



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**



**TESIS**

**“ESTUDIO REOLÓGICO MEDIANTE DETERMINACIONES OSCILATORIAS DE PEQUEÑA AMPLITUD Y DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES DE FLUJO EN FORMULACIONES DE CHOCOLATE/MENTA Y EMULGENTES COMERCIALES.”**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**  
**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**CÉSAR RAFAEL, FEERMAN MOLINA**

**MÉXICO, D.F.**

**AÑO 2015**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: Rodolfo Ruíz Trejo

**VOCAL:** Profesor: Filiberto Rivera Torres

**SECRETARIO:** Profesor: Oscar Hernández Meléndez

**1er. SUPLENTE:** Profesor: Edgar Núñez Rojas

**2° SUPLENTE:** Profesor: José Gabriel Téllez Romero

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

### **ASESOR DEL TEMA:**

Rodolfo, Ruíz Trejo

### **SUSTENTANTE:**

César Rafael, Feerman Molina



# Índice

1. Antecedentes.....	8
2. Introducción.....	9
3. Objetivo.....	10
4. Metodología:.....	10
5. Aspectos Económicos, Políticos y Tecnológicos de la Producción y Comercialización del Cacao.....	11
5.1. Panorama Internacional del Cacao.....	11
5.1.1. La comercialización del Cacao.....	11
5.1.2. Impacto comercial de la Manteca de Cacao.....	13
5.2. Panorama del Cacao y el Chocolate en México.....	14
5.2.1. Estadísticas.....	14
5.2.2. Desafíos.....	15
5.2.3. Alternativas.....	16
6. Proceso del Cacao y Chocolate.....	18
6.1. Fermentación.....	18
6.2. Secado.....	19
6.3. Limpieza.....	19
6.4. Tostado.....	19
6.5. Molienda Gruesa.....	20
6.6. Extracción de Manteca.....	20
6.7. Refinado.....	21
6.8. Conchado.....	21
6.9. Templado.....	22
7. Composición del Chocolate.....	24
7.1. Variaciones en los Ingredientes.....	24
7.2. Composición de la Manteca de Cacao.....	24
7.3. Composición del Polvo de Cacao.....	26
8. Reología y sus aplicaciones en el chocolate.....	27
8.1. Concepto de Reología.....	27
8.2. Tipos de Flujo.....	28
8.3. Viscoelasticidad.....	29

8.4.	Fluidos Newtonianos .....	30
8.5.	Fluidos No Newtonianos.....	30
8.6.	Pruebas Oscilatorias de Pequeña Amplitud SAOS.....	31
9.	Desarrollo Experimental .....	34
9.1.	Adquisición de Materia Prima .....	34
9.2.	Molienda y Descascarillado .....	35
9.3.	Caracterización de la Pasta de cacao .....	37
9.3.1.	Microscopia de Barrido (SEM) .....	37
9.3.2.	Porcentaje de Manteca de Cacao .....	37
9.4.	Caracterización de Manteca de Cacao Comercial.....	38
9.4.1.	Índice de Saponificación .....	38
9.4.2.	Acidez Titulable .....	40
9.4.3.	Punto de Fusión .....	41
9.5.	Selección de la formulación de chocolate base: Pasta de Cacao/Manteca de cacao/azúcar .....	41
9.6.	Elaboración de Formulaciones .....	42
9.6.1.	Preparación de los Ingredientes.....	43
9.6.2.	Mezcla de Ingredientes .....	44
9.6.3.	Conchado.....	44
9.7.	Caracterización reológica de las mezclas.....	45
10.	Resultados .....	46
10.1.	Caracterización de Pasta de Cacao .....	46
10.1.1.	Microscopía de Barrido (SEM).....	46
10.1.2.	Resultados para la determinación de la Manteca de Cacao en la Pasta.....	48
10.1.3.	Resultados de las pruebas fisicoquímicas a manteca de cacao comercial vs manteca extraída:.....	49
10.2.	Resultados de Pruebas de Flujo y Oscilación para las muestras elaboradas .....	50
11.	Conclusiones .....	87
12.	Bibliografía.....	89

## Índice de Tablas

Tabla 5-1 <b>Compañías chocolateras que figuran entre las Transnacionales con más ventas en confitería.</b> (Scully, 2014) .....	13
Tabla 7-1 <b>Porcentajes de glicéridos en manteca de cacao</b> (Wageningen University, 2014). .....	25
Tabla 7-2 <b>Composición de una Muestra de Polvo de Cacao</b> (Wageningen University, 2014).....	26
Tabla 9-1 <b>Formulación base sin aditivos para chocolate semi amargo.</b> .....	41
Tabla 9-2 <b>Formulaciones preparadas con lecitina de soya para chocolate semi amargo.</b> .....	42
Tabla 9-3 <b>Formulaciones preparadas con goma arábica para chocolate semi amargo.</b>	43
Tabla 9-4 <b>Formulaciones preparadas con carragenina lambda para chocolate semi amargo.</b> .....	43
Tabla 10-1 <b>Resultados obtenidos de la extracción por lotes de manteca de cacao.</b> .....	48
Tabla 10-2 <b>Resultados de pruebas de índice de saponificación.</b> .....	49
Tabla 10-3 <b>Resultados de pruebas de acidez Titulable.</b> .....	49
Tabla 10-4 <b>Valores de Punto de Fusión para muestras de manteca de cacao.</b> .....	49

## Índice de Figuras

Figura 5-1 <b>Precios del cacao (dólares/ Ton) a lo largo de los últimos 4 años</b> (International Cocoa Organization, 2013) .....	12
Figura 6-1 <b>Esquema de la transición y nomenclatura para los cristales de manteca de cacao.</b> (Smith & Malssen, 2015) .....	23
Figura 8-1 <b>Desplazamiento de partículas según el tipo de flujo.</b> .....	28
Figura 8-2 <b>Diagrama de Flujo cortante</b> (Barnes, 2000).....	29
Figura 8-3 <b>Representación de las Leyes de Newton (a) y Hooke (b)</b> (García Quesada, 2008).....	29
Figura 8-4 <b>Deformación oscilatoria aplicada un cuerpo</b> (García Quesada, 2008).....	31
Figura 8-5 <b>Representación del módulo complejo como combinación de vectores correspondientes a los módulos elástico y viscoso</b> (García Quesada, 2008).....	32
Figura 8-6 <b>Ejemplificación de pruebas SAOS</b> (Gunasekaram, 1957). .....	33
Figura 9-1 <b>Apariencia de las semillas de cacao</b> .....	34
Figura 9-2 <b>Molienda manual de las habas de cacao</b> .....	35
Figura 9-3 <b>Molino de Cuchillas del laboratorio de Ingeniería Química.</b> .....	36
Figura 9-4 <b>Apariencia de la pasta de cacao en la molienda por cuchillas.</b> .....	36
Figura 9-5 <b>Extracción de Manteca de Cacao, Filtrado por Gravedad.</b> .....	37
Figura 9-6 <b>Extracción de Manteca de Cacao, Filtrado al Vacío.</b> .....	38
Figura 9-7 <b>Equipo de Reflujo para la obtención del índice de Saponificación.</b> .....	39
Figura 9-8 <b>Apariencia de la muestra durante la prueba de Acidez Titulable.</b> .....	40

Figura 9-9 <b>Equipo de Conchado</b> .....	44
Figura 10-1 <b>Microscopía de Barrido para pasta de Cacao a 80x</b> .....	46
Figura 10-2 <b>Microscopía de Barrido para pasta de Cacao a 1500x</b> .....	47
Figura 10-3. <b>Microscopía de Barrido para pasta de Cacao a 3300x</b> .....	48
Figura 10-4 <b>Muestras con Aditivo al 0.5 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo. Viscosidad vs Rapidez de Corte, 37 °C</b> .....	50
Figura 10-5, <b>Muestras con Aditivo al 0.5 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo. G' vs Frecuencia Angular, 37 °C</b> .....	51
Figura 10-6 <b>Muestras con Aditivo al 0.5 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo. G'' vs Frecuencia Angular, 37 °C</b> .....	53
Figura 10-7 <b>Muestras con Aditivo al 0.5 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo.  G*  vs Frecuencia Angular, 37 °C</b> .....	54
Figura 10-8 <b>Muestras con Aditivo al 0.5 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo. Tan δ vs Frecuencia Angular, 37 °C</b> .....	56
Figura 10-9 <b>Muestras con Aditivo al 1.0 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo. Viscosidad vs Rapidez de Corte, 37 °C</b> .....	58
Figura 10-10 <b>Muestras con Aditivo al 1.0 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo. G' vs Rapidez de Corte, 37 °C</b> .....	59
Figura 10-11 <b>Muestras con Aditivo al 1.0 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo. G'' vs Frecuencia Angular, 37 °C</b> .....	60
Figura 10-12 <b>Muestras con Aditivo al 1.0 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo.  G*  vs Frecuencia Angular, 37 °C</b> .....	61
Figura 10-13 <b>Figura 10-13, Muestras con Aditivo al 1.0 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo. Tan δ vs Frecuencia Angular, 37 °C</b> .....	63
Figura 10-14 <b>Muestras con Aditivo al 1.5 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo. Viscosidad vs Rapidez de Corte, 37 °C</b> .....	65
Figura 10-15 <b>Muestras con Aditivo al 1.5 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo. G' vs Frecuencia Angular, 37 °C</b> .....	66
Figura 10-16 <b>Muestras con Aditivo al 1.5 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo. G'' vs Frecuencia Angular, 37 °C</b> .....	67
Figura 10-17 <b>Muestras con Aditivo al 1.5 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo.  G*  vs Frecuencia Angular, 37 °C</b> .....	68
Figura 10-18 <b>Muestras con Aditivo al 0.5 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo. Tan δ vs Frecuencia Angular, 37 °C</b> .....	70
Figura 10-19 <b>Pruebas de flujo para muestras adicionadas con lecitina a diferentes concentraciones. Viscosidad vs Rapidez de Corte, 37 °C</b> .....	72
Figura 10-20 <b>Muestras adicionadas con lecitina a diferentes concentraciones. G' vs Frecuencia Angular, 37 °C</b> .....	73
Figura 10-21 <b>Muestras adicionadas con lecitina a diferentes concentraciones. G'' vs Frecuencia Angular, 37 °C</b> .....	74
Figura 10-22 <b>Muestras adicionadas con lecitina a diferentes concentraciones.  G*  vs Frecuencia Angular, 37 °C</b> .....	75

Figura 10-23 <b>Muestras adicionadas con lecitina a diferentes concentraciones. <math>\tan \delta</math> vs Frecuencia Angular, 37 °C.</b> .....	76
Figura 10-24 <b>Pruebas de Flujo, Muestras adicionadas con goma arábica a diferentes concentraciones. Viscosidad vs Rapidez de Corte, 37 °C.</b> .....	77
Figura 10-25 <b>Muestras adicionadas con goma arábica a diferentes concentraciones. <math>G'</math> vs Frecuencia Angular, 37 °C.</b> .....	78
Figura 10-26 <b>Muestras adicionadas con goma arábica a diferentes concentraciones. <math>G''</math> vs Frecuencia Angular, 37 °C.</b> .....	79
Figura 10-27 <b>Muestras adicionadas con goma arábica a diferentes concentraciones. <math> G^* </math> vs Frecuencia Angular, 37 °C.</b> .....	80
Figura 10-28 <b>Muestras adicionadas con goma arábica a diferentes concentraciones. <math>\tan \delta</math> vs Frecuencia Angular, 37 °C.</b> .....	81
Figura 10-29, <b>Pruebas de flujo, Muestras adicionadas con carragenina a diferentes concentraciones. Viscosidad vs Rapidez de Corte, 37 °C.</b> .....	82
Figura 10-30 <b>Muestras adicionadas con carragenina a diferentes concentraciones. <math>G'</math> vs Frecuencia Angular, 37 °C.</b> .....	83
Figura 10-31 <b>Muestras adicionadas con carragenina a diferentes concentraciones. <math>G''</math> vs Frecuencia Angular, 37 °C.</b> .....	84
Figura 10-32 <b>Muestras adicionadas con carragenina a diferentes concentraciones. <math> G^* </math> vs Frecuencia Angular, 37 °C.</b> .....	85
Figura 10-33 <b>Muestras adicionadas con carragenina a diferentes concentraciones. <math>\tan \delta</math> vs Frecuencia Angular, 37 °C.</b> .....	86

## 1. Antecedentes

Dentro del territorio nacional existen desafíos no sólo tecnológicos, sino políticos, económicos y hasta culturales, de tal suerte que es requerida una estrategia integral para poner en competencia a los artesanos y pequeños productores, sin comprometer con ello la calidad y tradición endémicas de los productos elaborados. La industria nacional se ha visto limitada por la escasa información y tecnología para competir contra las empresas extranjeras, las cuales mantienen en secrecía los resultados de la investigación de las propiedades y las mejoras tanto para el cacao como para su procesamiento.

El presente estudio se enfoca en obtener datos de relevancia acerca de las propiedades reológicas de formulaciones de chocolate/menta, como una alternativa a la comercialización del cacao procesado y sus múltiples modificaciones con emulgentes. El papel de los emulgentes como modificadores de comportamiento reológico es de gran importancia porque mejoran las propiedades deseables de flujo y, en consecuencia, permiten reducir la adición extra de manteca de cacao en las mezclas de chocolate.

La descripción reológica de estas formulaciones se efectuó mediante determinaciones oscilatorias de pequeña amplitud en flujo cortante simple, pruebas que proporcionaron información del comportamiento de los módulos elástico,  $G'(\omega)$ , y viscoso  $G''(\omega)$ . Pruebas de flujo cortante estacionario mostraron el comportamiento de la viscosidad con respecto a la rapidez de deformación. Se empleó un reómetro AR-G2 de TA Instruments con una geometría de platos paralelos de 40mm.

La información generada estará accesible al público en general, y en particular a los productores naciones. En este aspecto, es oportuno presentar una reseña de la problemática y alternativas de la industria del chocolate en México, en contraste con la industria y mercado globales.

## 2. Introducción

A pesar de ser originario de América Latina (Andrade Aguirre, 2007), el Cacao es una industria que ha quedado fuera del alcance de la competencia para las empresas latinoamericanas y especialmente las nacionales; las industrias líderes principalmente transnacionales, han trasladado sus fuentes de materia prima al medio oriente y África, como lo hace constar el informe de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura:

“La producción mundial de cacao ha tenido crecimiento anual aproximada de 2,2 por ciento desde 2000 hasta 2010, comparado a una tasa de 1,7 por ciento en los diez años anteriores. Durante el mismo período, la participación de África en la producción mundial se encontró en un 68 por ciento, mientras que la del Lejano Oriente en 18 por ciento, la de América Latina y el Caribe en 14 por ciento” (Departamento Económico y Social FAO, 2004).

El procesamiento del cacao y sus derivados ha sufrido transformaciones a lo largo del tiempo, se han mejorado las tecnologías y automatizado los procesos, migrando de una producción artesanal e incluso ceremonial, a una producción en masa, necesaria para satisfacer la demanda tanto de la materia prima como de sus derivados y productos terminados.

Dichos cambios, aunados a factores políticos, económicos y sociales, se han manifestado en fluctuaciones de precios, descubrimiento de nuevos métodos de procesamiento y grandes inversiones por grandes corporaciones en investigación y desarrollo ya que de acuerdo con Jahurul “La industria del cacao es fluctuante pero prometedora, adicional a la comercialización con fines de confitería, se han encontrado propiedades benéficas a la salud para el ser humano en los componentes del cacao y sus productos derivados”(M.H.A. Jahurul, 2013).

Los pequeños productores nacionales con frecuencia se restringen a la elaboración de chocolate para bebida, producto de procesamiento mínimo que consiste básicamente en tablillas de una mezcla de licor de cacao con azúcar. No obstante, pueden trascender de la elaboración artesanal de chocolate, mediante el conocimiento de las diferentes etapas en el procesamiento de chocolate y la incursión en la comercialización de productos de reducida presencia comercial en el mercado interno. Tal es el caso de las formulaciones de chocolate/menta. Es en este contexto que surge el presente proyecto.

### **3. Objetivo**

Estudiar el comportamiento de los módulos dinámicos elástico y viscoso y las propiedades de flujo viscosidad y límite de fluencia en formulaciones de chocolate/menta adicionadas con emulgentes: lecitina, carragenina y goma arábica.

### **4. Metodología:**

- a) Revisión bibliográfica. Búsqueda y lectura de artículos, libros y tesis relacionados al tema.
- b) Caracterizar los principales componentes de la formulación: manteca de cacao comercial y licor de cacao.
- c) Preparación de formulaciones de chocolate semi-amargo que cumplan con los estándares de la norma oficial mexicana para proporciones de cacao, manteca de cacao, y azúcar.
- d) A partir de las formulaciones de chocolate semi-amargo previamente seleccionadas, elaborar las mezclas modificadas con los emulgentes a tres proporciones de cada aditivo (lecitina de soya, goma arábica, carragenina lambda).

## 5. Aspectos Económicos, Políticos y Tecnológicos de la Producción y Comercialización del Cacao.

### 5.1. Panorama Internacional del Cacao

El cacao como materia prima presenta alta volatilidad en el mercado, esto debido a diversos factores que afectan los precios finales en su comercialización: pérdidas de cosecha, plagas, incertidumbre de los mercados internacionales, convenios comerciales a largo plazo, entre otros.

#### 5.1.1. La comercialización del Cacao

Existen alrededor de 18 variantes del cacao, existiendo diferencias en la composición de sus habas, el sabor, la resistencia a plagas y la adaptación a climas, todo ello modificando la calidad de los productos terminados y por ende en su valor comercial, entre las más importantes destacan:

**Trinitario:** es un cruce entre el criollo y el forastero, aunque su calidad es más próxima al del segundo. Como su nombre sugiere, es originario de Trinidad donde, después de un terrible huracán que en 1727 destruyó prácticamente todas las plantaciones de la Isla, surgió como resultado de un proceso de cruce. De este modo, heredó la robustez del cacao forastero y el delicado sabor del cacao criollo, y se usa también normalmente mezclado con otras variedades. Como ejemplo de un trinitario tenemos al Carenero Superior, de Barlovento, al este de Caracas, en el estado de Miranda, Venezuela.

**Forastero:** Originario de la alta Amazonia. Se trata de un cacao normal, con el tanino más elevado. Es el más cultivado y proviene normalmente de África. El grano tiene una cáscara gruesa, es resistente y poco aromático. Para neutralizar sus imperfecciones, requiere un intenso tueste, de donde proceden el sabor y el aroma a quemado de la mayoría de los chocolates. Los mejores productores usan granos forasteros en sus mezclas, para dar cuerpo y amplitud al chocolate, pero la acidez, el equilibrio y la complejidad de los mejores chocolates proviene de la variedad criolla.

**Criollo:** Es el cacao genuino y fue bautizado así por los españoles al llegar a México. Se cultiva en Perú, Venezuela (fundamentalmente en Chuao), Honduras, Colombia, Ecuador, Nicaragua, Guatemala, Trinidad, Bolivia, Jamaica, México, Granada; y en el Caribe, en la zona del océano Índico y en Indonesia. Es un cacao reconocido como de gran calidad, de escaso contenido en tanino, reservado para la fabricación de los chocolates más finos. El árbol es frágil y de escaso rendimiento. El grano es de cáscara fina, suave y poco aromática. Representa, como mucho, el 10% de la producción mundial. Un ejemplo de la variedad criolla es el cacao Ocumare proveniente del Valle de Ocumare de la Costa, Venezuela. (Cacao México, 2015)

Factores como plagas y pérdidas de cosechas por el cambio climático, han hecho que se tienda al cultivo del cacao forastero, el cual es más resistente con el fin de disminuir el riesgo, de ahí que la proporción de los cultivos sea un factor importante al fijar el precio.

La realización de convenios comerciales a largo plazo es otro factor de alto impacto, ya que el fijar precios puede basarse en pronósticos de riesgo y comercialización a largo plazo, por otra parte al realizar este tipo de convenios se favorecen mercados específicos, por ejemplo hoy en día la mayoría de la producción de cacao es adquirida en Costa de Marfil, en África.

Debido a este tipo de factores, los precios del cacao tienden a ser muy fluctuantes, como se observa en la figura 1, entre el primer trimestre del 2010 y el primer trimestre del 2014 los precios han ido desde poco más de 2000 usd/ton hasta poco más de 3500 usd/ton, convirtiéndose también en una inversión de riesgo para el sector primario.

