo 8 Conclusiones

- El chocolate exhibe un comportamiento nonewtoniano, ya que los valores de viscosidad cortante varían según la rapidez de corte aplicada.
- El modulo elástico (G') en todas las formulaciones se mantiene relativamente constante conforme la frecuencia angular aumenta (temperatura disminuye).
- El modulo viscoso G'' se incrementa conforme la frecuencia angular aumenta (temperatura disminuye) en todas las formulaciones.
- Los valores de $Tan \delta$ se incrementan conforme la frecuencia angular lo hace, esto conlleva a suponer que el modulo viscoso domina en las muestras analizadas y en todo el intervalo de experimentación.
- En las pruebas de flujo es posible apreciar dos zonas en donde la viscosidad disminuye en la misma proporción a la rapidez de deformación, por lo que para esta formulación de chocolate existen un tiempo transitorio que es el mismo para todas la muestra evaluadas.
- Los aditivos agregados al chocolate amargo base (sin aditivo), 0.3% de lecitina, 0.15% de PGPR, y mezcla (0.3% lecitina + 0.15% PGPR) alteran fuertemente las propiedades reológicas, en particular los módulos dinámicos G' , G'' y $|G^*|$ del chocolate resultante.
- El empleo de manteca de cacao como aditivo, agregada en exceso al chocolate amargo base (sin aditivo) que ya la contiene, modifica los módulos dinámicos G' y G'' con respecto al chocolate amargo sin aditivo. La manteca de cacao al ser agregada a la formulación en exceso incrementa la fase dispersante, por lo que la fricción que habrían entre la fase dispersa y dispersante disminuye.

- La muestra de chocolate sin aditivo a velocidades de corte constante (5, 7 y 25 s^{-1}) presenta una viscosidad transitoria en el intervalo de 0-100 (s) lo que demuestra que los aditivos (lecitina y PGPR) agregan estabilidad a esta formulación de chocolate en tiempos iniciales.
- La muestra de chocolate comercial Barry Callebaut Extra Bitter presenta los valores más altos de G'' comparados con las otras muestras. Esto es debido a que aunque la muestra presenta la misma cantidad de grasa y tamaño de partícula, el procesamiento podría ser diferente en cuanto a horas de conchado, por lo que la integración de la fase dispersa mejora.
- La muestra de la mezcla Lecitina/PGPR y la muestra con 3% de manteca de cacao presentan comportamiento reológico similar entre sí, como lo muestran los módulos dinámicos G' y G'' , mientras que al examinar el $\text{Tan } \delta$, se observa una similitud entre la muestra con lecitina y manteca de cacao. Debido a que una pequeña cantidad de aditivos produce el mismo efecto reológico que la adición de una cantidad 10 veces mayor de manteca de cacao, y toda vez que el costo comercial de la manteca es mayor al de los aditivos (costo en formula), industrialmente sería deseable examinar más en detalle la proporción Lecitina/PGPR como aditivo sustituto de la manteca de cacao a fin de disminuir la cantidad de manteca pero manteniendo y, o mejorando tanto las propiedades reológicas adecuadas para el procesamiento, como las características sensoriales de flujo deseables del producto final.
- Evaluando la muestra según la variable de $\text{Tan } \delta$ se afirma cuál de las muestras analizadas exhiben un mayor carácter viscoso. Las muestras con el mayor carácter viscoso son (según este orden):