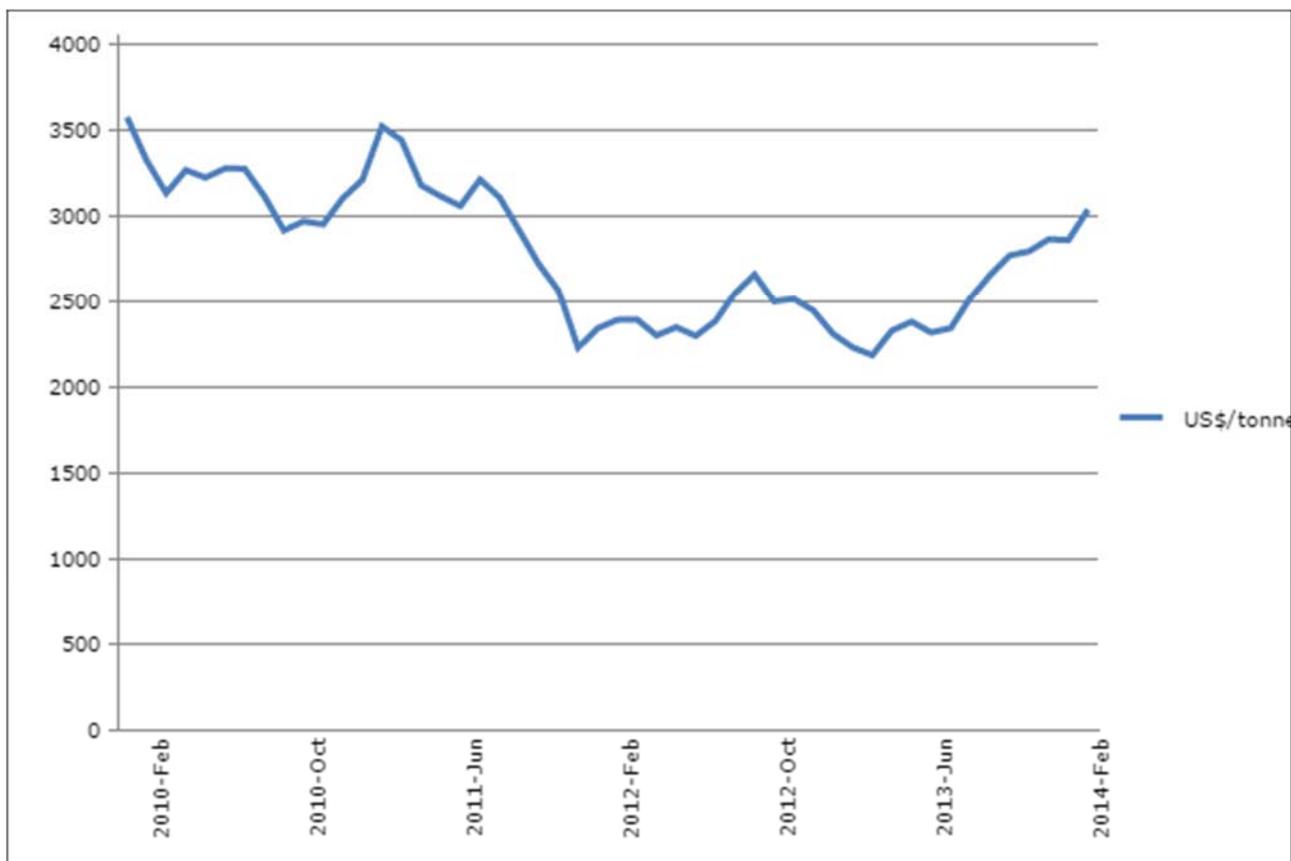


Figura 5-1 **Precios del cacao (dólares/ Ton) a lo largo de los últimos 4 años** (International Cocoa Organization, 2013)

En este panorama volátil, las principales empresas comercializadoras del cacao y sus derivados han encontrado un negocio prolífico, de acuerdo con los resultados mundiales de las 100 compañías globales más grandes de la confitería, por lo menos 10 transnacionales se dedican a la manufactura del chocolate (Scully, 2014), lo cual demuestra que empleando una adecuada estrategia comercial, aunado a la mejora de tecnologías para la producción, es un negocio altamente rentable y una fuente importante de activos para el país.

Para la industria Alimentaria, el cacao es de acuerdo con Firestone, uno de los más importantes y rentables segmentos (Firestone, 1999), además con base en los datos históricos de producción del cacao y sus derivados, la demanda ha superado cada vez más a la oferta, incrementando a largo plazo su precio de venta, así como los esfuerzos de la industria por encontrar sustitutos satisfactorios a componentes.

**Tabla 5-1 Compañías chocolateras que figuran entre las Transnacionales con más ventas en confitería. (Scully, 2014)**

Compañía	Ventas Netas en 2013 (Millones de dólares)
<b>Mars Inc (USA)</b>	17,640
<b>Mondelēz International Inc (USA)</b>	14,862
<b>Nestlé SA (Switzerland)</b>	11,760
<b>Meiji Holdings Co Ltd (Japan)</b>	11,742*
<b>Ferrero Group (Italy)</b>	10,900
<b>Hershey Foods Corp (USA)</b>	7,043
<b>Arcor (Argentina)</b>	3,700
<b>Chocoladenfabriken Lindt &amp; Sprüngli AG (Switzerland)</b>	3,149
<b>Ezaki Glico Co Ltd (Japan)</b>	3,018*
<b>Yildiz Holding (Turkey)</b>	2,500

### 5.1.2. Impacto comercial de la Manteca de Cacao

La manteca de cacao, por ser la única fase fluida en las formulaciones y una grasa sólida, tiene aplicaciones comerciales muy importantes, además de su gran impacto en las propiedades organolépticas que le da al producto final, puede ser utilizada como base para la elaboración de cosméticos, ya que tiene la propiedad de retener el agua sobre la piel humana, razón por la cual puede tener también aplicaciones farmacéuticas.

Debido a la baja proporción y la dificultad técnica de su producción, se han buscado sustitutos de manteca de cacao, para este caso se han propuesto mezclas y modificaciones de aceite de palma, grasas presentes en el centro de la semilla de mango, manteca de karité, entre otros (M.H.A. Jahurul, 2013).

El presente estudio se enfoca en obtener datos de relevancia acerca de las propiedades reológicas del cacao y sus modificaciones con emulgentes, con el fin de facilitar el acceso a la información en cuanto a las propiedades y efectos en el procesamiento que implica el uso de estos aditivos, de fácil acceso a la industria, para sustituir la adición extra de manteca de cacao en las mezclas de chocolate, asimismo las modificaciones de estos emulgentes según la aplicación deseada en el producto final.

## **5.2. Panorama del Cacao y el Chocolate en México**

### **5.2.1. Estadísticas**

De acuerdo con la encuesta Nacional Agropecuaria 2012, elaborada por el INEGI, para dicho año en México existían 81mil hectáreas de cacao sembradas, de las cuales 77mil fueron cosechadas, dando una producción de 37mil toneladas ese año. (Sala de Prensa INEGI, 2014)

Esto representa un ligero repunte, ya que del 2001 al 2009 la producción de cacao había disminuido a nivel nacional un 47%, pasando de 46700 a 24700 toneladas, atribuido principalmente a la enfermedad denominada moniliasis. (Cacao Mexico, s.f.).

Estos datos demuestran una alta volatilidad en la producción nacional, un cambio de casi el 50% de producción en apenas una década, lo cual puede considerarse, para una empresa multinacional, como un mercado de riesgo, por lo cual México se ha mantenido como un proveedor secundario.

Asimismo, dada la falta de estrategias adecuadas de producción y comercialización, los productos nacionales derivados del cacao se elaboran artesanalmente, recibiendo ocasionalmente apoyos gubernamentales destinados a la producción agrícola en general, es decir, con poca especialización en las necesidades particulares de este segmento, entre ellos se encuentran el Programa de Fomento a la Agricultura, Programa de Desarrollo Rural, y el Apoyo para Proyectos Productivos en Núcleos Agrarios, todos ellos de la SAGARPA. (SAGARPA, 2014)

### 5.2.2. Desafíos

A pesar de la aparente mejora en producción, México sigue importando alrededor del 50% del Cacao y tiene sólo 2.45% de la producción mundial (Cacao México, 2015), lo cual deja pocas expectativas para realizar exportaciones

Además de los desafíos tecnológicos en la producción artesanal de chocolate y procesamiento del cacao, se suman los desafíos fiscales para su comercialización en el territorio nacional, esto aunado a la complejidad que representa para los pequeños productores y productores artesanales la exportación del cacao y sus derivados a otros países por medios propios.

De acuerdo con el anexo 3 de la Miscelánea Fiscal para el 2015, publicada en diciembre del 2014 en el diario Oficial de la Federación, y con entrada en vigor a partir de enero de 2015, se continuará aplicando un Impuesto Especial sobre producción y Servicios del 8% hacia: “ Productos que por sus ingredientes se ubican en la definición de chocolate o productos derivados del cacao, independientemente de su denominación comercial o la forma en la que se sugiere sean consumidos, se encuentran gravados para efectos del IEPS” (Diario Oficial de la Federación de México, 07), lo cual se especifica en el reglamento vigente:

El artículo 2, fracción I, inciso J), numeral 3 de la Ley del IEPS, establece que se aplicará una tasa del 8% al valor de la enajenación o, en su caso, la importación de chocolate y demás productos derivados del cacao, con una densidad calórica de 275 kilocalorías o mayor por cada 100 gramos.

El artículo 3, fracciones XXVIII y XXIX de la Ley referida, disponen que se entiende por chocolate, al producto obtenido por la mezcla homogénea de cantidades variables de pasta de cacao, o manteca de cacao, o cocoa con azúcares u otros edulcorantes, ingredientes opcionales y aditivos para alimentos, cualquiera que sea su presentación; y por derivados del cacao, la manteca de cacao, pasta o licor de cacao, torta de cacao, entre otros, respectivamente.

En ese sentido, se observa la existencia de diversos productos que se enajenan o importan bajo denominaciones comerciales tales como polvo de chocolate, alimento en polvo para preparar una bebida sabor chocolate, extractos, modificadores, entre otros, cuyos ingredientes corresponden a los que la Ley del IEPS identifica como propios del chocolate o de productos derivados del cacao, por lo que con independencia de su denominación comercial se deben considerar gravados en los términos del artículo 2, fracción I, inciso J), numeral 3 de la citada ley, siempre que al momento de su enajenación o importación contengan una densidad calórica de 275 kilocalorías o mayor por cada 100 gramos.

Por lo anterior, se considera que realizan una práctica fiscal indebida aquellos contribuyentes que enajenen o importen chocolate o productos derivados del cacao, con una densidad calórica de 275 kilocalorías o mayor por cada 100 gramos y no paguen o trasladen el IEPS por considerar que:

- I. El nombre o denominación comercial de los alimentos que enajenan o importan no es el de chocolate o productos derivados del cacao o,
- II. Una vez que el consumidor final al mezclar, diluir o combinar dichos alimentos con otras sustancias o ingredientes, el producto resultante tiene una densidad calórica menor a 275 kilocalorías por cada 100 gramos o en virtud de que se modifica su naturaleza de sólido a líquido (Diario Oficial de la Federación de México, 07).

Por otra parte, como se aprecia en las estadísticas del 2012, las plagas son un factor importante de riesgo a considerar, una de las principales es la moniliasis, causada por *Moniliophthora roreri*, em, los resultados de un estudio realizado en la región Costa-Soconusco de Chiapas, “indican que el hongo logra desarrollar un ciclo completo en un promedio de 183 días y alcanza una alta incidencia de la enfermedad debido a su capacidad de infectar todos los estados de desarrollo de los frutos. Los más susceptibles son los de uno a tres meses de edad; muestran deformación, manchas y estroma esporulante; el daño es de 80 a 100% de cuatro a cinco meses, el único síntoma visible es la decoloración del tejido. En cuanto al tiempo que tardan los síntomas y signos en manifestarse, se observó que el número de días es mayor a lo reportado por otras regiones donde se ha presentado la enfermedad” (López-Báez, 2014).

### **5.2.3. Alternativas**

Para afrontar los desafíos por la moniliasis, empresas privadas y organizaciones no gubernamentales han puesto en marcha programas de apoyo, como la donación de especímenes de cacao resistentes a la plaga.

Ejemplo de ello es que el productor de chocolate Hershey’s, en 2012 inició un proyecto para apoyo a los productores mexicanos, que se trata de una iniciativa en la que se invirtieron 2.8 millones de dólares en 10 años.

El proyecto, denominado México Cacao apuntó a proveer a lo largo de 10 años árboles de cacao tolerantes a la enfermedad, así como entrenar en la renovación de los cultivos y fomentar buenas prácticas agrícolas. (Notimex, 2012).

Los resultados de este proyecto, así como información importante para proveedores e inversionistas ha sido llevada a disposición del público a través de la organización Cacao México, la cual se dedica a orientar a los microempresarios y productores en estrategias de producción y comercialización, así como a la difusión de noticias de interés para este sector productivo (Cacao México, 2015).

Por otra parte, para enfrentar los desafíos tecnológicos se han publicado artículos, informes y tesis entre otros con colaboración con instituciones públicas y privadas del país, asimismo se han desarrollado programas de investigación y desarrollo por instituciones privadas sin fines de lucro, por ejemplo la organización Cacao México ha implementado un programa que incluye un estudio del Cacao en nuestro país en asociación con la fundación Pronatura (Cacao México, 2015).

Los proyectos a desarrollar por ambas instituciones son

- Un Centro de Investigación y Desarrollo.
- Vivero de Alta Tecnología.
- Plantaciones Experimentales.
- Jardín Clonal.

Asimismo en el ámbito fiscal, existe la oportunidad de que los pequeños productores puedan acceder al Régimen de Incorporación Fiscal (RIF), lo cual le permite a las personas físicas ingresar al mercado formal con tributación reducida, de acuerdo con las últimas modificaciones aplicables el 2015, una persona que recibe un salario o bien, recibe honorarios por el régimen de asimilados al salario, puede afiliarse independientemente de su otra actividad al Régimen de Incorporación Fiscal como persona física con actividad empresarial (Diario Oficial de la Federación Mexicana, 30).

La condonación de impuestos a través del régimen de incorporación fiscal es del 100% el primer año, posteriormente el pago de impuestos se incrementarán a razón de 10% anual hasta llegar a una tributación sin subsidio después del año 10. (Diario Oficial de la Federación Mexicana, 2014).

Aunque hay ciertos incentivos fiscales y programas gubernamentales que se pueden aprovechar para impulsar la producción nacional, el apoyo mejor dirigido a la producción chocolatera mexicana se encuentra en manos de organizaciones no gubernamentales e iniciativas del ámbito privado.

## 6. Proceso del Cacao y Chocolate

### 6.1. Fermentación

Durante la fermentación, se eleva la temperatura de los granos, teniendo este proceso una duración de alrededor de 3 días, durante este tiempo se liberan enzimas que provocan la descomposición de las habas de cacao formando azúcares y ácidos, precursores del sabor característico del chocolate.

Algunas técnicas de fermentación se basan en colocar las habas y pulpa en cajas, las cuales son removidas a diario, favoreciendo a aquellas bacterias que requieren oxígeno, tales como la acetobacter, por lo que se favorece la producción de ácido acético por fermentación aeróbica a la vez que las levaduras y bacterias que se ven desfavorecidas por la presencia de oxígeno producen menores cantidades de etanol (Beckett S. , 1995).

Aunque la fermentación puede favorecerse a diferentes productos de acuerdo con el oxígeno disponible Beckett señala que existen 3 etapas principales por las que pasa el cacao en este proceso: (Beckett S. , 2011).

1. Alcohólica: La primer etapa es dominada por levaduras, en una fermentación anaeróbica, dura de 24 a 36 horas y en ella las levaduras convierten los azúcares en alcohol bajo condiciones de pH inferiores a 4, provocados por el ácido acético, por lo general las semillas mueren al segundo día de esta etapa debido a los alcoholes y ácidos ya que el incremento de la temperatura no es considerable.
2. Láctica: En esta etapa dominan las bacterias de la fermentación láctica, en la que se convierten los azúcares en ácido láctico, aunque estas bacterias están presentes desde el inicio, dominan entre las horas 48 a 96.
3. Acética: En esta los alcoholes se convierten en ácido acético, es muy exotérmica por lo que las temperaturas suelen rebasar los 50 °C, las bacterias presentes varían según la región y el clima.

Cabe mencionar que este proceso la pulpa juega un papel importante, ya que al estar en el exterior, permiten la formación de etanol a partir de los azúcares presentes, promoviendo a través de bacterias la formación de ácido láctico y acético, los cuales pueden permearse hacia los granos, modificando también el sabor y composición finales del cacao, al tiempo que incrementan la acidez provocando la muerte del haba.

Becket también hace énfasis en otras reacciones de importancia mayor, por ejemplo las proteínas y los péptidos reaccionan con polifenoles para dar el color característico de la cocoa, mientras que otras proteínas reaccionan con la sacarosa para originar otros precursores de sabor, finalmente se forman aminoácidos en los cuales se rompen algunas cadenas proteicas y aportando variaciones a las notas de sabor finales. (Beckett S. , 1995).

## **6.2. Secado**

El proceso de secado evita que el cacao adquiera un sabor desagradable o se vuelva inutilizable, los valores de humedad adecuados para el procesamiento del cacao se encuentran entre 6 y 8 %, a valores menores que este las habas se volverán quebradizas y difíciles de transportar y procesar, mientras que a valores mayores pueden favorecerse el crecimiento de hongos, los valores altos de humedad pueden alcanzarse incluso después de un secado adecuado, por ejemplo cuando la humedad del ambiente es alta y se transportarán o almacenarán las habas durante un periodo prolongado de tiempo.

## **6.3. Limpieza**

Al ser cosechados, los granos de cacao contienen tierra, piedras, restos orgánicos de plantas e incluso algunos metales, por lo que si se permitiera que estos materiales entraran en el proceso además de potenciales daños a la maquinaria de procesamiento, se estaría provocando que en el proceso de tostado el chocolate adquiriera un sabor desagradable por el material orgánico incinerado.

Para evitar esto existen estrategias para quitar cada tipo de componente, por ejemplo se extraen los metales con ayuda de un campo magnético, el polvo por aspirado y las rocas a través de vibraciones y soplado que permiten separarlas debido a la diferencia de densidad que representan las rocas con respecto a las habas de cacao.

## **6.4. Tostado**

El proceso de tostado detona la formación de precursores del sabor en las habas de cacao, asimismo permite que bacterias como la salmonera mueran en esta etapa del proceso por acción de las altas temperaturas actuando en conjunto con la humedad remanente del cacao.

Debido a que en esta parte del proceso es donde mueren agentes biológicos nocivos para el ser humano, el proceso de tostado es un punto crítico cuando se trabaja bajo un análisis HACCP, ya que en caso de no existir un tostado adecuado, los agentes nocivos pueden transmitirse al resto de los productos en procesos posteriores.

Asimismo durante el proceso de tostado se lleva a cabo la reacción de Maillard, la cual es la que le da el sabor característico y agradable a los alimentos cocidos, en dicha reacción participan muchos compuestos de bajo peso molecular, así como reacciones y productos intermedios.

El proceso de tostado puede llevarse en las habas, lo cual facilitará separar las cáscaras de las mismas en procesos posteriores, sin embargo será requerida una mayor cantidad de energía para elevar la temperatura tanto de la cáscara como del grano de cacao, y parte de la manteca migrará a la cáscara, por lo que se perderá el separar esta última.

Finalmente un problema importante en aplicar el tostado a las habas es que, al ser de diferente tamaño, el tostado no será uniforme, para afrontar dicho desafío algunos productores en menor escala llevan a cabo el tostado en lotes pequeños, a los cuales aplican una selección parcial de las semillas según su tamaño.

Una alternativa a tostar el haba completa es tostar los granos de cacao descascarillados o incluso el licor del cacao, para tal efecto se hace un precalentamiento rápido del haba completa, con el fin de que la cascara sea retirada con facilidad, posterior a esto se aplica el tostado definitivo o bien se aplica la molienda para tostar el licor de cacao.

Si se opta por la última alternativa hay que controlar con mayor cuidado el nivel de humedad: humedades de 10% provocarán la formación de sólidos difíciles de procesar, mientras que humedades menores de 3% provocarán que se obtenga un sabor pobre.

### **6.5. Molienda Gruesa**

Esta etapa es económicamente importante, el objetivo no es obtener partículas demasiado finas, pero si lo suficiente para que puedan ser procesadas posteriormente.

Uno de los objetivos principales es liberar la manteca de cacao del interior de los cotiledones, esto se logra rompiendo las barreras de celulosa en que la manteca se encuentra, después de 2 ciclos de molienda la viscosidad aparente se reduce hasta menos de 2 Pa.s, esto se explica ya que la manteca liberada ayuda a las partículas sólidas a fluir.

La manteca de cacao es uno de los ingredientes más caros, por lo que es importante utilizar toda la disponible en las propias semillas de cacao.

### **6.6. Extracción de Manteca**

La manteca de cacao de mejor calidad se obtiene por presión mecánica, un procedimiento habitual es alimentar licor de cacao precalentado en una prensa horizontal, a una presión entre 40 a 50 MPa. Dado que los granos de cocoa suelen tener un aproximado de 55% de manteca de cacao a dichas condiciones prácticamente la mitad de la manteca es extraída, si es requerida una mayor cantidad se puede incrementar la presión hasta dejar incluso un 8% de grasa en el licor original. (Beckett S. , 1995).

Por procesos de prensa a los granos enteros se pueden obtener mantecas de menor calidad, sin embargo es importante cuidar los niveles de ácidos grasos libres, así como el valor de saponificación, esto con el fin de evitar sabores jabonosos o desagradables, en otros casos es necesario desodorizar la manteca extraída si se empleará para chocolate blanco, ya que su sabor característico aunque favorable para el chocolate entero, puede ser desagradable independientemente; el proceso de desodorización de puede llevar a cabo al vacío a través de una destilación al vapor.

## **6.7. Refinado**

Para poder alcanzar el tamaño de partícula deseado (30 micras aproximadamente) suelen ser necesarias dos corridas de molienda, ya que por lo general un equipo de molienda es eficiente reduciendo 10 veces el tamaño de partícula, mientras que el cacao debe ser reducido 100 veces de su tamaño original.

El proceso de refinado puede llevarse a cabo una vez que se han mezclado los ingredientes o bien de manera independiente previo al mezcla, obteniendo diferentes notas de sabor.

Los ingredientes a refinar pueden ser, entre otros: polvo o licor de cacao, manteca de cacao, azúcar, derivados de leche etc. el propósito es que no queden partículas de ningún componente que le den un gusto arenoso, es decir, que no existan partículas mayores a 30 micrones.

Los ingredientes tienen diferente comportamiento, por ejemplo la leche en polvo tiene un carácter mucho más elástico que el licor de cacao y requiere un mayor tiempo dentro del proceso de refinado, de ahí que estos factores también influyan en el sistema elegir para el refinamiento, según el producto deseado.

Los equipos para el refinamiento pueden funcionar por impacto, en este tipo de equipos se introduce el material sólido y si se trata de licor de cacao este terminará como un líquido para pasar una segunda molienda en un molino de bolas o discos, es común que estas múltiples etapas se lleven a cabo en una misma máquina.

Las fábricas más modernas utilizan refinadores de rodillo, los cuales en una primera etapa de dos rodillos rompen las partículas en fracciones más pequeñas, para pasar a un segundo sistema de 5 rodillos, cada uno gira más rápido que el anterior.

En este sistema las partículas son refinadas por la diferencia de Rapidez de Corte entre las capas adyacentes entre un rodillo y otro, este proceso permite también una interacción más fuerte entre las moléculas volátiles del cacao y finalmente dicha interacción se puede manipular a través de variar la temperatura del sistema.

## **6.8. Conchado**

Este proceso consiste en introducir la mezcla de chocolate en un equipo denominado concha, el cual ejercerá trabajo mecánico a temperatura controlada, está conformada por un par de brazos que giran en sentido contrario uno del otro, el proceso en general se divide en 3 etapas: en la primera se busca reducir la humedad y compuestos volátiles indeseados, en la segunda se incorpora la manteca de cacao y la fluidez aumenta, ahí es donde las partículas son recubiertas por la manteca; en la fase final se incorporan los aditivos y se busca reducir la viscosidad.

El proceso de conchado da el sabor, la viscosidad y suavidad finales del chocolate, durante este proceso deben eliminarse los ácidos indeseables formados durante el proceso de fermentación y tostado, además de consolidarse el sabor a cocido, por otra parte en esta etapa la mezcla adquirirá su consistencia más fluida, producto de que la manteca contenida integrará mejor las partículas sólidas, reduciendo la fricción entre ellas.

Además de esto, durante el conchado se lleva a cabo la distribución del sabor entre las partículas internas de la mezcla, es decir, los compuestos responsables de aroma y sabor pasan de estar exclusivamente en el polvo y manteca de cacao a estar en todos los componentes de la formulación, especialmente el azúcar.

Durante las primeras horas de conchado se elimina la humedad, y se cree que esto sirve como una especie de destilación al vapor, ya que con ella se eliminan hasta el 80% compuestos volátiles indeseables formados en el tostado, cuyo punto de ebullición es muy superior a la temperatura de conchado, tales como los ácidos etanóico, propiónico e isobutírico así como una gran cantidad de compuestos fenólicos (Beckett S. , 1995).

### **6.9. Templado**

“El propósito de templar el chocolate es recrystalizar la manteca del cacao del chocolate, esto está relacionado con la temperatura de trabajo del chocolate. Durante el templado, la manteca de cacao del chocolate cambia a una forma cristalina estable. Esto asegura la dureza, la fuerza de encogimiento y el brillo del producto acabado después de haberse enfriado. Si se funde el chocolate de la forma normal (entre 40 y 45 °C) y luego se deja enfriar a la temperatura de trabajo, el producto acabado no tendrá brillo. Si se esfuerza en usar una forma especial de llevar el chocolate hasta la temperatura de trabajo apropiada, garantizará la obtención del resultado final deseado. Y esto es lo que queremos decir con templado: llevar el chocolate hasta la temperatura de trabajo apropiada de manera que haya suficientes cristales estables. Los 3 factores importantes durante el templado son el tiempo, la temperatura y el movimiento” (Barry Callebaut, 2015).

La manteca de cacao presenta un alto nivel de polimorfismo en los cristales que forma (Beckett S. , 2011), es por ello que el proceso de Templado controla el proceso final de cristalización, para dar las características físicas deseadas.

El polimorfismo es la capacidad de una molécula para cristalizar en estructuras cuya configuración es diferente, para la manteca de cacao Wille y Lutton en 1966 identificaron 6 diferentes tipos de cristales nombrándolos del I al VI, aunque por convención, las formas polimórficas de las grasas son nombradas con letras griegas  $\alpha, \beta, \beta'$ , y en orden de estabilidad., sin embargo Malssen encontró únicamente 5 diferentes formas polimórficas en los cristales de manteca de cacao, sugiriendo que la forma III es una mezcla de las formas II y IV. (Van Malssen, 1999)

En la figura 6-1 se muestra la transición entre cristales de manteca de cacao así como la nomenclatura con que estos son designados

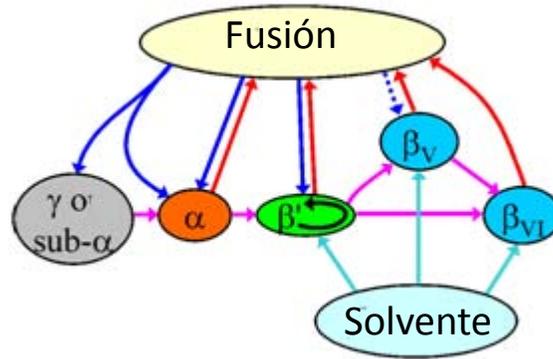


Figura 6-1 **Esquema de la transición y nomenclatura para los cristales de manteca de cacao.** (Smith & Malssen, 2015)

El objetivo del templado es obtener cristales tipo  $\beta_V$ , para ello se funde la mezcla y posteriormente se enfría, en esta etapa se forman cristales tanto estables como inestables.

Posteriormente la temperatura se eleva de tal forma que sólo los cristales inestables se funden, esta temperatura depende del equipo y tipo de chocolate, por ejemplo el chocolate con leche suele requerir 2 o 3 °C menos que el chocolate oscuro (Beckett S. , 2011).

## **7. Composición del Chocolate**

### **7.1. Variaciones en los Ingredientes**

De acuerdo con la presentación comercial del chocolate o la aplicación destinada para el producto, la cantidad y proporción de los ingredientes en la composición del chocolate es variable, por ejemplo el chocolate blanco tendrá mayores proporciones de manteca de cacao para darle el color característico, mientras que el chocolate amargo y semiamargo tendrá menores proporciones de azúcar o edulcorantes para proporcionar el sabor deseado; por otra parte, un chocolate destinado a cobertura deberá tener una viscosidad menor para evitar coberturas demasiado gruesas, lo cual tiene una implicación en las proporciones de los ingredientes utilizados.

No menos importante es la proporción de otros ingredientes como leche fresca o en polvo, edulcorantes artificiales, endulzantes naturales como extracto de stevia, entre otros, ya que estos contribuirán a las propiedades reológicas de la mezcla.

El ingrediente principal del chocolate está compuesto por los derivados del grano de cacao, el cual a lo largo del procesamiento sufre transformaciones químicas, siendo una de las primeras la que se lleva a cabo en el proceso de fermentación de los granos, esto con el fin de evitar la germinación de las habas de cacao.

### **7.2. Composición de la Manteca de Cacao**

De acuerdo con Beckett, la manteca de cacao es el único componente fluido en toda la mezcla de chocolate, y por lo tanto es la principal responsable de las propiedades reológicas de la mezcla (Beckett S. , 1995).

La composición de la manteca obedece a factores como la calidad de las habas crudas del cacao antes de su procesamiento, asimismo se ha encontrado que compuestos como los tocoferoles pueden variar en su concentración en la manteca de cacao a través de la manipulación de variables en el procesamiento, como la temperatura a la que ocurre el proceso de tostado y secado, la velocidad del aire en dicho proceso, aunado al hecho de que si las habas son tostadas de forma entera o triturada (Dorota Żyżelewicz W. K., 2014).

Posterior a su extracción, la manteca de cacao en general presenta diversas moléculas de glicéridos, entre ellos pueden encontrarse los mostrados en la tabla 7-1

*Tabla 7-1 Porcentajes de glicéridos en manteca de cacao (Wageningen University, 2014).*

<b>Glicéridos</b>	<b>Porcentaje</b>
Trisaturados	2.5 a 3.0
Triinsaturados (trioleína)	1.0
<b><i>Di-insaturados</i></b>	
Estearo-dioleína	6 a 12
Palmito-dioleína	7 a 8
<b><i>Monoinsaturados</i></b>	
Oleo-diestearina	18 a 22
Oleo-palmitoestearina	52 a 57
Oleo-dipalmitina	4 a 6

La manteca de cacao se clasifica entre las grasas sólidas, ya que su estado a 20 °C es sólido, por ser un lípido polar funciona como agente emulsionante y oclusivo (aislante) por lo que incluso puede funcionar como base para productos como lápices labiales ya que “por su carácter oclusivo evita la evaporación o retiene líquidos sobre la superficie cutánea” (Saucedo).

Los glicéridos, tal como el resto de los lípidos poseen una estructura heterogénea conformada por una parte lipofílica y una cadena hidrocarbonada lipofílica, por lo que son compuestos anfifílicos.

Los triglicéridos principales que conforman la manteca de cacao se derivan del ácido palmítico, ácido esteárico y ácido oleico.

La estructura química de los ácidos grasos derivada de las insaturaciones presentes, así como del tipo de cristales en los que se agrupan, impacta directamente en las propiedades físicas y sensoriales de la mezcla, variando la temperatura de fusión, la viscosidad así como la presentación del fenómeno de “fat bloom” que consiste en la migración de la manteca hacia la superficie del chocolate, recristalizándose entonces y tornando blanquecina la muestra, lo que le da un aspecto poco aceptado por el consumidor.

### 7.3. Composición del Polvo de Cacao

Las diferentes condiciones de procesamiento a las que se someten las habas de cacao se verán reflejadas a través de variaciones en la composición de la pasta de cacao y desde luego los productos derivados de ella: la manteca y el polvo; dichas variaciones modificarán no sólo el sabor y apariencia sino las propiedades reológicas del producto final.

Una vez que las habas han sido molidas para formar el licor de cacao y este ha sufrido la extracción de manteca, la composición del polvo resultante puede variar de acuerdo al nivel de tostado al que se hayan sometido previamente las habas, así como al proceso de fermentación, el método de extracción de manteca utilizado, factores externos como las condiciones del transporte de las habas, etc. Sin embargo datos documentados de la composición de una muestra de polvo de cacao arrojan los siguientes porcentajes:

Tabla 7-2 **Composición de una Muestra de Polvo de Cacao** (Wageningen University, 2014).

<b>Componente</b>	<b>Porcentaje</b>
<b>Mantequilla de cacao</b>	11.0
<b>pH (suspensión al 10%)</b>	5.7
<b>% Cenizas</b>	5.5
<b>% Cenizas solubles en agua</b>	2.2
<b>% Alcalinidad de cenizas solubles en agua en el cacao original, expresado como K<sub>2</sub>O</b>	0.8
<b>% Fosfato (expresado como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)</b>	1.9
<b>% Cloro (expresado como NaCl)</b>	0.04
<b>Cenizas insolubles en HCl 50%</b>	0.08
<b>% Cáscara (calculado a partir de granos sin cáscara no alcalinizados)</b>	1.4
<b>Nitrógeno total</b>	4.3
<b>% Nitrógeno (corregido por alcaloides)</b>	3.4
<b>Proteína</b>	
<b>% Nitrógeno corregido por alcaloides x 6.25</b>	21.2
<b>% Teobromina</b>	2.8
<b>% Humedad</b>	3.0

Aunque no existen componentes fluidos en cantidades significativas, los cambios químicos que puedan llevarse a cabo a lo largo del procesamiento de las habas de cacao, puede llegar a tener un impacto importante en las propiedades organolépticas finales de la formulación.

## 8. Reología y sus aplicaciones en el chocolate

### 8.1. Concepto de Reología

La reología es una ciencia relativamente nueva, sus orígenes se ubican a principios de la década de 1930, con los recientes conceptos de elasticidad y viscosidad, de ahí que tenga un amplio espectro de aplicación:

Reología es “la ciencia del flujo y la deformación”. Si bien este significado se propuso en 1929, cuando se fundó la Sociedad Americana de Reología, sus orígenes se fijan en la segunda mitad del siglo XVII, época en la que Robert Hooke e Isaac Newton dieron a conocer sus ideas acerca del sólido elástico y el fluido viscoso, respectivamente. Por lo tanto, el campo de la reología se extiende desde la mecánica de fluidos newtonianos hasta la elasticidad de sólidos de Hooke (Rodríguez Hernández, 2006).

Para comprender el concepto de viscoelasticidad es necesario considerar las teorías que definen independientemente viscosidad y elasticidad.

La teoría clásica de la elasticidad considera las propiedades mecánicas de los sólidos elásticos de acuerdo con la ley de Hooke, es decir, la deformación conseguida es directamente proporcional al esfuerzo aplicado.

Por otra parte, la teoría hidrodinámica trata las propiedades de los líquidos viscosos para los que, de acuerdo con la ley de Newton, el esfuerzo aplicado es directamente proporcional a la rapidez de deformación.

Muchos materiales presentan características considerables que pueden describirse en términos de ambas definiciones, es decir, tienen tanto propiedades elásticas como viscosas, dichas propiedades impactan directamente en la aplicación del material con fines alimentarios, terapéuticos (industria farmacéutica), cosméticos o industriales, por ejemplo:

- La viscosidad de una pintura debe ser lo suficientemente alta para no escurrir por la superficie aplicada, pero al mismo tiempo la pintura debe ser suficientemente fluida para no obstruir los conductos del aplicador o permitir aplicarse con brocha o rodillo.
- Para un dentífrico, la consistencia de la pasta debe ser lo suficientemente fluida para salir con una presión ligera, pero debe ser estable y no derramarse entre las cerdas del cepillo dental.
- El chocolate de cobertura, si es demasiado viscoso creará coberturas muy gruesas, lo que incrementará los costos, pero si es demasiado fluido no permitirá una cobertura completa.

Dado el impacto de las propiedades reológicas de los materiales, el estudio de las mismas es de especial importancia en la industria alimentaria, farmacéutica, de la construcción entre otras.

Los extremos de comportamiento en un material, para fines de su estudio reológico son:

- Fluidos Newtonianos: presentan una deformación permanente al aplicarse una fuerza externa al tiempo que se pierde energía en forma de calor por fricciones internas (viscosidad), la viscosidad no variará según la fuerza aplicada en el caso particular de estos fluidos.
- Comportamiento elástico: Al aplicarse una fuerza externa se deforman almacenando energía, al retirar dicha fuerza recuperarán su forma original.

## 8.2. Tipos de Flujo

Cuando un líquido es transportado no necesariamente fluye, por ejemplo al utilizar un recipiente para llevar un volumen determinado de líquido desde un punto A hasta un punto B existe un transporte de la masa propia del líquido sin embargo no existió un flujo del mismo.

En el flujo se presenta un movimiento relativo de las partículas adyacentes del fluido en cuestión, según el movimiento este flujo puede ser cortante o extensional, (figura 8-1).

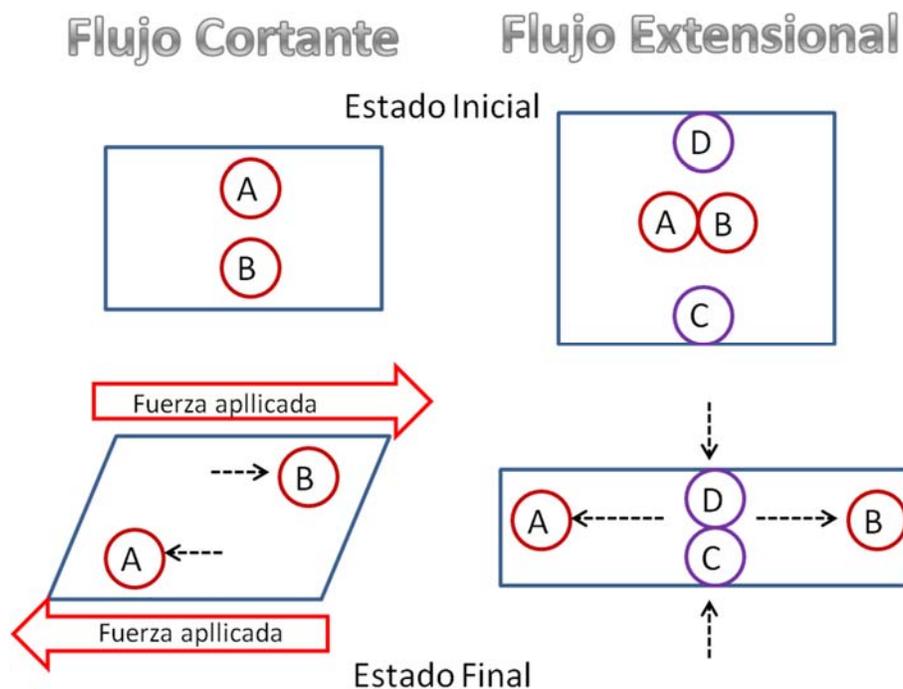


Figura 8-1 **Desplazamiento de partículas según el tipo de flujo.**

Como se representa en la figura 8-1 en el flujo extensional, las partículas se alejan o acercan entre sí, mientras que en el flujo cortante las partículas se desplazan una sobre otra, esta visualización puede trasladarse al hecho de que existen pequeñas láminas que se desplazan una sobre la otra; para el flujo cortante simple la relación entre velocidad y distancia perpendicular a la fuente de fuerza aplicada es lineal. El gradiente de velocidad en dirección

perpendicular con respecto al flujo se le denomina rapidez de cortante, mientras que la fuerza por unidad de área producida por el flujo es llamada esfuerzo cortante. Figura 8-2

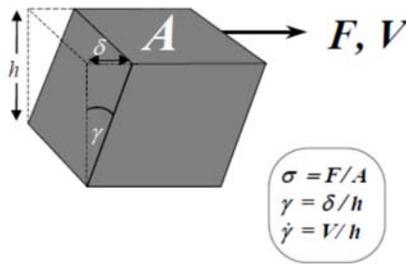


Figura 8-2 **Diagrama de Flujo cortante** (Barnes, 2000)

De acuerdo con la figura 8-2 podemos definir las siguientes cantidades básicas:

$\sigma$  Esfuerzo Cortante [Pa]

$\eta$  Viscosidad Cortante [Pa.S]

$\dot{\gamma}$  Rapidez de Cortante [ $S^{-1}$ ]

$\gamma$  Cortante (Deformación cortante) [--]

### 8.3. Viscoelasticidad

Mientras que la viscosidad es la resistencia que presentan los fluidos a ser deformados cuando son sometidos a un esfuerzo cortante (Barnes, 2000) y su medición ayuda a cuantificar la capacidad de transporte de cantidad de movimiento en un fluido con respecto al esfuerzo cortante que es aplicado, por otra parte la elasticidad obedece a la ley de Hooke, explicando que la deformación es directamente proporcional a la magnitud del esfuerzo aplicado (García Quesada, 2008). Figura 8-3

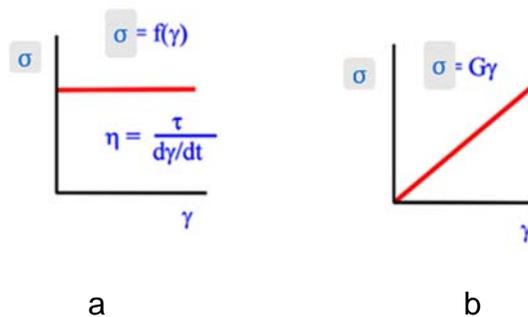


Figura 8-3 **Representación de las Leyes de Newton (a) y Hooke (b)** (García Quesada, 2008).