1.-Muestra comercial

2.-Mezcla de aditivos 0.3% lecitina + 0.15% PGPR

3.-.Muestra con 0.3%Lecitina

4.-Muestra con 3% adicional de manteca de cacao

5.-Muestra con 0.15% de PGPR

6.-Muestra sin aditivos

- La muestra de chocolate amargo con la mezcla lecitina y PGPR es la muestra que presenta los mayores cambios en las propiedades reológicas (G' , G'' y $Tan \delta$). Esta mezcla de aditivos presenta sinergias en cuanto a la interacción de la lecitina con el PGPR aplicados al chocolate y su modificación en las propiedades de fluencia.
- El uso de aditivos en el procesamiento de chocolate se vuelve indispensable cuando el chocolate se va a trabajar a velocidades de corte altas y bajas (elaboración de coberturas y tabletas), ya que como se observa en la experimentación, la diferencia entre las viscosidades de corte de las diferentes muestras son muy significativas.
- La formulación que tiene los menores valores de viscosidad (después de la comercial) en cuanto a las tres velocidades de corte evaluadas (0.5 0.7 y 25 1/s) es: 0.15% PGPR +0.3% lecitina.
- La adición de 0.15% de PGPR no tiene efecto sobre la viscosidad de corte pero si sobre el umbral de fluencia. Todo parece indicar que el mejor desempeño de este aditivo es cuando interactúa junto con la lecitina.
- La lecitina presenta un buen efecto en cuanto a la disminución de la viscosidad de corte y a los valores de $Tan \delta$ (solo por debajo del Mix PGPR/Lecitina), esto lleva a comprobar el importante efecto de la lecitina al situarse sobre las partículas dispersa y disminuir la resistencia al movimiento de estas partículas (leche y cacao principalmente).
- Teniendo en cuenta los requerimiento de fluencia (tanto de viscosidad como de umbral de fluencia) para la elaboración de tabletas de chocolate, se puede proponer que el mejor aditivo o mezcla de aditivos que facilite la elaboración tabletas es la mezcla de 0.3% de lecitina + 0.15% de PGPR.

- Para la elaboración de coberturas de chocolates la misma mezcla de lecitina + PGPR es la que mejor desempeño podría tener ya que presenta los menores valores en cuanto a umbral de fluencia, viscosidad cortante y $|G^*|$ así como los valores más altos de $Tan \delta$. Esta hipótesis estaría por comprobarse en futuros estudios donde se analice las aplicaciones directas de las mezclas propuestas (aditivos + chocolate) en la fabricación de la amplia gama de chocolates elaborados.
- El chocolate comercial empleado como una referencia en este estudio, es considerado en el mercado como un producto de alta calidad, por lo que la formulación propuesta incluyendo la mezcla de aditivos (0.3% de lecitina + 0.15% de PGPR) cumpliría con los requisitos de procesamiento y las características de producto final, por lo que su empleo comercial sería posible, sin embargo, como ya se mencionó también sirve como referencia para continuar el estudio del efecto que las mezclas de estos aditivos tienen sobre las formulaciones de chocolate amargo.

Pruebas de caracterización

- Humedad de licor: Esta prueba se realizó mediante una termobalanza
- Tamaño de partícula: Esta prueba fue realizada mediante un micrómetro digital Mitutoyo.
- El porcentaje de grasa en el licor de cacao por lotes de hexano fue determinado de la siguiente manera:

Volumen de hexano: 40 mL

Masa de manteca de cacao extraída: 2.6 g

Masa inicial de licor de cacao: 5g

$$\%manteca = \frac{\text{masa de manteca extraida}}{\text{masa de la muestra inicial de licor}} \times 100 \quad \%manteca = \frac{2.6g}{5g} \times 100$$

$$= 52\%$$

- Extracción de manteca de cacao por Soxhlet:

Volumen de hexano: 40 mL

Masa de manteca de cacao extraído: 1.65 g

Masa de inicial de licor de cacao: 5 g

$$\%manteca = \frac{1.65g}{5g} \times 100 = 33\%$$

- Acidez titulable:

$$Acidez = \frac{56.1 \times T \times V}{m}$$

T= Normalidad estandarizada de la solución de KOH

V=Volumen estandarizada de KOH (mL)