#### 8.4. Fluidos Newtonianos

Un fluido newtoniano es aquel cuya viscosidad no depende de la rapidez de cortante, sino únicamente de la temperatura, por lo que la rapidez de corte y el esfuerzo cortante son directamente proporcionales en un régimen laminar.

$$\sigma = \eta \frac{dv}{dy} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Ecuación 8-1}$$

La Rapidez de Corte se define como:

$$\dot{\gamma} = \frac{dy}{dt} = \frac{dv}{dy} \left[ \frac{1}{s} \right] \quad \text{Ecuación 8-2}$$

La constante de proporcionalidad es, para este caso, igual a la viscosidad de un material, teniendo un valor específico a una temperatura dada.

El esfuerzo cortante se define como:

$$\sigma = \frac{F}{A} [Pa] \quad \text{Ecuación 8-3}$$

Donde F es la fuerza aplicada en Newton y A el área en unidades de longitud al cuadrado.

La viscosidad de un fluido se define como:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \left[ \frac{Pa}{s} \right] \quad \text{Ecuación 8-4}$$

#### 8.5. Fluidos No Newtonianos

Los fluidos no newtonianos son aquellos cuya viscosidad cambia con variaciones en la rapidez de corte, aún a los mismos valores de temperatura, por lo que para definirse debe ir acompañada de estas dos variables, este comportamiento es usual a altas concentraciones y/o bajas temperaturas.

Los tipos de fluidos no newtonianos más comunes son:

- Pseudoplásticos: Su viscosidad disminuye al incrementarse la Rapidez de Corte.
- Dilatante: La viscosidad se incrementa al incrementarse la Rapidez de Corte.
- Viscopelásticos: A valores bajos de rapidez de corte se comportan como sólido, almacenando energía, pero cuando el esfuerzo cortante supera un valor denominado umbral de fluencia pueden adoptar un comportamiento newtoniano o bien que sigue la ley de potencia.

### 8.6. Pruebas Oscilatorias de Pequeña Amplitud SAOS

En las pruebas oscilatorias de pequeña amplitud se aplica una pequeña deformación o velocidad de deformación a la muestra, midiendo la amplitud de respuesta del esfuerzo cortante y el ángulo de fase entre este y la deformación. Figura 8-4

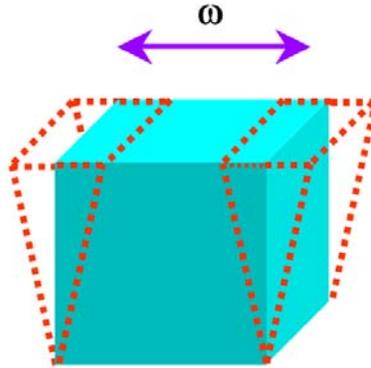


Figura 8-4 Deformación oscilatoria aplicada un cuerpo (García Quesada, 2008).

En la viscoelasticidad lineal las propiedades medidas son independientes de la magnitud de la variable controlada, esta se presenta cuando la deformación es tan pequeña que la estructura molecular de la muestra no se ve afectada.

El método SAOS (Small Amplitude Oscillatory Shear) permite estudiar la viscoelasticidad lineal en los materiales, son de especial interés por no ser destructivas y conocer el comportamiento esperado del material a diferentes condiciones de flujo o deformación, en el caso del chocolate, en las diferentes etapas de su procesamiento.

Este método permite conocer los módulos de almacenamiento de energía  $G'$  (Módulo elástico), módulo de pérdida de energía  $G''$  (módulo viscoso), y la relación entre ellos en función de la frecuencia angular de la prueba ( $\omega$ ), en la región viscoelástica lineal, en la que la respuesta del esfuerzo será proporcional a la amplitud de la deformación aplicada.

El material se sujeta a una deformación cortante sinusoidal  $\gamma_0$  a una frecuencia  $\omega$  de tal manera que la deformación cortante varía en función del tiempo y se expresa:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{Ecuación 8-5}$$

A amplitudes de deformación pequeñas, las respuestas del esfuerzo serán igualmente sinusoidales:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad \text{Ecuación 8-6}$$

En este caso  $\delta$  representa el ángulo de desfase, mientras que  $\sigma_0$  es la amplitud del esfuerzo.

A la ecuación anterior se le puede aplicar la identidad trigonométrica generando la ecuación 8-7:

$$\text{Sen}(A+B) = \text{Sen}A \text{Cos}(B) + \text{Cos}(A) \text{Sen}(B)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 [\text{sen}(\omega t) \cos(\delta) + \cos(\omega t) \text{sen}(\delta)] \quad \text{Ecuación 8-7}$$

De esta manera el esfuerzo puede expresarse en función de dos componentes, el primero es  $\sigma_0 \cos(\delta)$  que está en fase con la deformación y por otra parte  $\sigma_0 \text{sen}(\delta)$  que está desfasado por  $\pi/2$  respecto a la deformación.

A partir de esto se pueden definir los módulos  $G'$  en fase con la deformación y  $G''$  desfasado por  $\pi/2$  respecto a la deformación, quedando:

$$G'(\omega) = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0}\right) \cos(\delta) \quad \text{Ecuación 8-8}$$

$$G''(\omega) = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0}\right) \text{sen}(\delta) \quad \text{Ecuación 8-9}$$

Al multiplicar la ecuación 8-7 por  $\gamma_0/\gamma$  se obtiene

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \text{sen}(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \quad \text{Ecuación 8-10}$$

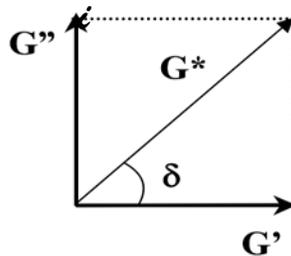
El ángulo de fase está dado por:

$$\tan \delta(\omega) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad \text{Ecuación 8-11}$$

La magnitud  $\frac{\sigma_0}{\gamma_0}$  es la magnitud del módulo complejo  $|G^*|$  y se relaciona con los módulos elástico y viscoso de la siguiente forma:

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad \text{Ecuación 8-12}$$

Otra forma de visualizar el módulo complejo es como el módulo del vector cuyas contribuciones son el módulo elástico y viscoso. Figura 8-5



**Figura 8-5 Representación del módulo complejo como combinación de vectores correspondientes a los módulos elástico y viscoso (García Quesada, 2008).**

Representados en un plano imaginario, el módulo elástico  $G'$  es la componente real, mientras que el módulo viscoso  $G''$  es la componente imaginaria.

El módulo complejo está representado por  $G^*$ , su magnitud puede expresarse como  $|G^*|$ , es decir el módulo del módulo complejo.

$\tan \delta$  representa la relación de la energía perdida a través del carácter viscoso del material y la energía almacenada por el carácter elástico del mismo.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Ecuación 8-13}$$

Al incrementarse  $G'$  el valor de  $\tan \delta$  decrece y el material tendrá un carácter más elástico, es decir, su deformación será más difícil, por otra parte a valores altos de  $\tan \delta$  se observaría una mayor fluencia del material. La  $\tan \delta$  también es referida como el “factor de pérdida de energía” ya que su valor numérico establece cuántas veces es la magnitud de la energía perdida con respecto a la magnitud de la energía recuperable empleada en la deformación.

En la figura 8-6 se ve la representación de las pruebas SAOS en la que el valor de  $\delta$  representa el desfase entre el esfuerzo y la deformación, de esta forma se puede observar que cuando  $\delta$  se encuentra en  $0^\circ$  representa un material completamente elástico, por otro lado si el valor de  $\delta$  esta a  $90^\circ$  se tratará de un material viscoso, y todos los valores intermedios de  $\delta$  corresponden a materiales viscoelásticos.

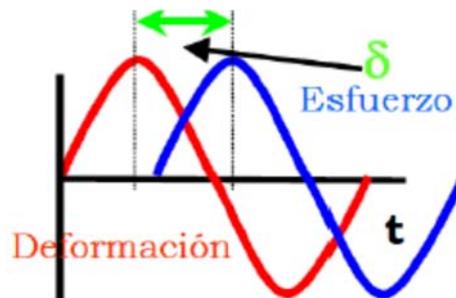


Figura 8-6 Ejemplificación de pruebas SAOS (Gunasekaram, 1957).

## 9. Desarrollo Experimental

El desarrollo experimental se llevó a cabo en el laboratorio 213 del conjunto E de la Facultad de Química de la UNAM, mientras que el procesamiento de secado, descascarillado y molienda por cuchillas se realizó en el laboratorio de Ingeniería Química, ubicado en el conjunto principal de la Facultad de Química.

### 9.1. Adquisición de Materia Prima

Se adquirió con un proveedor comercial (Chocolate Mayordomo) un lote de 1.9 kg de semillas de cacao con cascarilla originario de la zona del Istmo en el estado de Oaxaca, México, a partir del cual se elaboraron la pasta y formulaciones.

En la figura 9-1 se muestra la apariencia de las semillas de cacao una vez tostadas y descascarilladas, previo a dicho proceso la semilla tiene un aspecto opaco y la corteza presenta dureza, pero una vez calentadas las cascarilla cede y deja en su lugar un aspecto más brillante en la semilla.



Figura 9-1 **Apariencia de las semillas de cacao**

Adicional a las semillas, se adquirieron en establecimientos comerciales los siguientes materiales:

- ❖ Azúcar pulverizada: Se utilizó la marca comercial “Dulza mía” ® en presentación de 1 kg, la cual consiste en una mezcla de azúcar y fécula de maíz.
- ❖ Manteca de cacao: Se adquirió una muestra de 500 g Sin marca comercial.
- ❖ Esencia de menta: Se utilizó la marca comercial “Deiman” ® en presentación de 120 mL, la cual consiste en una mezcla de saborizantes artificiales, polisorbato 20 y etanol.
- ❖ Aditivos
  - Lecitina de Soya: Se utilizó un lote de 250 mL. sin marca comercial, adquirido en la farmacia París, en la ciudad de México.
  - Goma arábica: Se utilizó un lote de 100 g sin marca comercial, adquirido en la farmacia París, en la ciudad de México.
  - Carragenina: Se utilizó una muestra otorgada por la empresa Nexira S.A. de C.V. con nombre comercial “Irgel SF” ® e identificador IRX-25562, fue donada para fines exclusivos de este estudio una muestra de 200 g Este es el único aditivo que tuvo que ser activado previo a su incorporación a la mezcla, esto se realizó a través de hidratarlo en agua a punto de ebullición durante 5 min.

## 9.2. Molienda y Descascarillado

Para descascarillar la semilla se elevó su temperatura a 60 °C durante una hora en un horno de secado, una vez hecho esto se procedió a descascarillar manualmente, aquellas semillas que presentaron mayor dificultad para retirar la cascarilla fueron golpeadas ligeramente.

Una vez obtenidas las semillas descascarilladas se procedió a una molienda triple en molino de mano, (figura 9-2), la primer corrida resultó particularmente difícil ya que la ruptura de los granos completos presentó mayor resistencia mecánica, se observa en la figura 9-2 la apariencia antes y después de la primer ronda de molienda.



*Figura 9-2 Molienda manual de las habas de cacao*

Posterior a la molienda manual se procedió a efectuar una corrida en un molino de cuchillas perteneciente al departamento de ingeniería química (figura 9-3), esto con el fin de reducir lo más posible el tamaño de partícula y favorecer la interacción posterior con el resto de los ingredientes.



**Figura 9-3 Molino de Cuchillas del laboratorio de Ingeniería Química.**

Al efectuar la molienda se observó un cambio en la consistencia de la pasta, la cual se comportaba como un fluido de alta viscosidad ya que había una liberación de manteca, dándole una apariencia (figura 9-4), una vez enfriada la pasta, o minutos después de la molienda, la apariencia de la pasta nuevamente era la de un polvo con sólidos secos.



**Figura 9-4 Apariencia de la pasta de cacao en la molienda por cuchillas.**

### 9.3. Caracterización de la Pasta de cacao

#### 9.3.1. Microscopia de Barrido (SEM)

El interés particular de esta caracterización en la pasta de cacao se enfoca en obtener el tamaño promedio de partícula, para ello se enviaron muestras de pasta de cacao pulverizada a la unidad especializada en microscopía de la facultad, las imágenes obtenidas se aprecian en las figuras 10-1, 10-2 y 10-3 en el capítulo de resultados.

#### 9.3.2. Porcentaje de Manteca de Cacao

Para la obtención de porcentaje de manteca de cacao en la pasta, se realizó una extracción por lotes con hexano a través del siguiente procedimiento:

- Se pesaron 20 g de pasta de cacao en un vaso de precipitado de 150 mL.
- Se adicionaron 30 mL. De hexano y el sistema se colocó en agitación por 6 horas.
- Posteriormente a la agitación se filtró al vacío para obtener en la parte inferior el hexano arrastrando la manteca de cacao y quedando en la parte superior el cacao sólido (figura 9-6), también se hizo una corrida filtrando por gravedad (figura 9-5)
- Se pesó posteriormente el cacao sólido, una vez seco y se realizó el cálculo del porcentaje de manteca de cacao en la pasta.
- La manteca, una vez evaporado el hexano, se guardó para realizar la comparación posterior con la manteca comercial adquirida según sus propiedades fisicoquímicas.

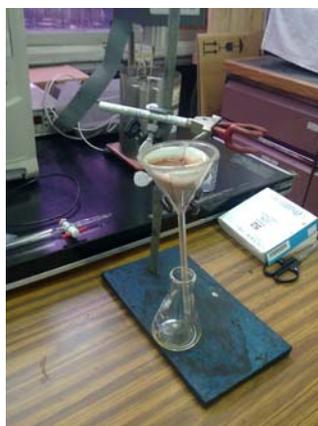


Figura 9-5 Extracción de Manteca de Cacao, Filtrado por Gravedad.



Figura 9-6 **Extracción de Manteca de Cacao, Filtrado al Vacío.**

#### **9.4. Caracterización de Manteca de Cacao Comercial.**

Para la adición de manteca a la pasta de cacao, se adquirió 1 kg de manteca de cacao genérica a la cual se aplicó el criterio de selección con base en los resultados de la caracterización de sus propiedades fisicoquímicas, se obtuvieron valores cercanos a los de referencia para la manteca de cacao extraída en el laboratorio (véase capítulo de resultados), por lo que se consideró aceptable su uso en las formulaciones.

Se obtuvieron los valores de acidez titulable, índice de saponificación y punto de fusión tanto para la manteca comercial como para la extraída por lotes de la pasta de cacao.

##### **9.4.1. Índice de Saponificación**

Este método consiste en determinar el valor de saponificación (V.S.) de la manteca de cacao. El índice de saponificación es el número de mg de KOH necesarios para poder saponificar 1 g de grasa. Este es inversamente proporcional al peso molecular de los ácidos presentes. (IUPAQ, 2001).

- Se montó en un equipo de reflujo a 60 °C (figura 11) 25 mL de solución alcohólica de KOH 0.5N.
- Se adicionó, una vez que estaba a su temperatura máxima el sistema, 1 g de manteca de cacao y se dejó calentar por una hora.
- Después de transcurrido el tiempo se colocó 1 mL de fenolftaleína y se tituló en caliente con HCl 0.5 N.
- Con el fin de tener un comparador con un valor de referencia, este procedimiento se aplicó tanto para la manteca comercial como para la obtenida en la extracción por lotes.



Figura 9-7 **Equipo de Reflujo para la obtención del índice de Saponificación.**

El cálculo del valor de saponificación se realizó a través de la siguiente ecuación:

$$V.S. = \frac{M_{KOH} * N * \Delta V}{m} \quad \text{Ecuación 9-1}$$

En donde:

$$M_{KOH} = \text{Peso molecular KOH} = 56.1 \left( \frac{g}{mol} \right)$$

$$N = \text{Normalidad solución KOH} = 0.5 \left( \frac{eq}{L} \right)$$

$$\Delta V = mL \text{ HCl en blanco} - mL \text{ HCl de la determinación}$$

$$m = \text{Masa de manteca de cacao de la muestra (g.)}$$

### 9.4.2. Acidez Titulable

Este método describe la determinación del porcentaje de ácidos grasos libres (AGL) de la manteca de cacao, expresado como porcentaje de ácido oleico (también llamado acidez). Los ácidos grasos libres pueden también ser recalculados en grado de acidez. (miliequivalentes 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) (IUPAQ, 2001)

- Se colocaron 2 g de manteca de cacao en un matraz Erlenmeyer
- Se adicionaron 25 mL de etanol grado analítico
- Se colocó en baño maría a 60 °C durante una hora
- Posteriormente se tituló con KOH 0.05 N y fenolftaleína como indicador (figura 12)
- El cálculo del valor de acidez se realizó a través de la siguiente ecuación:



**Figura 9-8 Apariencia de la muestra durante la prueba de Acidez Titulable.**

$$Acidez = \frac{M_{KOH} * T * V}{m}$$

Ecuación 9-2

En donde:

$$M_{KOH} = \text{Peso molecular KOH} = 56.1 \left( \frac{g}{mol} \right)$$

$$T = \text{Normalidad estandarizada solución KOH} = 0.5 \left( \frac{eq}{L} \right)$$

$$V = \text{Vol estandarizado KOH (mL)}$$

$$m = \text{Masa de manteca de cacao de la muestra (g.)}$$

### 9.4.3. Punto de Fusión

A medida que menos triacilglicéridos constituyen una grasa, el punto de fusión es definido, mientras que al aumentar el número de ellos el p.f. se convierte en un intervalo ya que cada acilglicérido tiene un p.f. característico (IUPAQ, 2001).

- Con la ayuda de un equipo Fisher se obtuvo el punto de fusión de una muestra de aproximadamente 0.1 g de manteca de cacao.

### 9.5. Selección de la formulación de chocolate base: Pasta de Cacao/Manteca de cacao/azúcar

Se Trabajó con el objetivo de obtener muestras de chocolate semi amargo de acuerdo con las norma oficial Mexicana 186, la cual establece los siguientes estándares para que un producto pueda tener la leyenda “chocolate” y no sólo “sabor a chocolate”:

- Una proporción mayor o igual a 22% de manteca de cacao.
- Proporción mayor o igual al 18% de cocoa desgrasada.
- Proporción mayor o igual al 40% de sólidos totales de cacao.
- Una cantidad de grasa vegetal añadida menor o igual al 5% de la formulación (SSA/SCFI, 2002).

Con base en estos requerimientos se elaboró un objetivo teórico de la fórmula base, que servirá de referencia para comparar cada una de las formulaciones con aditivos.

Al añadir aditivos, se compensó la diferencia en peso del aditivo con manteca de cacao, con el fin de mantener el resto de los porcentajes constante.

Tabla 9-1 **Formulación base sin aditivos para chocolate semi amargo.**

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad en gramos</b>	<b>% peso en formulación</b>
<b>Cacao molido</b>	40	53.33%
<b>Azúcar pulverizada</b>	30	40.00%
<b>Menta (solución)</b>	1	1.33%
<b>Manteca de Cacao Añadida</b>	4	5.33%
<b>Aditivo</b>	0	0.00%
Cacao presente en pasta	19.88	26.51%
Grasa presente en pasta	20.12	26.83%
Grasa total	24.12	32.16%
<b>Peso total</b>	<b>75</b>	

## 9.6. Elaboración de Formulaciones

Para la elaboración de cada muestra se siguió un procedimiento similar en cada caso, siendo la única diferencia el agregar el aditivo diferente con su previa activación para el caso de la carragenina, esto previo al conchado.

De acuerdo con la norma oficial mexicana para chocolates y sus derivados, los porcentajes de lecitina de soya y goma arábica deben ir según las buenas prácticas de manufactura (SSA/SCFI, 2002), sin embargo no tiene especificaciones para el aditivo carragenina, por lo que la norma más estricta encontrada en sus proporciones es la norma 121, referente a espesantes en quesos y madurados, que establece un límite superior de 5g/kg. (SSA, NOM-121-SSA1-1994, 1996), mientras que la norma 036 permite hasta 10g/kg (SSA, NOM-036-SSA1-1993, 1995).

Tomando esto como directriz se establecieron proporciones de emulgentes para lecitina de soya, carragenina y goma arábica en 0.5%, 1% y 1.5%.

El procedimiento para la elaboración de las mezclas con goma arábica y lecitina de soya fue en general el mismo:

**Tabla 9-2 Formulaciones preparadas con lecitina de soya para chocolate semi amargo.**

	Lecitina 0.5%		Lecitina 1%		Lecitina 1.5%	
	Cantidad en gramos	%peso en formulación	Cantidad en gramos	%peso en formulación	Cantidad en gramos	%peso en formulación
Cacao molido	40.0006	53.30%	40.0018	53.28%	40.0028	53.23%
Azúcar pulverizada	30.0003	39.98%	30.0071	39.97%	30.0058	39.93%
Menta (solución)	0.8378	1.12%	0.8307	1.11%	0.8568	1.14%
Manteca de Cacao	3.8251	5.10%	3.4544	4.60%	3.1281	4.16%
Aditivo	0.3795	0.51%	0.7857	1.05%	1.1607	1.54%
<b>Cacao presente en licor</b>	19.88	26.49%	19.88	26.48%	19.88	26.45%
<b>Grasa presente en licor</b>	20.12	26.81%	20.12	26.80%	20.12	26.77%
<b>Grasa total</b>	23.94	31.91%	23.57	31.40%	23.25	30.94%
<b>Peso total</b>	75.04		75.08		75.15	

Tabla 9-3 Formulaciones preparadas con goma arábica para chocolate semi amargo.

	Goma arábica 0.5%		Goma arábica 1%		Goma arábica 1.5%	
	Cantidad en gramos	%peso en formulación	Cantidad en gramos	%peso en formulación	Cantidad en gramos	%peso en formulación
Cacao molido	40.0002	53.30%	40.0009	53.28%	40	53.22%
Azúcar pulverizada	30	39.98%	30.0011	39.96%	30.0003	39.92%
Menta (solución)	0.8304	1.11%	0.8302	1.11%	1.0754	1.43%
Manteca de Cacao	3.825	5.10%	3.449	4.59%	3.0749	4.09%
Aditivo	0.375	0.50%	0.7517	1.00%	1.1259	1.50%
<b>Cacao presente en licor</b>	19.88	26.49%	19.88	26.48%	19.88	26.45%
<b>Grasa presente en licor</b>	20.12	26.81%	20.12	26.80%	20.12	26.77%
<b>Grasa total</b>	23.94	31.91%	23.57	31.39%	23.19	30.86%
<b>Peso total</b>	75.03		75.03		75.28	

Tabla 9-4 Formulaciones preparadas con carragenina lambda para chocolate semi amargo.

	Carragenina 0.5%		Carragenina 1%		Carragenina 1.5%	
	Cantidad en gramos	%peso en formulación	Cantidad en gramos	%peso en formulación	Cantidad en gramos	%peso en formulación
Cacao molido	40.0074	53.34%	40	53.33%	40	53.33%
Azúcar pulverizada	30.0038	40.01%	30	40.00%	30	40.00%
Menta (solución)	0.8	1.07%	0.8436	1.12%	0.9	1.20%
Manteca de Cacao	3.8251	5.10%	3.45	4.60%	3.07499926	4.10%
Aditivo	0.3796	0.51%	0.7646	1.02%	1.12500075	1.50%
<b>Cacao presente en licor</b>	19.88	26.51%	19.88	26.51%	19.88	26.51%
<b>Grasa presente en licor</b>	20.12	26.83%	20.12	26.83%	20.12	26.83%
<b>Grasa total</b>	23.95	31.93%	23.57	31.43%	23.19	30.93%
<b>Peso total</b>	75.02		75.06		75.1	

### 9.6.1. Preparación de los Ingredientes

- Cacao molido: Posterior a la molienda en los molinos manual y de cuchillas, fue tamizado para eliminar el apelmazamiento y permitir una mezcla más uniforme con los ingredientes.
- Azúcar pulverizada: no presentó apelmazamiento, por lo que no fue requerido el proceso de tamizado.
- Manteca de cacao comercial: fue procesada en un rayador casero, con el fin de tener escamas pequeñas que facilitaran pesar la cantidad requerida para cada muestra.
- Esencia de Menta: en su presentación comercial líquida no requirió preparación previa.
- Los aditivos goma arábica y lecitina de soya no requirieron preparación previa, ya que la presentación de la primera es en polvo fino, mientras que la última es líquida.

- La carragenina debió activarse previo a su integración a la mezcla, dicha activación consiste en colocar dos gramos aproximadamente en agua a punto de ebullición, después de 10 minutos la consistencia del aditivo fue de un gel transparente, este se extrajo del recipiente, eliminando exceso de agua y se pesó inmediatamente antes de añadirlo a la mezcla correspondiente.

### **9.6.2. Mezcla de Ingredientes**

- Se pesaron los ingredientes a temperatura ambiente: Polvo de cacao, manteca de cacao, azúcar pulverizada y esencia de menta.
- Se mezclaron en un recipiente con la ayuda de una espátula plástica, hasta observar una apariencia uniforme que consistía en un polvo color café.
- Se colocó la mezcla en un recipiente de vidrio para ser conchada posteriormente.
- El aditivo se agregó en las últimas dos horas de conchado.

### **9.6.3. Conchado**

Para el proceso de conchado se montó un equipo (figura 9-9) conformado por:

- Un motor con control digital de revoluciones por minuto.
- Propela de 3 hélices.
- Parrilla de calentamiento con control digital de Temperatura.
- Recipiente de vidrio conteniendo la muestra a conchar.
- Vaso de precipitado de 2L que fungió como baño maría.
- Esferas de alúmina en el fondo del baño maría, con el fin de asegurar que la muestra nunca tuviera contacto directo con la parrilla de calentamiento.
- Pinzas de sujeción para evitar vibraciones o movimientos indeseados en el contenedor de la mezcla.



Figura 9-9 **Equipo de Conchado.**

Una vez preparado el equipo con estas características, se precalentó el baño maría hasta 65 °C con el fin de asegurar la temperatura adecuada y condiciones de conchado uniformes, posteriormente se introdujo el recipiente de vidrio con la mezcla al baño maría a la vez que la propela era colocada dentro del mismo. Se mezcló a 40 rpm. Durante 6 horas.

Posteriormente se vació en un recipiente identificado y se dejó reposar para observar si existe sinéresis o cambios físicos al paso del tiempo, y una vez endurecido pasar a las pruebas de reometría.

### **9.7. Caracterización reológica de las mezclas.**

Se efectuó esta caracterización en un reómetro de esfuerzo controlado, mediante el método SAOS (small amplitude oscillatory measurements) el cual consiste en efectuar determinaciones oscilatorias de pequeña amplitud, en la región viscoelástica lineal, RVL. De igual manera, se efectuó una prueba de flujo para determinar viscosidad a diferentes valores de Rapidez de Corte.

Para las pruebas de oscilación se efectuó un barrido desde 0.1 hasta 100 rad/s, en este caso las altas frecuencias angulares, al restringir el tiempo de respuesta de la muestra, modelan bajas temperaturas es decir, presentan el comportamiento reológico que tendría la muestra a bajas temperaturas, mientras que bajas frecuencias angulares representan el comportamiento reológico de la muestra a altas temperaturas.

El reómetro empleado es de TA Instruments, modelo AR G2, de platos paralelos de 40mm, el cual requiere un espesor de muestra de 500  $\mu\text{m}$ .

De las pruebas de oscilación se obtuvieron gráficas del módulo elástico ( $G'$ ), módulo viscoso ( $G''$ ), Módulo complejo ( $|G^*|$ ) y  $\text{Tan } \delta$  todos ellos graficados contra la frecuencia angular ( $\omega$ ) en rad/s.

Las pruebas de flujo se hicieron en un rango de frecuencia de 0.1 a 100  $\text{s}^{-1}$ , graficando contra este intervalo los valores de viscosidad presentados por las muestras.

## 10. Resultados

### 10.1. Caracterización de Pasta de Cacao

#### 10.1.1. Microscopía de Barrido (SEM)

A través de los resultados observados en la microscopía de barrido, se observa que las partículas de polvo de cacao tienen tamaños que oscilan entre 20 y 25  $\mu\text{m}$  (figuras 10-1, 10-2, 10-3), asimismo se observan partículas definidas, rodeadas parcialmente de manteca de cacao.

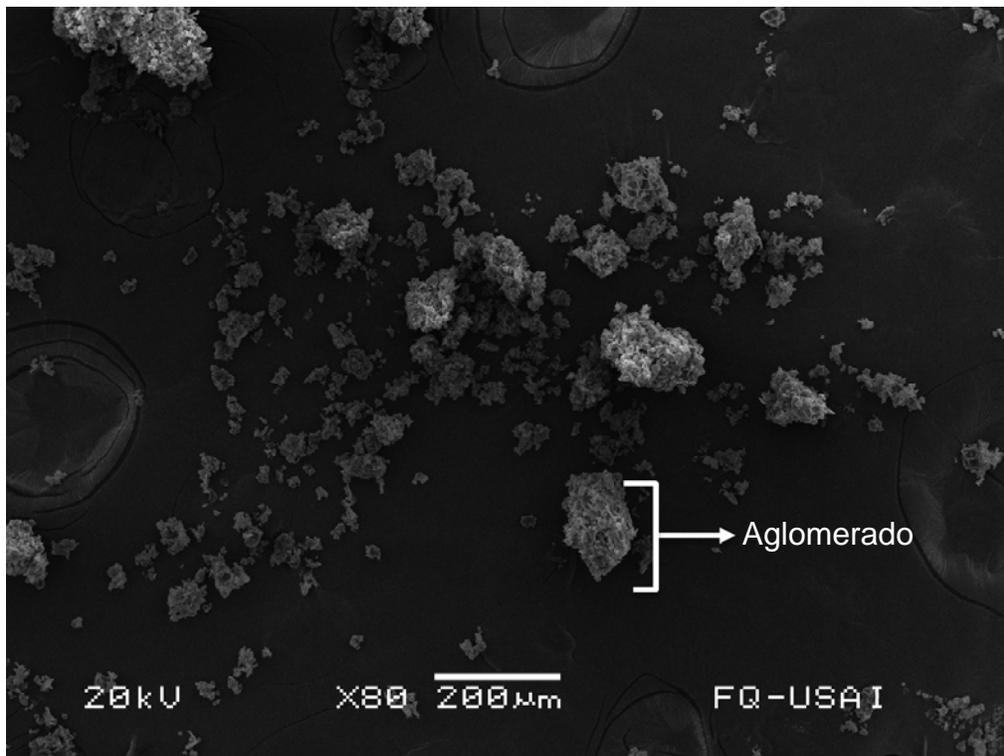


Figura 10-1 **Microscopía de Barrido para pasta de Cacao a 80x.**

En la figura 10-1 se observan aglomerados de partículas definidas, dichos aglomerados oscilan de acuerdo con la escala entre 25 y 200  $\mu\text{m}$  aproximadamente, sin embargo no logran distinguirse las partículas sólidas ni la fase fluida por separado.

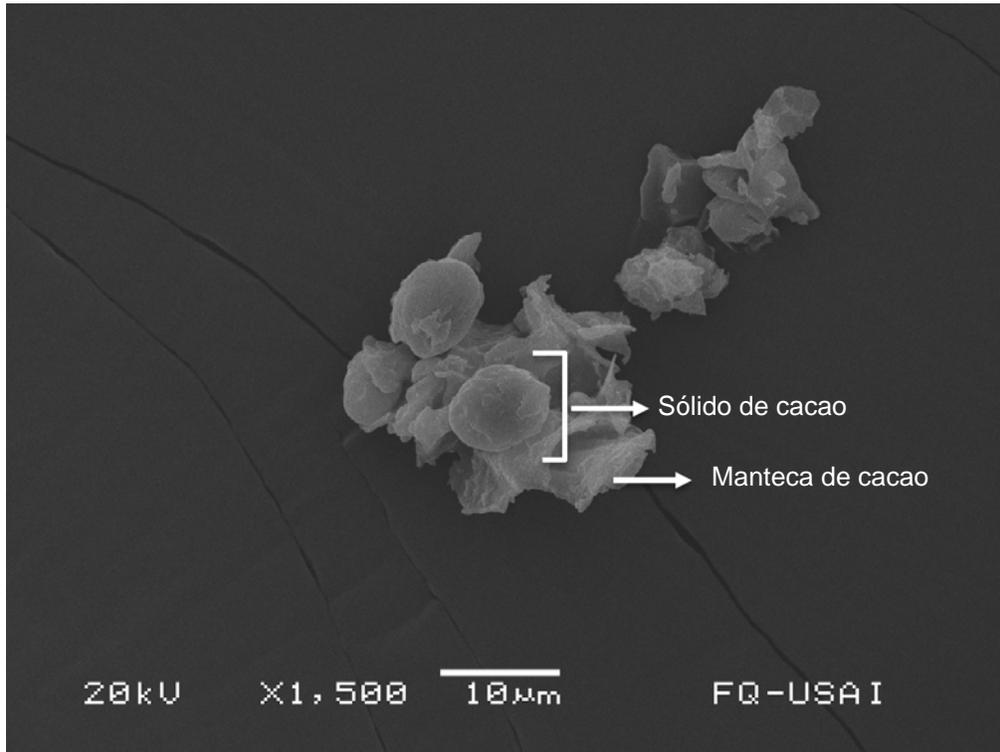


Figura 10-2 **Microscopía de Barrido para pasta de Cacao a 1500x.**

Incrementando la amplificación en la microscopía hasta 1500 veces el tamaño original logran apreciarse con más definición partículas esféricas que corresponderían a los sólidos de cacao, así también se aprecia material amorfo entre las partículas, esto último correspondería a la manteca de cacao que se encuentra separando los sólidos de cacao.

El tamaño aparente de los sólidos de cacao oscila entre los 8 y los 10 µm aproximadamente de acuerdo con la escala proporcionada por el equipo de microscopía.

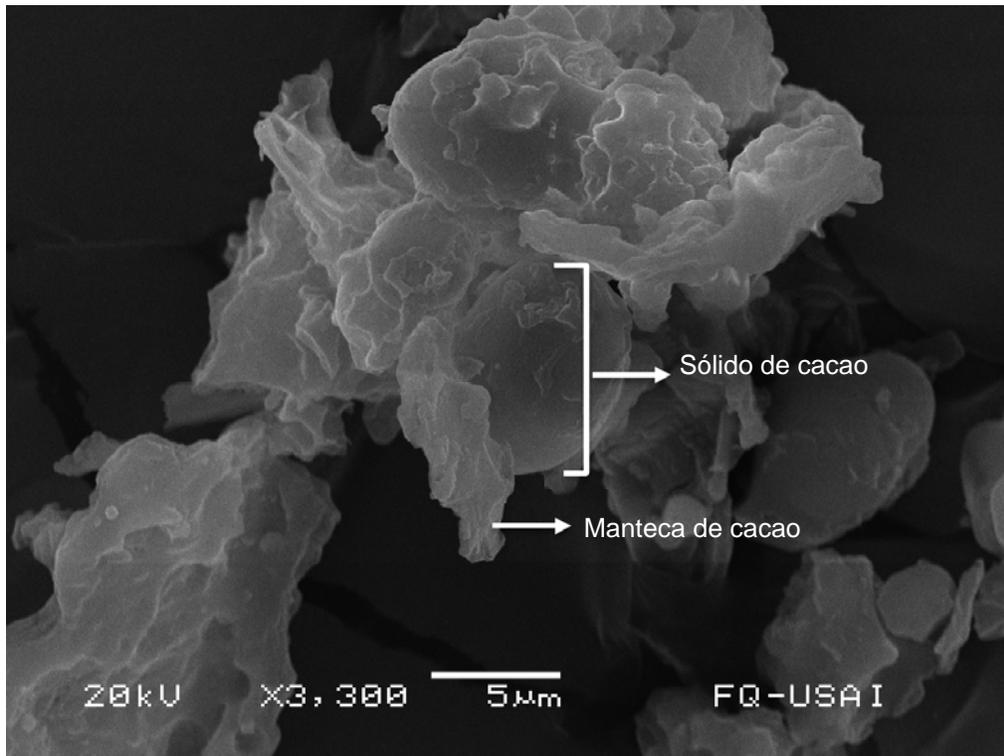


Figura 10-3. **Microscopía de Barrido para pasta de Cacao a 3300x.**

En la figura 10-3 se observa una ampliación a 3,300 X, en ella se corrobora la medida de los sólidos de cacao correspondiente a tamaños de 5 a 10  $\mu\text{m}$  aproximadamente, asimismo se observa con mayor claridad la fase fluida de manteca de cacao que rodea a las partículas sólidas del cacao.

A través de esta imagen se corrobora el efecto de la molienda llevada a cabo: se liberó manteca de cacao la cual se dispersó rodeando a las partículas sólidas (en la fase dispersa se lleva a cabo la interacción de los emulgentes), asimismo se observa que el tamaño de partícula se redujo hasta 5  $\mu\text{m}$ , lo cual se encuentra en los valores típicos de chocolate procesado.

### 10.1.2. Resultados para la determinación de la Manteca de Cacao en la Pasta

Se observa que la pasta de cacao tiene un 50.3% de manteca de cacao, misma que fue contabilizada dentro de las proporciones para las formulaciones elaboradas.

Tabla 10-1 **Resultados obtenidos de la extracción por lotes de manteca de cacao.**

Extracción por lotes		
<b>MLC1</b>	Masa de Licor de Cacao [g]	20.001
<b>MPF1</b>	Masa de papel filtro [g]	1.215
<b>MCPS1</b>	masa Cacao sin grasa y papel [g]	11.155
<b>MCP1</b>	Masa de cacao sin grasa [g] =MCPS1-MPF1	9.940
	Porcentaje de manteca en muestra	50.3%

### 10.1.3. Resultados de las pruebas fisicoquímicas a manteca de cacao comercial vs manteca extraída:

Los valores de saponificación y acidez titulable tanto para la manteca comercial como para la manteca extraída directamente de la pasta de cacao son semejantes, por lo que la manteca comercial fue aceptada para su uso en las formulaciones.

Los valores de punto de fusión tuvieron una diferencia más amplia, por lo que se sugiere la existencia de cristales más inestables así como una composición ligeramente diferente entre las muestras.

Tabla 10-2 **Resultados de pruebas de índice de saponificación.**

Manteca Comercial		Manteca Extraída	
masa de manteca [g]	1.0089	masa de manteca [g]	1.0094
ml HCl requeridos (0.05 N)	18.6	ml HCl requeridos (0.05 N)	18.7
Valor de Saponificación	177.94	Valor de Saponificación	177.85

Tabla 10-3 **Resultados de pruebas de acidez Titulable.**

Manteca Comercial		Manteca Extraída	
masa de manteca [g]	2.52	masa de manteca [g]	2.4996
mL Titulación requeridos	2.2	mL Titulación requeridos	1.6
Valor de Acidez	2.94	Valor de acidez	2.15

Tabla 10-4 **Valores de Punto de Fusión para muestras de manteca de cacao.**

Muestra	Intervalo de Temperatura de Fusión
<b>Manteca Comercial</b>	30-35 °C
<b>Manteca Extraída</b>	29-30 °C

## 10.2. Resultados de Pruebas de Flujo y Oscilación para las muestras elaboradas

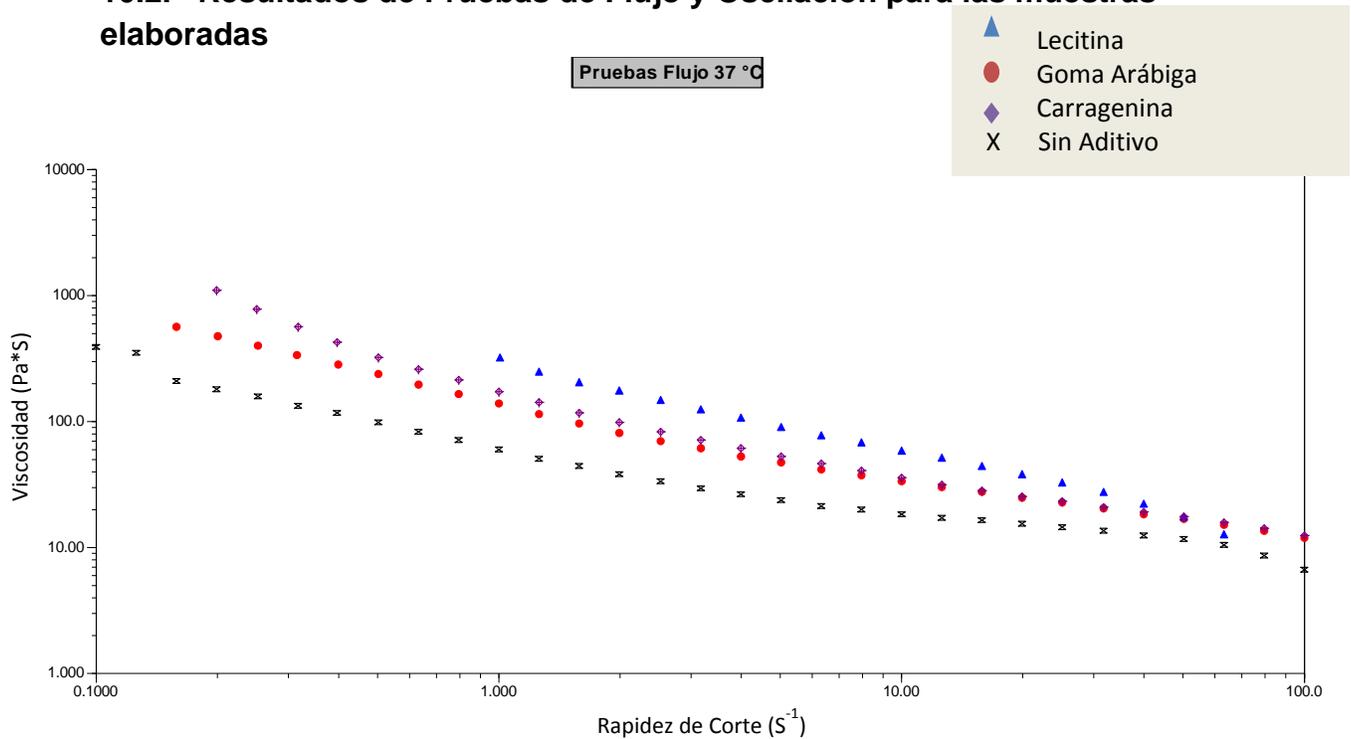


Figura 10-4 **Muestras con Aditivo al 0.5 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábiga y blanco sin aditivo. Viscosidad vs Rapidez de Corte, 37 °C.**

En la figura se observan las curvas de viscosidad en función de la Rapidez de Corte, y se comparan las muestras de chocolate amargo con aditivos al 0.5% de composición en peso así como el blanco sin aditivo.