M= masa de manteca de cacao utilizada (g)

$$Acidez = \frac{\frac{56mgKOH}{1meqKOH} \times 10mL KOH \times \frac{0.05meq}{mLKOH}}{6.5gmuestra} = 4.35 \frac{mgKOH}{gmtra}$$

- Índice de Saponificación

Para determinar el índice de saponificación se utilizó la siguiente formula:

$$I.S = \frac{56.1 \times N(V2 - V1)}{G}$$

Dónde:

N=Normalidad ácido clorhídrico (0.5N)

V1= mL ácido clorhídrico de la determinación (0.5N)

V2= mL ácido clorhídrico en el blanco (0.5N)

G= masa de manteca de cacao (gramos)

I.S

$$= \frac{(25mL blanco - 11.4mL muestra)}{2g muestra} HCL \left(\frac{0.5meqHCL}{mLHCl} \right) \left(\frac{1meqKOH}{1meqHCL} \right) \left(\frac{56.1mgKOH}{1meqKOH} \right)$$

$$= 190.74 \frac{mgKOH}{gmtra}$$

NOM-186-SSA1/SCF1-2002

Existen normatividades que regulan los productos derivados del cacao y sucedáneos a chocolate (sabores a chocolates) así como sus características sanitarios. En el caso de México la norma correspondiente a chocolates es la: NOM-186-SSA1/SCFI-2002.

Esta norma entre muchas cosas que contiene, dictamina las composiciones mínimas de cacao o derivados que se pueden usar para poder ostentar en el empaque o embalaje el nombre de y tipo de chocolate. También establece un máximo en cantidad de ciertos aditivos que se pueden agregar.

Composición % m/m en base seca

Producto	Manteca de cacao total	Cocoa desgrasada totalmente	Sólidos totales de cacao	Grasa butírica total	Sólidos totales de leche	Sólidos totales de cacao y leche	Grasa vegetal diferente a la manteca de cacao (ver nota)
Chocolate	18,0	14,0	35,0				5,0
Chocolate amargo	22,0	18,0	40,0				5,0
Chocolate semiamargo	15,6	14,0	30,0				5,0
Chocolate con leche	20,0	2,5	25,0	2,5	14,0	40,0	5,0
Chocolate con alto contenido de leche	17,0	2,5	20,0	5,0	20,0	40,0	5,0
Chocolate con leche descremada	20,0	2,5	20,0	0,5	14,0	40,0	5,0
Chocolate blanco	20,0		20,0	3,5	14,0	34,0	5,0
Chocolate para mesa	11,0	9,0	20,0				5,0
Chocolate para mesa semiamargo	15,6	14,0	30,0				5,0
Chocolate para mesa amargo	22,0	18,0	40,0				5,0

Chocolate en polvo		1,8	18,0				
--------------------	--	-----	------	--	--	--	--

Nota: la adición de grasas vegetales distintas a la manteca de cacao no deberá exceder del 5% del total de las grasas del producto terminado, sin reducir el contenido mínimo de las materias de cacao.

Aquellos productos que no cumplan con las especificaciones señaladas en la tabla 12, podrán utilizar el término chocolate siempre y cuando se anteponga el texto: "Sabor a", usando la misma tipografía que la de la denominación.