-Se observa una disminución generalizada en las muestras de su viscosidad a medida que la rapidez de corte se ve incrementada.

-La pendiente, para todas las muestras, es ligeramente más pronunciada en intervalos de rapidez de corte inferiores a 6 s<sup>-1</sup>, siendo un indicador posible de la existencia de un tiempo de transición.

-Los valores de viscosidad menores en todo el intervalo son presentados por la muestra sin aditivo, esto posiblemente debido a que existe una mayor proporción de manteca de cacao en la muestra para compensar la falta de emulgente, siendo la función de la manteca integrar desde la fase dispersante a los componentes a través de la reducción de fricción entre ellos.

-La segunda muestra que presenta valores de viscosidad de corte menor es la adicionada con goma arábica, seguida por la muestra con carragenina, y finalmente la muestra con lecitina, asignando en ese orden la disminución de la fricción entre componentes para las mezclas de chocolate.

-Para valores altos de rapidez de corte (70 s<sup>-1</sup> a 100 s<sup>-1</sup>) los valores para las tres muestras con aditivos son similares, mientras que para la muestra con manteca de cacao en mayor proporción, los valores siguen siendo los más bajos.

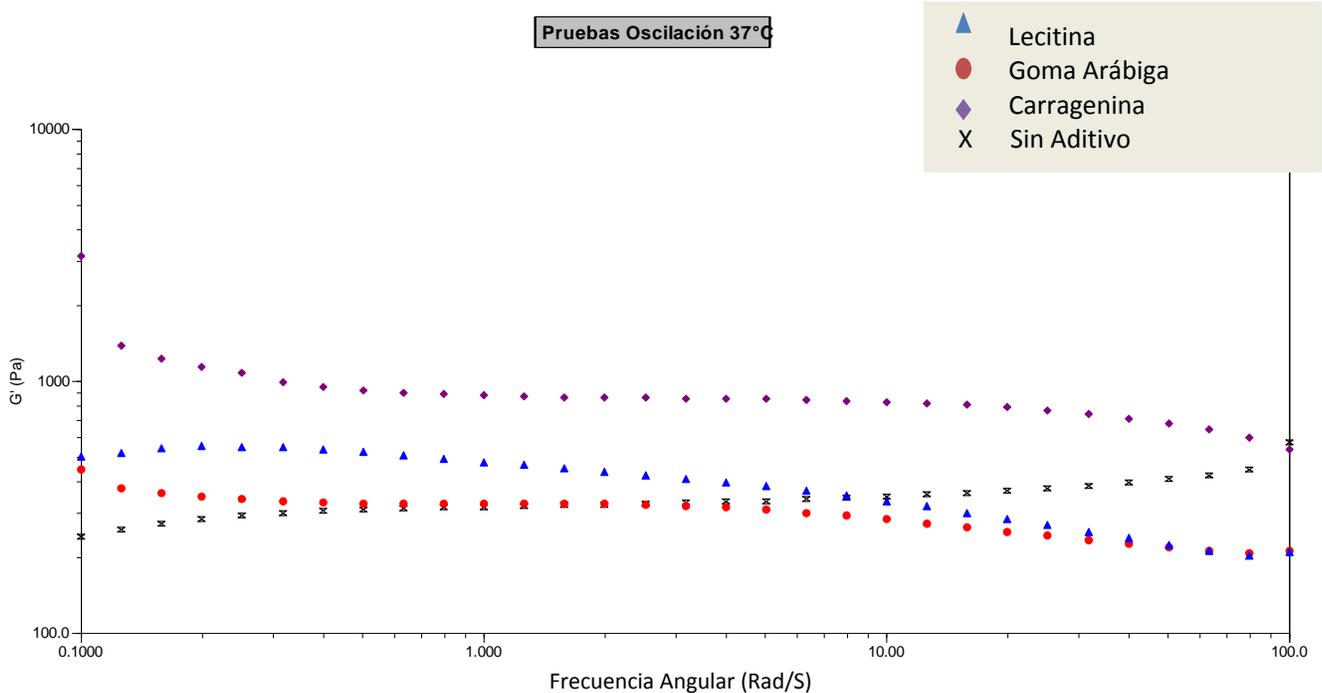


Figura 10-5, **Muestras con Aditivo al 0.5 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo.  $G'$  vs Frecuencia Angular, 37 °C.**

En la figura se observa un barrido de frecuencia en todas las muestras que contienen aditivo al 0.5%, de esta manera se comparan las curvas del módulo elástico ( $G'$ ) vs la frecuencia angular ( $\omega$ ), en dicha comparación se puede hacer notar que:

-Para las muestras con aditivo, los valores del módulo elástico al incrementarse la frecuencia angular hasta el valor de 100 rad/s son menores que los iniciales, valores altos de frecuencia angular son equivalentes a una disminución en la temperatura.

-Para la muestra sin aditivo existe un incremento en el módulo elástico a medida que aumenta la frecuencia angular (temperaturas disminuyen) esta tendencia se mantiene a lo largo de todo el intervalo.

-Para todas muestras adicionadas con aditivos en la zona de frecuencia angular comprendida entre 0.8 y 6 rad/s en la que el valor del módulo elástico es constante, posterior a esa zona, la tendencia de los valores del módulo viscoso vuelve a ser cambiante.

-La muestra sin aditivo no presenta una zona de meseta, se observa que la pendiente se mantiene constante para todo el intervalo.

-Las muestras de carragenina y goma arábica comienzan con una tendencia a disminuir su módulo elástico a medida que se incrementa la frecuencia angular, esto ocurre en un intervalo entre 0.1 y 0.8 rad/s; posterior a esta tendencia se observa una zona de meseta entre 0.8 y 6 rad/s, una vez pasando esta zona la tendencia de los valores de  $G'$  continúa en decremento.

-La muestra de Lecitina comienza con una tendencia a incrementar su módulo elástico a medida que se incrementa la frecuencia angular, esto ocurre en un intervalo entre 0.1 y 0.8 rad/s; posterior a esta tendencia se observa una zona de meseta entre 0.8 y 6 rad/s, una vez pasando esta zona la tendencia de los valores de  $G'$  continúa en decremento.

-Los valores más bajos del módulo elástico no corresponde en todo el intervalo a la misma muestra, en un principio la muestra que es carente de emulgente es la que presenta los valores menores, esto se observa en un intervalo de 0.1 hasta 1 rad/s.

-A partir de los valores de 1rad/s y hasta el fin del intervalo (100 rad/s) la muestra con goma arábica es la que presenta los valores más bajos de  $G'$ .

- Los siguientes valores más bajos de  $G'$  son presentados por las muestras de lecitina y carragenina, respectivamente.

-Las curvas respectivas a las muestras que contienen goma arábica y lecitina de soya se cruzan a altas frecuencias (equivalente a bajas temperaturas), compartiendo valores semejantes cuando la frecuencia angular es cercana a 100 rad/s.

-los valores de  $G'$  para la muestra que contiene carragenina y la muestra sin aditivo son semejantes cuando la frecuencia angular es de 100 rad/s.

-En el intervalo final, para valores superiores a los 20 rad/s y hasta finalizar el gráfico, se observa que las pendientes de todas las muestras con aditivo son negativas, mientras que la muestra sin aditivo presenta una pendiente positiva.

-Aunque la muestra sin aditivo tiene los menores valores de  $G'$  para frecuencias angulares bajas, el valor que presenta de  $G'$  en frecuencias angulares altas se incrementa de tal manera que a 100/rad/s es la muestra con mayor  $G'$  junto con la que contiene carragenina.

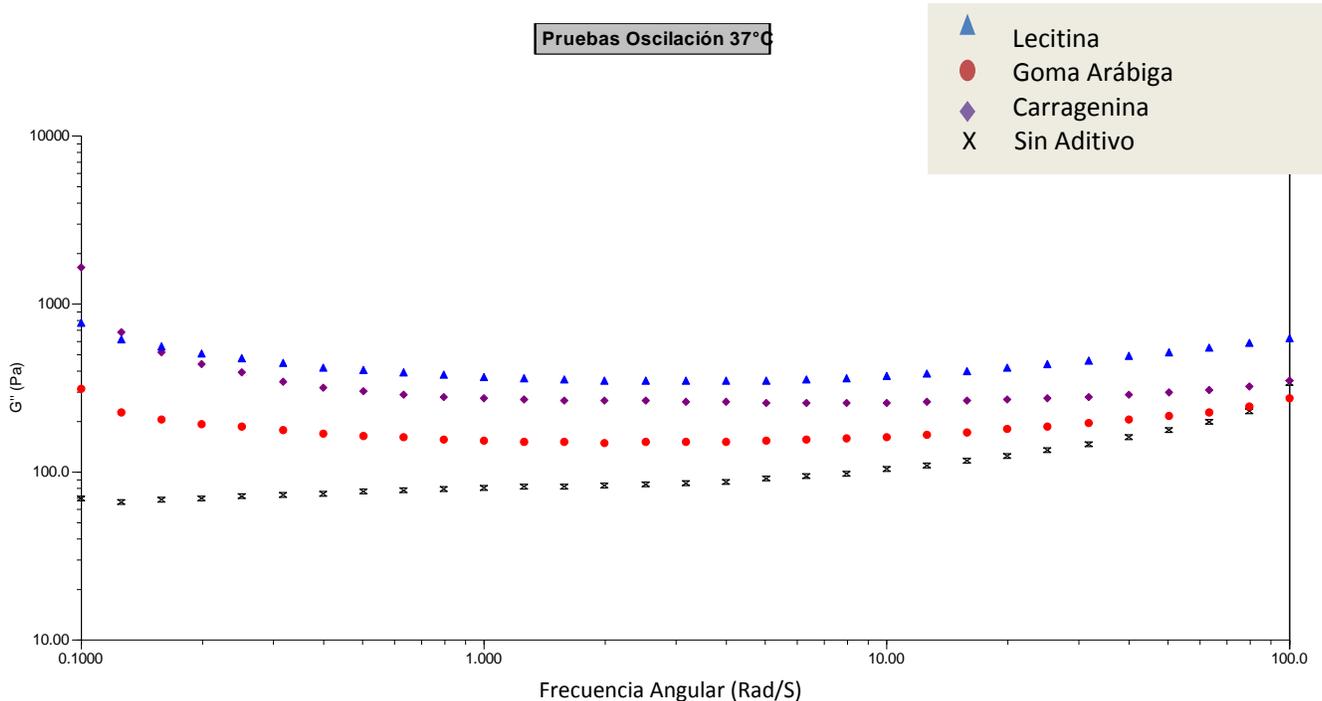


Figura 10-6 **Muestras con Aditivo al 0.5 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábigo y blanco sin aditivo.  $G''$  vs Frecuencia Angular, 37 °C.**

En la figura se observa un barrido de frecuencia en todas las muestras que contienen aditivo al 0.5%, de esta manera se comparan las curvas del módulo viscoso ( $G''$ ) vs la frecuencia angular ( $\omega$ ), en dicha comparación se puede hacer notar que:

-Hay una tendencia generalizada al incremento del módulo viscoso al incrementarse la frecuencia angular (disminución en la temperatura).

-A valores frecuencia angular elevada (bajas temperaturas), la muestra goma arábigo y la muestra sin aditivo presentan valores similares.

-Los mayores valores para el módulo viscoso en todo el intervalo, (a excepción de los valores de frecuencia angular baja) corresponden a los de muestra adicionada con lecitina, seguidos por los valores de la muestra con carragenina y con goma arábigo respectivamente.

-Los valores menores de módulo viscoso en todo el intervalo corresponden a la muestra carente de emulgente.

-El comportamiento a lo largo de todo el barrido es similar para las muestras adicionadas con emulgente: la pendiente al principio es negativa, después se observa una zona de meseta y posterior a ella se observa una pendiente positiva.

-La muestra sin aditivo presenta pendiente positiva en los extremos del intervalo, además de poseer la zona de meseta que caracteriza al resto de las muestras.

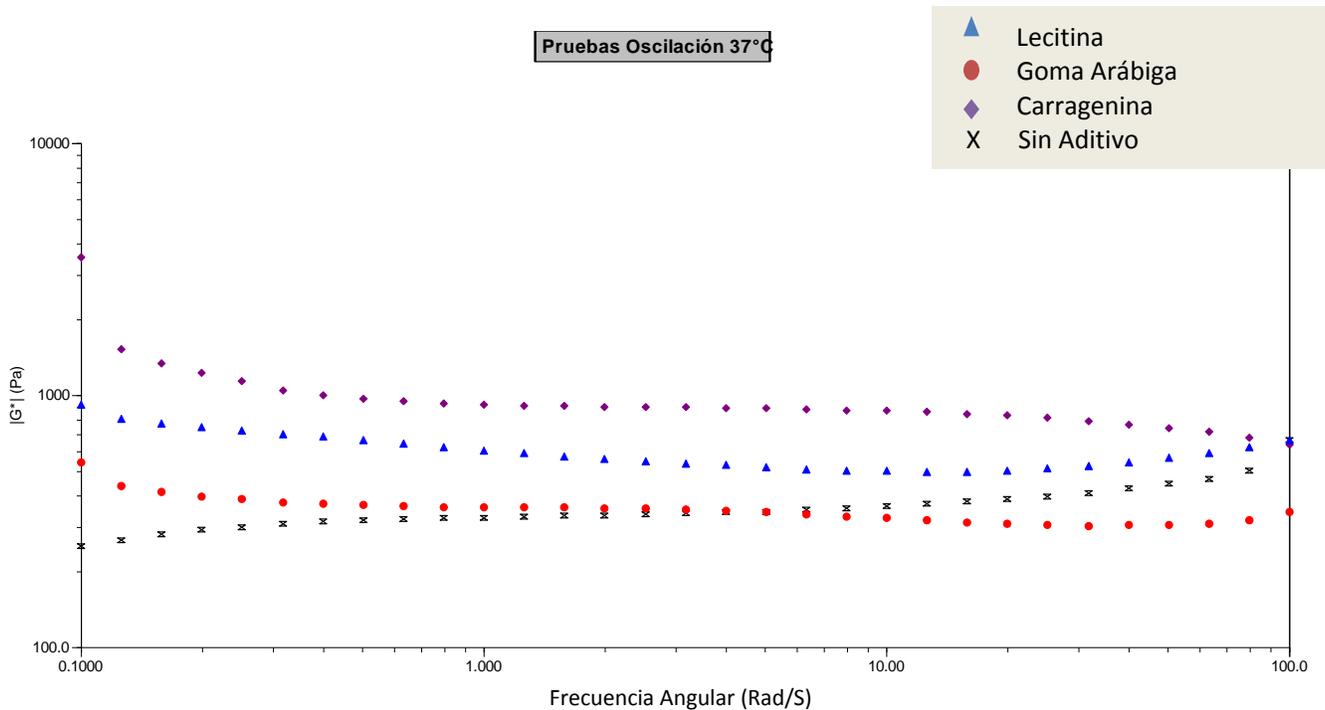


Figura 10-7 **Muestras con Aditivo al 0.5 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo.  $|G^*|$  vs Frecuencia Angular, 37 °C.**

En la figura se observa un barrido de frecuencia en todas las muestras que contienen aditivo al 0.5%, de esta manera se comparan las curvas del módulo complejo  $|G^*|$  vs la frecuencia angular ( $\omega$ ), en dicha comparación se observa que:

-El valor del módulo complejo tiende a mantenerse constante para todas las muestras en el intervalo comprendido entre 0.6 y 20 rad/s.

-A frecuencias inferiores a 0.6 rad/s las pendientes de las muestras con emulgentes son negativas, mientras que la pendiente de la muestra sin aditivo es positiva.

-A frecuencias superiores a los 20 rad/s la pendiente de la muestra con carragenina es negativa, mientras que las muestras con lecitina, goma y la muestra sin aditivo presentan pendiente positiva.

-Los valores más bajos del módulo complejo son presentados por dos muestras según en el intervalo de frecuencia angular en que se sitúe el observador: para valores inferiores a 2rad/s los menores valores corresponden a la muestra que carece de emulgente, esto posiblemente se debe a que tiene una mayor proporción de manteca de cacao que el resto de las muestras, lo cual implica que hay mayor fase dispersante, reduciendo la fricción entre las partículas sólidas de la mezcla.

-Para valores comprendidos en el intervalo de frecuencia angular entre 2 y 5 rad/s la muestra con goma arábica y la muestra sin aditivo presentan valores semejantes, dado que este intervalo representa un decremento en la temperatura se infiere que la goma arábica actúa para impedir la cristalización de los azúcares.

-A valores superiores a 5rad/s la muestra con goma arábica es la que presenta los menores valores de  $|G^*|$ , esto posiblemente debido a que al disminuir la temperatura, la manteca de cacao se solidifica y cristaliza, razón por la cual el valor del módulo complejo para la muestra sin aditivo sigue incrementándose, mientras que la goma impide la cristalización funcionando mejor a bajar temperaturas.

-La menor cantidad de energía para la deformación, se observó en posiciones intermedias (temperaturas intermedias) a excepción de la muestra con carragenina, cuyos valores inferiores se presentaron a frecuencias más altas lo que se explica debido a que por ser un hidrocoloide y agente gelatinizante, a bajas temperaturas contrarresta el efecto de cristalización.

-Otra excepción en cuanto a la menor cantidad de energía de deformación requerida fue la muestra sin aditivo, cuyos valores inferiores para la deformación se presentaron a valores bajos de frecuencia angular, esto se explica con base en que a temperaturas altas la fase dispersa se vuelve más fluida, otorgando a la muestra con mayor proporción de manteca los valores más bajos

-La cantidad mayor de energía requerida para la deformación en todo el intervalo correspondió a la carragenina, esto debido posiblemente a que por requerir agua para su activación involucra una inclusión de partículas acuosas gelificadas al sistema incrementando la viscosidad en todo el intervalo.

-Los mayores cambios de en la pendiente de  $|G^*|$  se observan en los intervalos de frecuencia angular desde 0.1 a 0.3rad/s (temperatura altas), lo que sugiere una etapa de transición en las estructuras moleculares de los lípidos. Asimismo se observa una pendiente ligeramente más pronunciada a temperaturas bajas, lo que sugiere otro comportamiento de transición posiblemente relacionado con la estructura de los aditivos, ya que este comportamiento no se presenta en la muestra sin aditivo.

-Las principales diferencias entre formulaciones se presentan en las regiones de frecuencia angular baja, 0.1 a 0.3rad/s (temperatura altas).

- A excepción de la muestra con carragenina, los valores de  $|G^*|$  de las muestras se aproximan entre sí conforme la frecuencia angular aumenta (temperaturas disminuyen) por lo que la energía necesaria para la deformación en bajas temperaturas es semejante en cada caso.

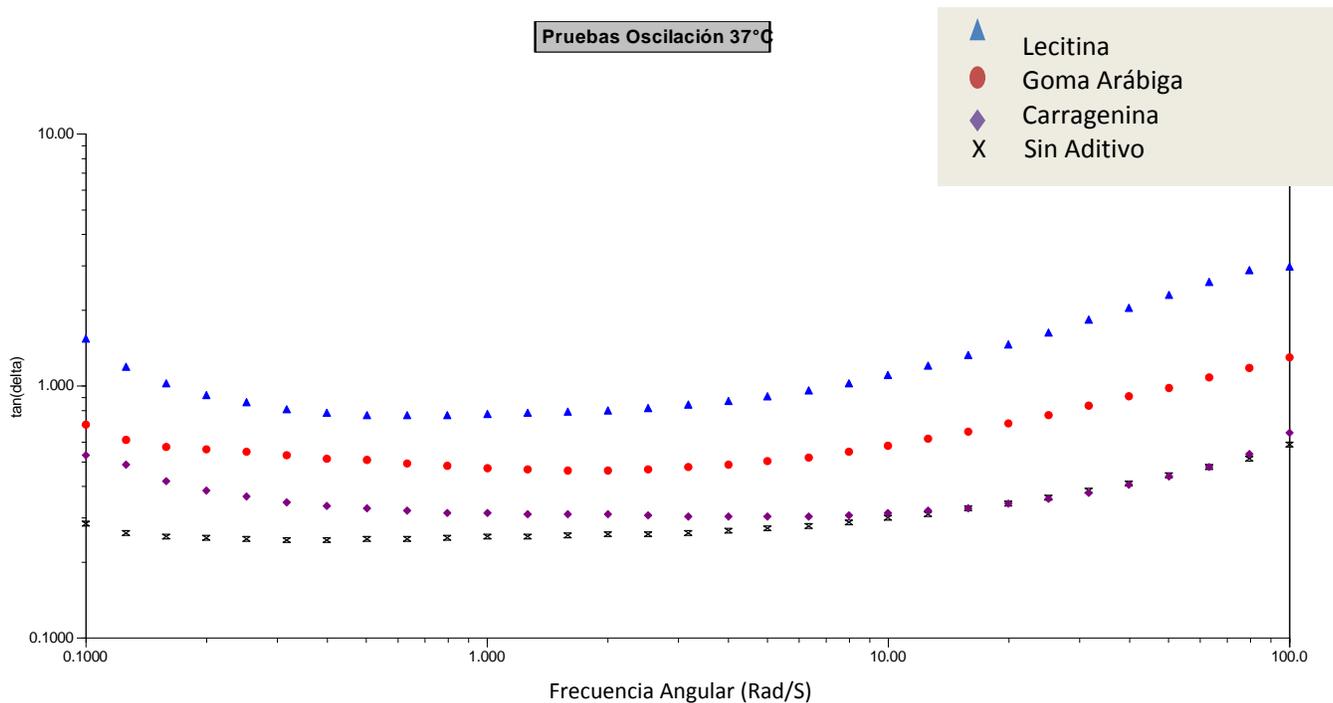


Figura 10-8 **Muestras con Aditivo al 0.5 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo.  $Tan \delta$  vs Frecuencia Angular, 37 °C.**

En la figura se observa un barrido de frecuencia en todas las muestras que contienen aditivo al 0.5%, de esta manera se comparan las curvas  $Tan \delta$  vs la frecuencia angular ( $\omega$ ), en dicha comparación se observa que:

-En todas las muestras se observa un decremento en sus valores de  $Tan (\delta)$  con respecto al aumento en la frecuencia angular ( $\omega$ ) para intervalos de 0.1 a 0.4 rad/s. (Altas temperaturas).

-Los valores de  $Tan (\delta)$  son inferiores en la región intermedia, comprendida entre las frecuencias angulares de 0.5 y hasta 3 rad/s.

-Los valores de  $Tan \delta$  se incrementan con una pendiente muy pronunciada a partir de los 4 rad/s (bajas temperaturas), lo cual se interpreta en un incremento del comportamiento viscoso conforme aumenta la frecuencia angular ( $\omega$ ).

-A excepción de la muestra con lecitina, las curvas del resto de las muestras están comprendidas en valores de  $Tan \delta$  inferiores a 1, lo cual indica que en todo el intervalo de frecuencia evaluado el carácter elástico domina sobre el carácter viscoso, este comportamiento es más evidente a temperaturas intermedias y altas.

-La mayores diferencias en los valores de  $Tan (\delta)$  entre las muestras se observa en el intervalo de 10 y hasta 100 rad/s con la excepción de que en ese intervalo los valores presentados por las muestras con lecitina y la muestra sin aditivo se hacen semejantes, pero se separan del resto.

-El orden en que las muestras presentan mayor a menor viscosidad, y con ello integración de las fases es:

1. Lecitina: Esto debido posiblemente al efecto superficial que provoca la lecitina, integrando las partículas en la fase dispersa, es el único aditivo que, de acuerdo a los valores de  $Tan \delta$  observados, logra hacer que el carácter viscoso de la formulación domine sobre el carácter elástico.
2. Goma arábica: Aunque tiene un efecto menor que la lecitina, el comportamiento es semejante, solo en el valor de frecuencia angular de 100 rad/s logra hacer que el carácter viscoso domine.
3. Carragenina: Se observa un efecto pobre en favorecer el carácter viscoso, a valores bajos de temperatura se observa que sus valores se igualan con los de la muestra sin aditivo, esto posiblemente a las partículas acuosas por las cuales funciona el aditivo.
4. muestra sin aditivo: Presentó el carácter más elástico, especialmente se observa que a bajas temperaturas el efecto de la cristalización de la manteca es semejante al del endurecimiento del gel de la carragenina.

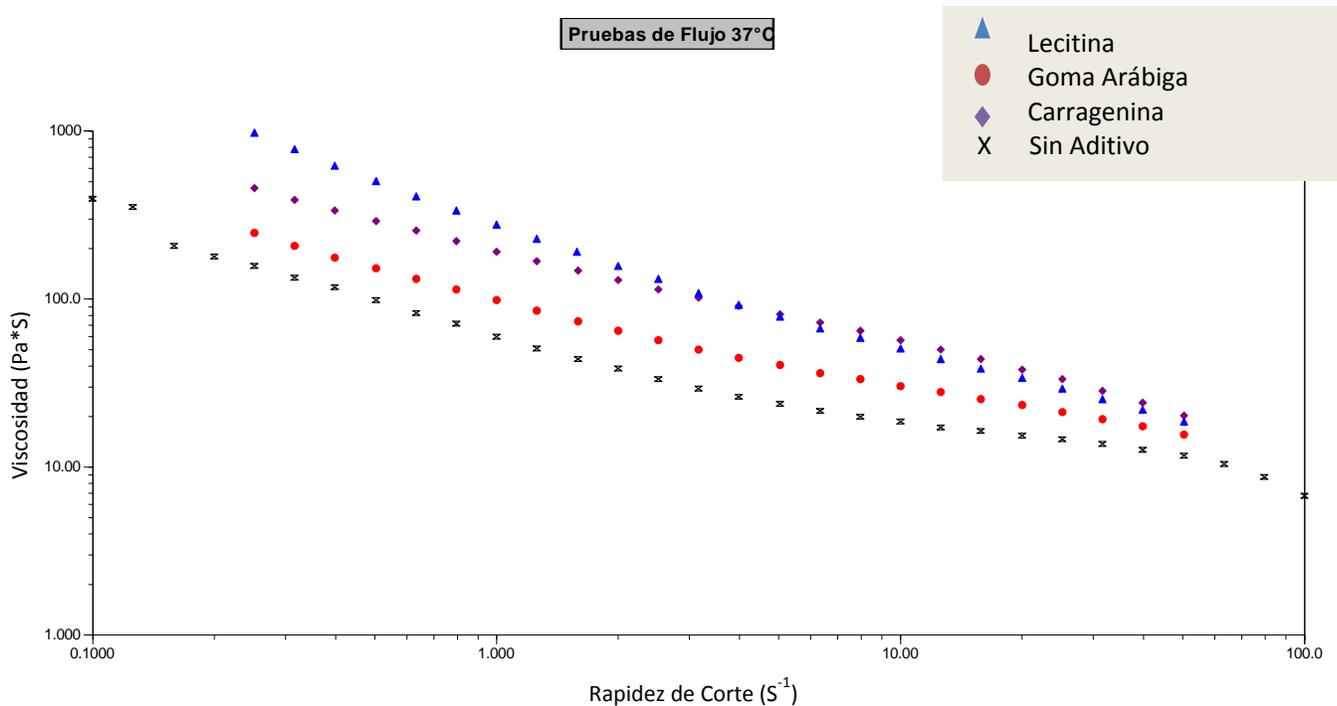


Figura 10-9 **Muestras con Aditivo al 1.0 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo. Viscosidad vs Rapidez de Corte, 37 °C.**

En la figura se observan las curvas de viscosidad en función de la Rapidez de Corte, y se comparan las muestras de chocolate amargo con aditivos al 1.0% de composición en peso así como el blanco sin aditivo.

-Se observa una disminución generalizada en las muestras de su viscosidad a medida que la rapidez de corte se ve incrementada.

-Se observa cualitativamente que el valor absoluto de la pendiente, para todas las muestras, es cualitativamente mayor en intervalos de rapidez de corte inferiores a  $7 \text{ s}^{-1}$ , siendo un indicador posible de la existencia de un tiempo de transición.

-Los valores de viscosidad de corte menores en todo el intervalo son presentados por la muestra sin aditivo, esto nuevamente es posible debido a que existe una mayor proporción de manteca de cacao en la muestra para compensar la falta de emulgente.

-La segunda muestra que presenta valores de viscosidad de corte menor es la adicionada con goma arábica, seguida por las muestras con carragenina la muestra con lecitina, en esta ocasión estas últimas dos muestras presentan un entrecruzamiento en sus valores: A valores inferiores a los  $3 \text{ rad/s}$  la lecitina tiene el valor más alto de viscosidad, a valores superiores es la carragenina quien presenta los valores más altos.

-Para valores altos de rapidez de corte ( $40 \text{ s}^{-1}$  a  $50 \text{ s}^{-1}$ ) los valores para las tres muestras con aditivos son similares, mientras que para la muestra con manteca de cacao en mayor proporción, los valores siguen siendo los más bajos.

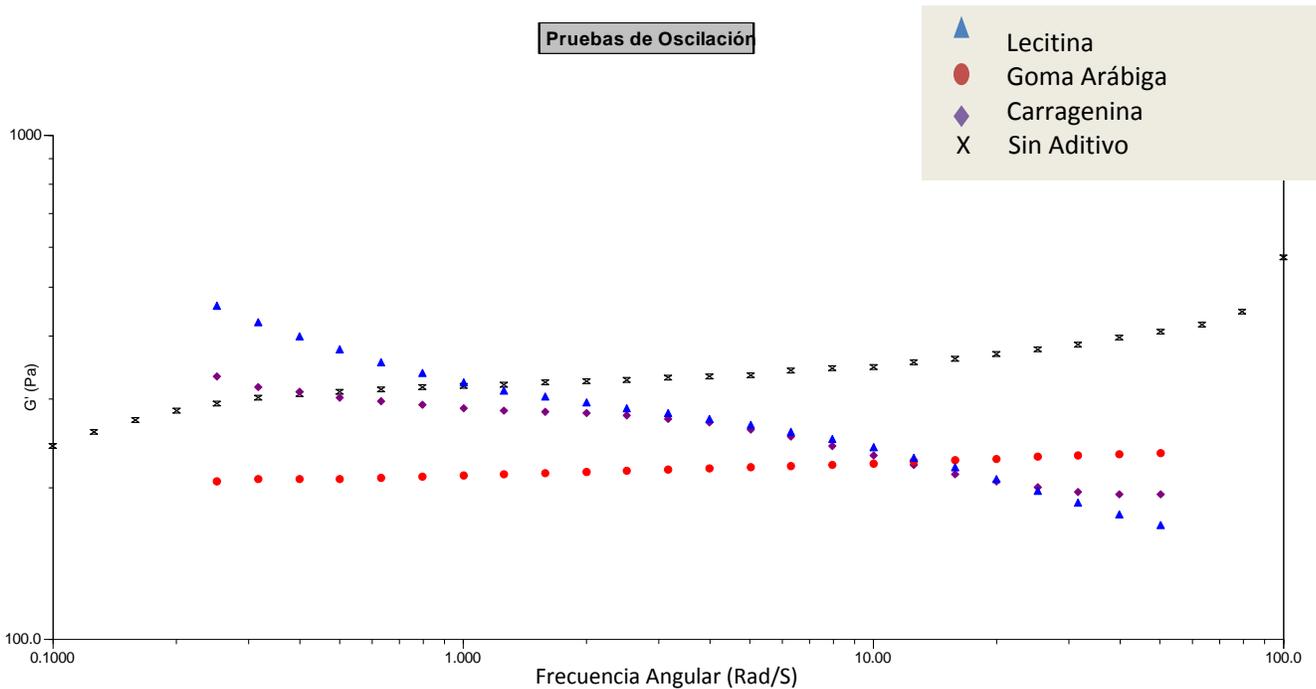


Figura 10-10 **Muestras con Aditivo al 1.0 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo.  $G'$  vs Rapidez de Corte, 37 °C.**

En la figura se observa un barrido de frecuencia en todas las muestras que contienen aditivo al 1.0%, de esta manera se comparan las curvas del módulo elástico ( $G'$ ) vs la frecuencia angular ( $\omega$ ), en dicha comparación se puede hacer notar que:

- Para las muestras con lecitina y carragenina, los valores del módulo elástico decrecen al incrementarse la frecuencia angular (temperaturas bajan).

- Para la muestra sin aditivo y la muestra con goma arábica, existe un incremento en el módulo elástico a medida que aumenta la frecuencia angular (temperaturas disminuyen) esta tendencia se mantiene a lo largo de todo el intervalo.

- Para todas las muestras, no se observa zona de meseta alguna.

- La muestra sin aditivo es la única cuya pendiente sufre cambios significativos en ambos extremos del intervalo.

- Los valores más bajos del módulo elástico no corresponde en todo el intervalo a la misma muestra, en un principio la muestra que contiene goma arábica es la que presenta los valores menores, esto se observa en un intervalo de 0.1 hasta 10 rad/s.

- En el valor de 10 rad/s convergen las muestras de goma arábica, lecitina y carragenina, mientras que en valores superiores a los 10 rad/s la  $G'$  más baja se presenta en la muestra con lecitina, seguida por la muestra con carragenina y finalmente la que contiene goma arábica.

- La muestra sin aditivo tiene los mayores valores de  $G'$  para frecuencias angulares altas.

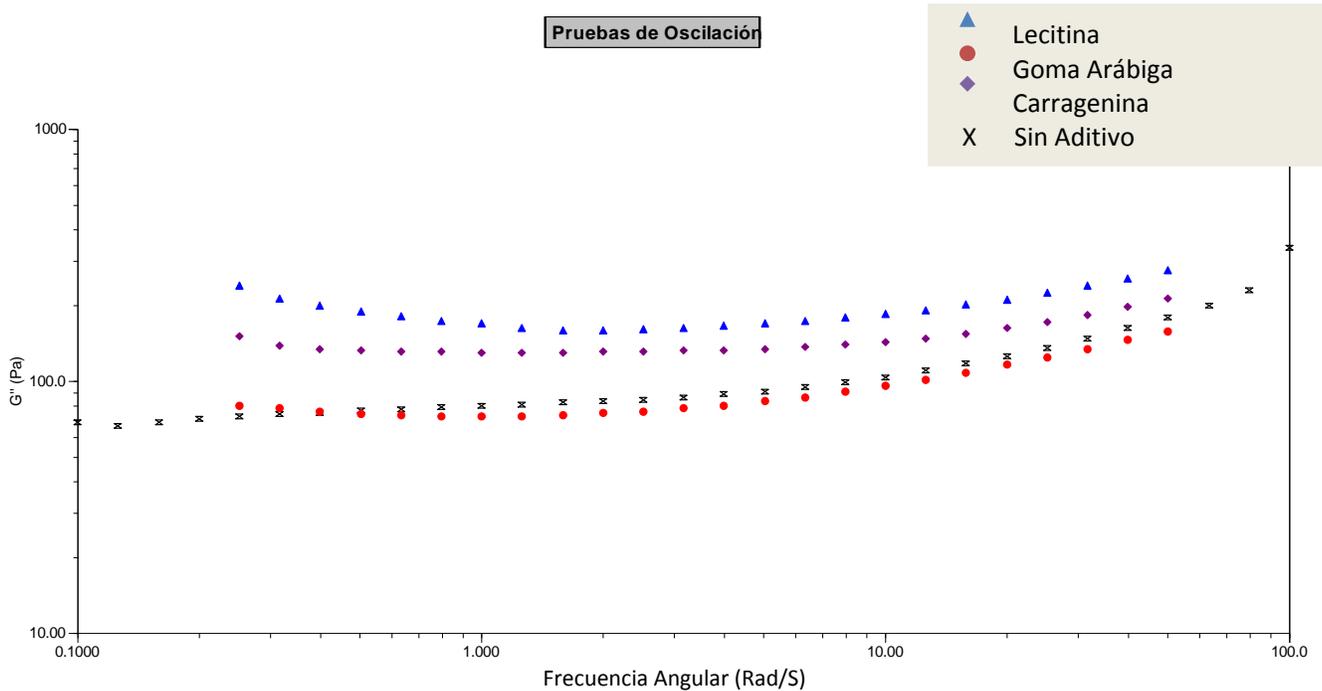


Figura 10-11 **Muestras con Aditivo al 1.0 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo.  $G''$  vs Frecuencia Angular, 37 °C.**

En la figura se observa un barrido de frecuencia en todas las muestras que contienen aditivo al 1.0%, de esta manera se comparan las curvas del módulo viscoso ( $G''$ ) vs la frecuencia angular ( $\omega$ ), en dicha comparación se puede hacer notar que:

-Nuevamente hay una tendencia generalizada al incremento del módulo viscoso al incrementarse la frecuencia angular (disminución en la temperatura).

-En todo el intervalo, la muestra goma arábica y la muestra sin aditivo presentan valores similares.

-Los mayores valores para el módulo viscoso en todo el intervalo corresponden a los de muestra adicionada con lecitina, seguidos por los valores de la muestra con carragenina

-Los valores menores de módulo viscoso en valores menores a 0.4 rad/s corresponden a la muestra carente de emulgente, en valores de frecuencia angular iguales o mayores de 0.5 es la goma arábica quien presenta los valores inferiores con respecto al resto de las muestras.

-El comportamiento a lo largo de todo el barrido es similar para las muestras adicionadas con emulgente: la pendiente al principio es negativa, después se observa una zona de meseta y posterior a ella se observa una pendiente positiva.

-La muestra sin aditivo presenta pendiente positiva en los extremos del intervalo, además de tener la zona de meseta que caracteriza al resto de las muestras.

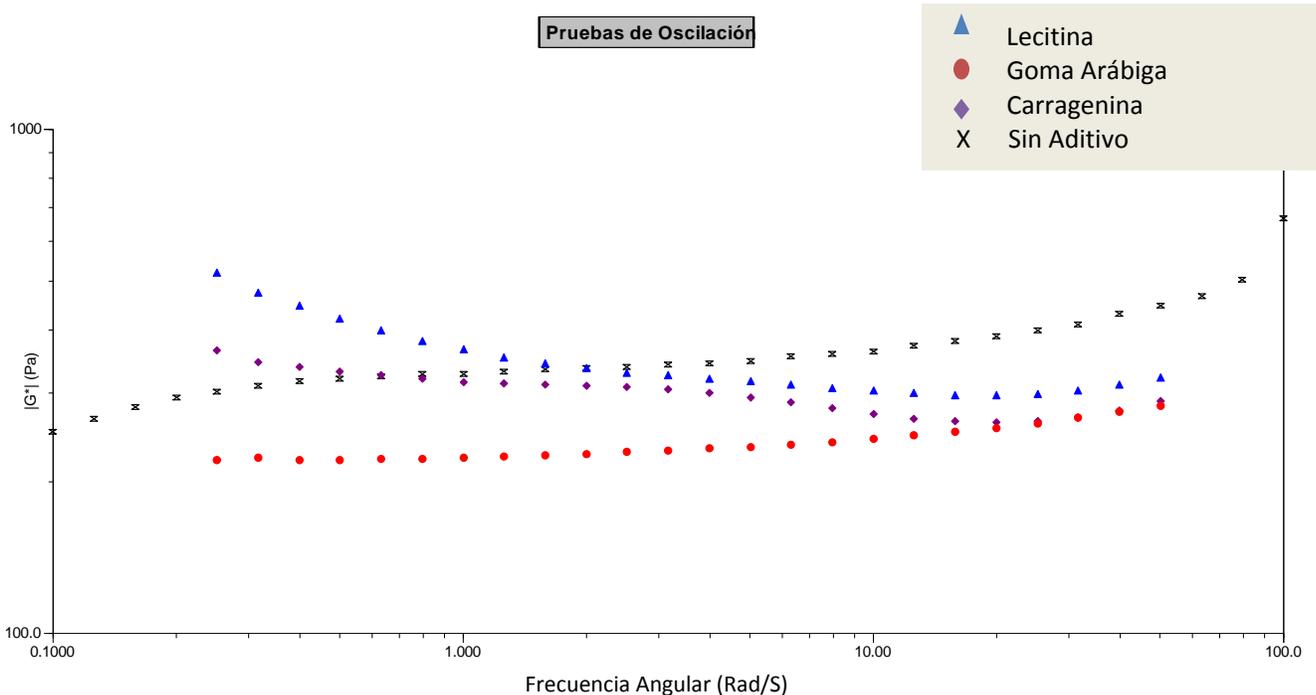


Figura 10-12 **Muestras con Aditivo al 1.0 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo.  $|G^*|$  vs Frecuencia Angular, 37 °C.**

En la figura se observa un barrido de frecuencia en todas las muestras que contienen aditivo al 1.0%, de esta manera se comparan las curvas del módulo complejo  $|G^*|$  vs la frecuencia angular ( $\omega$ ), en dicha comparación se observa que:

-El valor del módulo complejo tiende a decrecer para las muestras adicionadas con lecitina y carragenina, mientras que para la muestra sin aditivo así como aquella que contiene goma arábica la tendencia es creciente a medida que baja la temperatura.