Bibliografía

- 1.- NOM-186-SSA1/SCFI. Secretaria de Salud (2002). 10/11/12
- 2.- Michael Coe, Sophie D. La verdadera historia del chocolate. Fondo de Cultura Económica. 3ª Edición. Año 2000, pág. 23-37.
- 3.- Rosalia Montaya. Plan Rector Nacional de Cacao. SAGARPA (2011).
- 4.- Ind. Chocolate Manufacture. Becket .Ed. Blackwell Science. 4ª Edición (2009), pág 14.
- 5.- Lee KW, Kim YJ, Lee HJ, Lee CYJ. Cocoa has more phenolic phytochemicals and higher antioxidant capacity than teas and red wine. Agric. Food Chem. 2003, 51, 7292-7295.
- 6.- Becket. Manufacture. The royal society of chemistry. 4ª Edición (2009), pág 11.
- 7.- International Cocoa Organization (ICCO). <http://www.icco.org/about/growing.aspx> 10/11/12
- 8.- The Zaan. Cocoa Manual. ADM Cocoa. 5ª Edición (2006), pag 12.
- 9.- World Cocoa Foundation (2011). Facts and Figures.
- 10.- SAGARPA (2011). Plan Rector Chiapas de Cacao.
- 11.- Sistema de Información Agropecuaria de Consulta (SIACON) 2010.
- 12.- Procopio Lopez Andrade. INIFAP (2011). "Nuevas variedades para el 2012".
- 13.- SAGARPA-INIFAP. (2011) "Programa Estratégico para el Desarrollo Rural Sustentable de la Región Sur Sureste-Trópico húmedo de México".
- 14.- Coe, Sophie D., Coe, Michael. La verdadera historia del chocolate. Fondo de Cultura Económica, 2000, pág. 23-37.
- 15.- Chocolate Spread across Europe. Cadbury. <http://www.cadbury.co.uk> 10/11/12
- 16.- History of cocoa .Lindt <http://www.lindt.com> 10/11/12
- 17.- Candy Industry, January 2012.
- 18.- Patricia Hernandez. "Competitividad Nacional" Asociación Nacional de Fabricantes de Dulces, Chocolates y Similares A.C. (ASCHOCO), Año 2005.
- 19.- Berenice Rojas Pantoja (2006). "Factores que inciden en la competitividad de las Empresas de la industria chocolatera del Distrito Federal ". Tesis de Posgrado IPN.
- 20.- Susana Gonzales (2010) "La SE busca eliminar aranceles y elevar la importación de Cacao". México. La Jornada.
- 21.- United States Agency International Development (USAID), "Cacao y Competitividad en México", Año 2009.
- 22.- Nestlé "Presentación Corporativa" 2011, Fabrica Toluca chocolates y bebidas. Toluca 2012.
- 23.- Nielsen Advisor. Fabricantes de Chocolates Total México. Febrero 2013.

- 24.- Juan Manuela Díaz Alvares. "Apuntes sobre el proceso de fabricación de chocolate". Materia de Confeitería, 2011. FQUIM, UNAM.
- 25.- <http://www.Fermentandoyaprendiendo.blogspot.mx> 10/11/12
- 26.-The Zaan. Cocoa Manual. ADM Cocoa. 5° Edicion (2006), pag 15.
- 27.- Química de alimentos. Salvador Badui. Editorial Pearson. 4°Edicion. Pág 281.
- 28.- Rigel J.Liendo. "Sustitutos o remplazantes de la manteca de cacao". INIA. Centro Nacional de Investigaciones Agropecuarias. 2006 Colombia.
- 29.- Codex Alimentarius (2012).EUA.
- 30.- Química de alimentos. Salvador Badui. Editorial Pearson. 4°Edicion. Pag 150.
- 31.- <http://www.buhlergroup.com/northamerica>. 10/11/12
- 32.-IUPAC Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats, and Derivatives,6th Edition, Method 2001.
- 33.- Manual de manufactura de chocolate. Nestlé Servicios Industriales S.A de C.V.2011 Pág., 36.
- 34.- Arne Pederson. "La importancia de la Reologia en el chocolate" Confectionery, Palsgaard Industri de México. Enero 2010.
- 35.- Gösta Bylund. Dairy processing handbook. Published 1995 by Tetra pak processing systems Pág.38.
- 36.- Howard A. Barnes.Handbook of Elementary Rheology .University of Wales.2° Edicion. Año 2000 Pág. 5-9.
- 37.- Gunasekaran, Sundaram.Cheese rheology and texture.2° Edicion. Año 1957, Pag. 25.
- 38.- <http://www.cacaochocolade.nl> 10/11/12