-A frecuencias superiores a los 20 rad/s las pendientes de todas las muestras son positivas.

-Los menores valores del módulo complejo son presentados por dos muestras según en el intervalo de frecuencia angular en que se sitúe el observador: para valores inferiores a 20rad/s los menores valores corresponden a la muestra adicionada con goma arábica,

-Para valores comprendidos en el intervalo de frecuencia angular entre 20 y 100 rad/s la muestra con goma arábica y la muestra con carragenina presentan valores semejantes, dado que este intervalo representa un decremento en la temperatura, se infiere que la goma arábica actúa para impedir la cristalización de los azúcares, mientras que la carragenina a pesar de igualar los valores del módulo complejo con la goma arábica presenta pendiente positiva, por lo que puede suponerse que las bajas temperaturas comienzan a afectar la estructura del hidocoloide.

-Tanto para la muestra adicionada con goma arábica, así como aquella sin aditivo la menor cantidad de energía para la deformación, se observó a altas temperaturas (bajas frecuencias angulares), mientras que para la muestra con carragenina y con lecitina, los valores inferiores se presentaron a frecuencias más altas entre los 10 y 20 rad/s.

-La cantidad mayor de energía requerida para la deformación en el intervalo comprendido entre 1.0 y 2 rad/s correspondió a la muestra con lecitina, posterior a ese intervalo los mayores valores son presentados por la muestra sin aditivo.

-Los mayores cambios de en la pendiente de  $|G^*|$  se observan en los intervalos de frecuencia angular desde 0.1 a 3rad/s (temperatura altas), lo que sugiere una etapa de transición en las estructuras moleculares de los lípidos. Asimismo se observa una pendiente ligeramente más pronunciada a temperaturas bajas, lo que sugiere otro comportamiento de transición posiblemente relacionado con la estructura de los aditivos, ya que este comportamiento no se presenta en la muestra sin aditivo.

-Las principales diferencias entre formulaciones se presentan en las regiones de frecuencia angular baja, 0.1 a 0.3rad/s (temperatura altas).

-Para todas las muestras, los valores de  $|G^*|$  de las muestras se aproximan entre sí conforme la frecuencia angular aumenta (temperaturas disminuyen) por lo que la energía necesaria para la deformación en bajas temperaturas es semejante en cada caso.

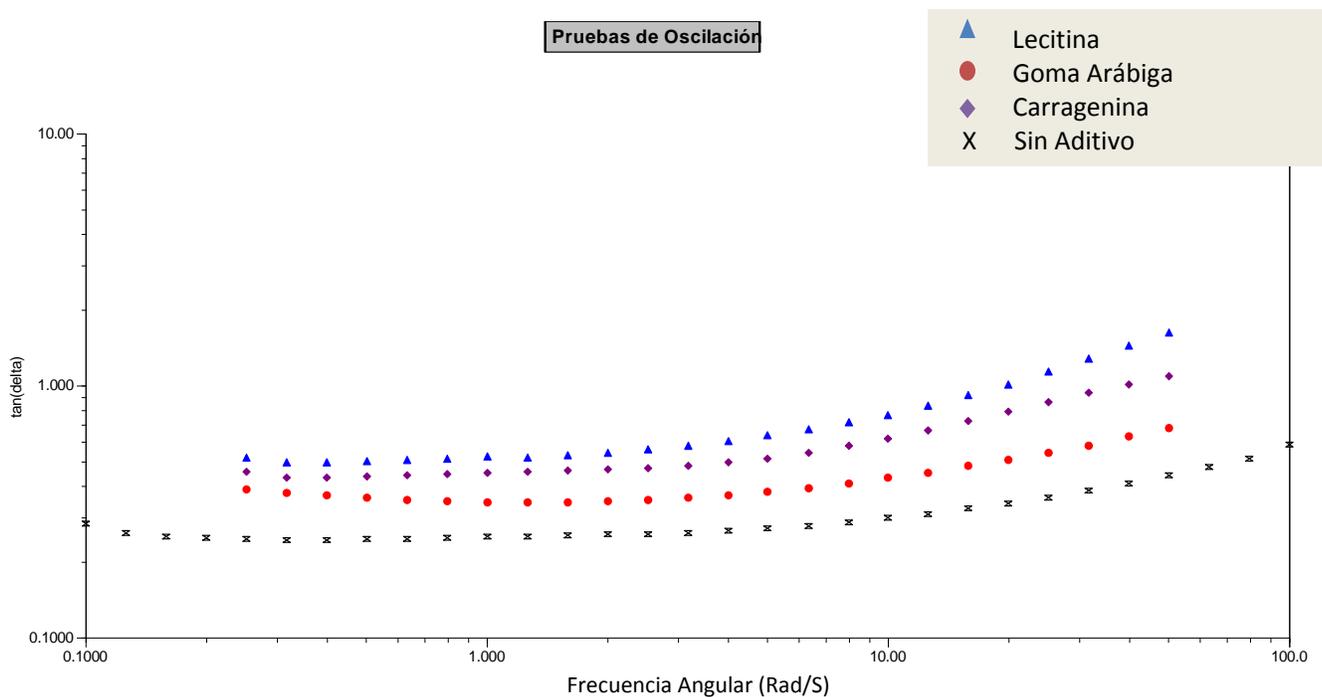


Figura 10-13 **Figura 10-13, Muestras con Aditivo al 1.0 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo.  $Tan \delta$  vs Frecuencia Angular, 37 °C.**

En la figura se observa un barrido de frecuencia en todas las muestras que contienen aditivo al 1.0%, de esta manera se comparan las curvas  $Tan \delta$  vs la frecuencia angular ( $\omega$ ), en dicha comparación se observa que:

- Nuevamente en todas las muestras se observa un decremento en sus valores de  $Tan (\delta)$  con respecto al aumento en la frecuencia angular ( $\omega$ ) para intervalos de 0.1 a 0.4 rad/s. (Altas temperaturas).

- Los valores de  $Tan (\delta)$  son inferiores en la región intermedia, comprendida entre las frecuencias angulares de 0.5 y hasta 3 rad/s.

- Los valores de  $Tan d$  se incrementan con una pendiente muy pronunciada a partir de los 4 rad/s (bajas temperaturas), lo cual se interpreta en un incremento del comportamiento viscoso conforme aumenta la frecuencia angular ( $\omega$ ).

- A excepción de las muestras con lecitina y carragenina, las curvas del resto de las muestras están comprendidas en valores de  $Tan d$  inferiores a 1 para todo el intervalo, siendo un indicador de que el carácter elástico continúa siendo preponderante.

- La mayor diferencia entre los valores de  $Tan (\delta)$  de las muestras se observa en el intervalo de 10 y hasta 100 rad/s.

- El orden en que las muestras presentan mayor a menor viscosidad, y con ello integración de las fases es:

1. Lecitina: Esto debido posiblemente al efecto superficial y el incremento en el porcentaje de aditivo respecto a la muestra de 0.5%; al integrar las partículas en la fase dispersa, logra hacer que el carácter viscoso de la formulación domine sobre el carácter elástico a partir de los 20 rad/s.
2. Carragenina: Posiblemente el incremento en su concentración favorece que el aditivo promueva el carácter viscoso, esto se observa en valores superiores de frecuencia a los 40 rad/s.
3. Goma arábica: Se observa nuevamente un efecto pobre en favorecer el carácter viscoso, lo cual puede ser un indicador de partículas acuosas que contaminaron la muestra.
4. muestra sin aditivo: Presentó el carácter más elástico, a bajas temperaturas la curva correspondiente a esta muestra se separa más ampliamente del resto.

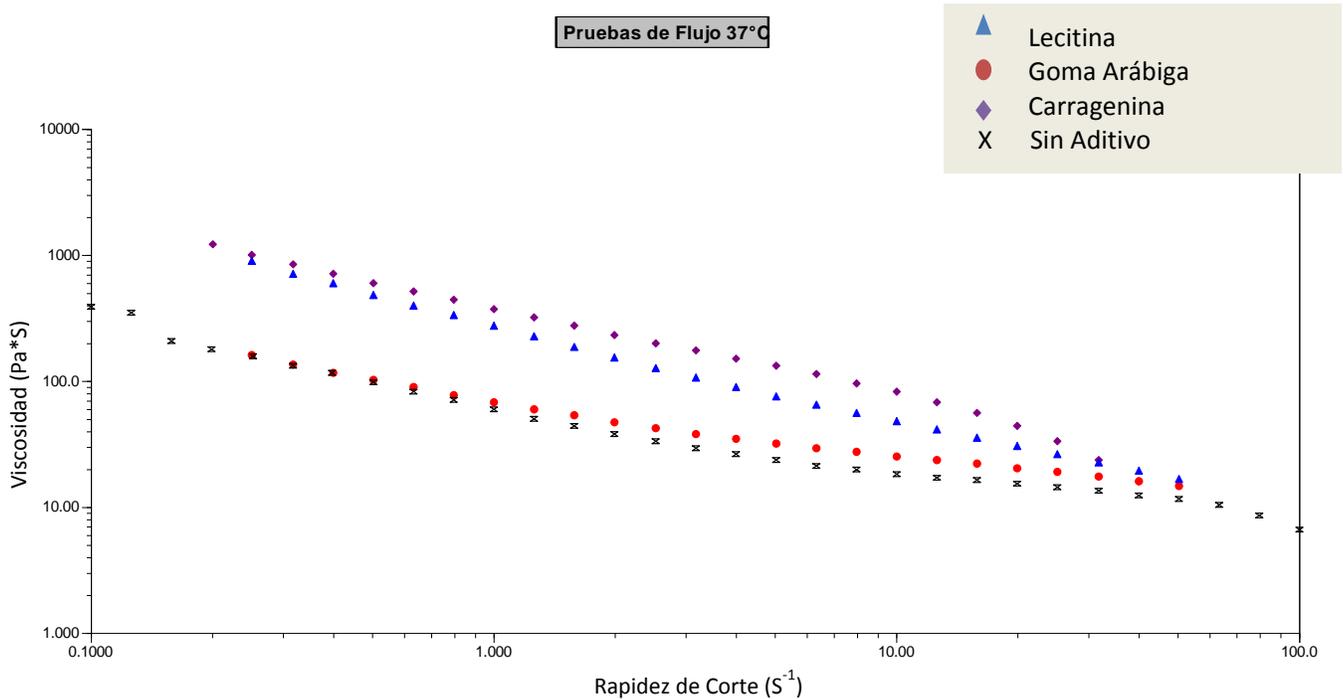


Figura 10-14 **Muestras con Aditivo al 1.5 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo. Viscosidad vs Rapidez de Corte, 37 °C.**

En la figura se observan las curvas de viscosidad en función de la Rapidez de Corte, y se comparan las muestras de chocolate amargo con aditivos al 1.5% de composición en peso así como el blanco sin aditivo.

-Se observa una disminución generalizada de la viscosidad en todas las muestras a medida que la rapidez de corte se ve incrementada.

-Los valores a baja rapidez angular son parecidos entre las muestras con carragenina y lecitina, mientras que las muestras con goma arábica y la muestra sin aditivo tienen valores parecidos pero separados del primer grupo.

-Los valores de viscosidad de corte menores en todo el intervalo son presentados por la muestra sin aditivo, sin embargo la muestra con goma arábica tiene valores semejantes a altas temperaturas, representadas en valores de rapidez de corte inferiores a  $1 \text{ s}^{-1}$ .

-La segunda muestra que presenta valores de viscosidad de corte menor es la adicionada con goma arábica, seguida por la muestra con lecitina, y finalmente la muestra con carragenina, asignando en ese orden la disminución de la fricción entre componentes para las mezclas de chocolate.

-Para valores altos de rapidez de corte ( $70 \text{ s}^{-1}$  a  $100 \text{ s}^{-1}$ ) los valores para todas las muestras con son similares, aún así para la muestra con sin aditivo (manteca de cacao en mayor proporción), los valores siguen siendo los más bajos.

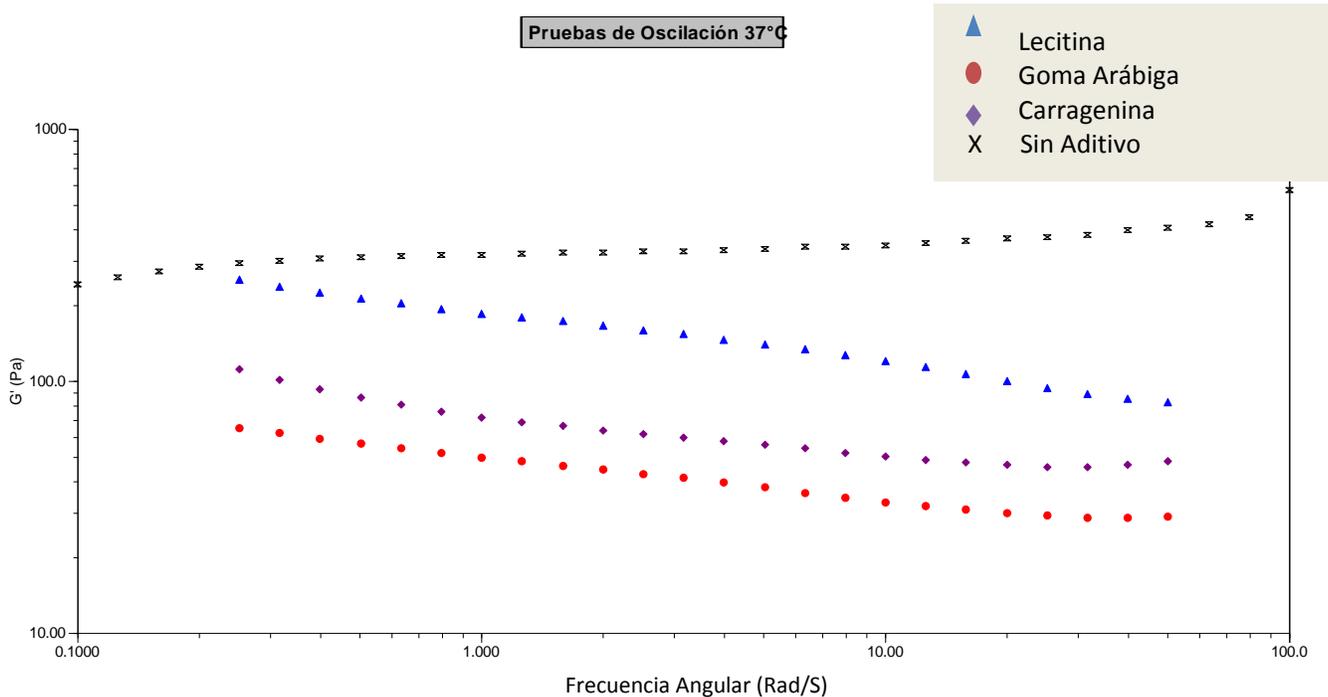


Figura 10-15 **Muestras con Aditivo al 1.5 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo.  $G'$  vs Frecuencia Angular, 37 °C.**

En la figura se observa un barrido de frecuencia en todas las muestras que contienen aditivo al 1.5%, de esta manera se comparan las curvas del módulo elástico ( $G'$ ) vs la frecuencia angular ( $\omega$ ), en dicha comparación se puede hacer notar que:

- Para las muestras con aditivo, se observa una tendencia decreciente en el módulo elástico al incrementarse la frecuencia angular (disminución de temperatura), mientras que para la muestra sin aditivo existe un incremento en el módulo elástico.

- Ninguna muestra presenta zona de meseta, se observa que la pendiente en cada caso se mantiene constante para todo el intervalo.

- Los valores más bajos del módulo elástico corresponden en todo el intervalo a la muestra adicionada con goma arábica, seguida por la muestra con lecitina y finalmente la muestra con carragenina.

- De acuerdo con la tendencia de los valores, la curva para muestra sin aditivo presentaría un cruce con la curva correspondiente a la muestra con lecitina, a bajas frecuencias, sin embargo esto no puede aseverarse debido a la insuficiencia de datos.

- La separación entre curvas para las muestras con aditivos es semejante en todo el intervalo.

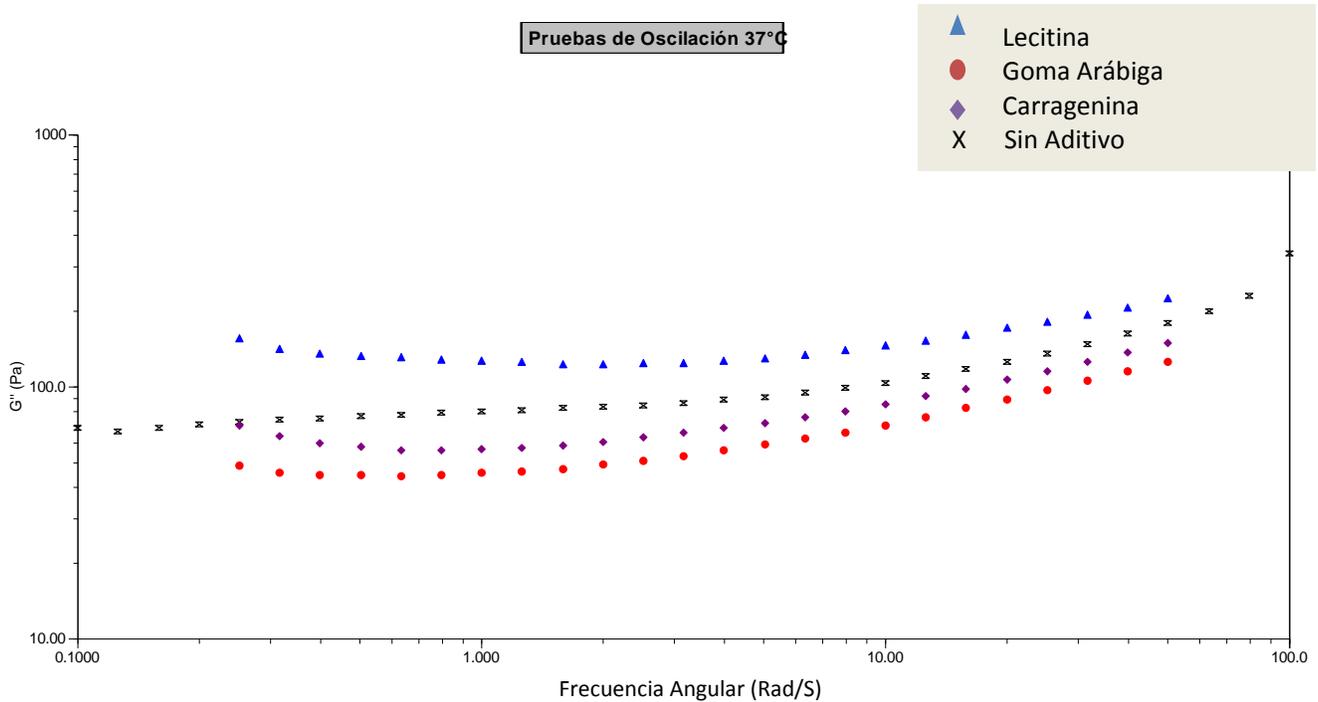


Figura 10-16 **Muestras con Aditivo al 1.5 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo.  $G''$  vs Frecuencia Angular, 37 °C.**

En la figura se observa un barrido de frecuencia en todas las muestras que contienen aditivo al 1.5%, de esta manera se comparan las curvas del módulo viscoso ( $G''$ ) vs la frecuencia angular ( $\omega$ ), en dicha comparación se puede hacer notar que:

-Hay una tendencia generalizada al incremento del módulo viscoso al incrementarse la frecuencia angular (disminución en la temperatura).

-A valores frecuencia angular elevada (bajas temperaturas), la diferencia entre los valores para todas la muestra se reduce, presentando valores similares.

-Los mayores valores para el módulo viscoso en todo el intervalo, corresponden a los de muestra adicionada con lecitina, seguidos por los valores de la muestra sin aditivo, con carragenina y con goma arábica respectivamente.

-Los valores menores de módulo viscoso en todo el intervalo corresponden a la muestra adicionada con goma arábica.

-El comportamiento a lo largo de todo el barrido es similar para las muestras adicionadas con emulgente: la pendiente al principio es negativa, posterior a ella se observa una pendiente positiva, la cual es más pronunciada.

-La muestra sin aditivo presenta pendiente positiva en todo el intervalo.

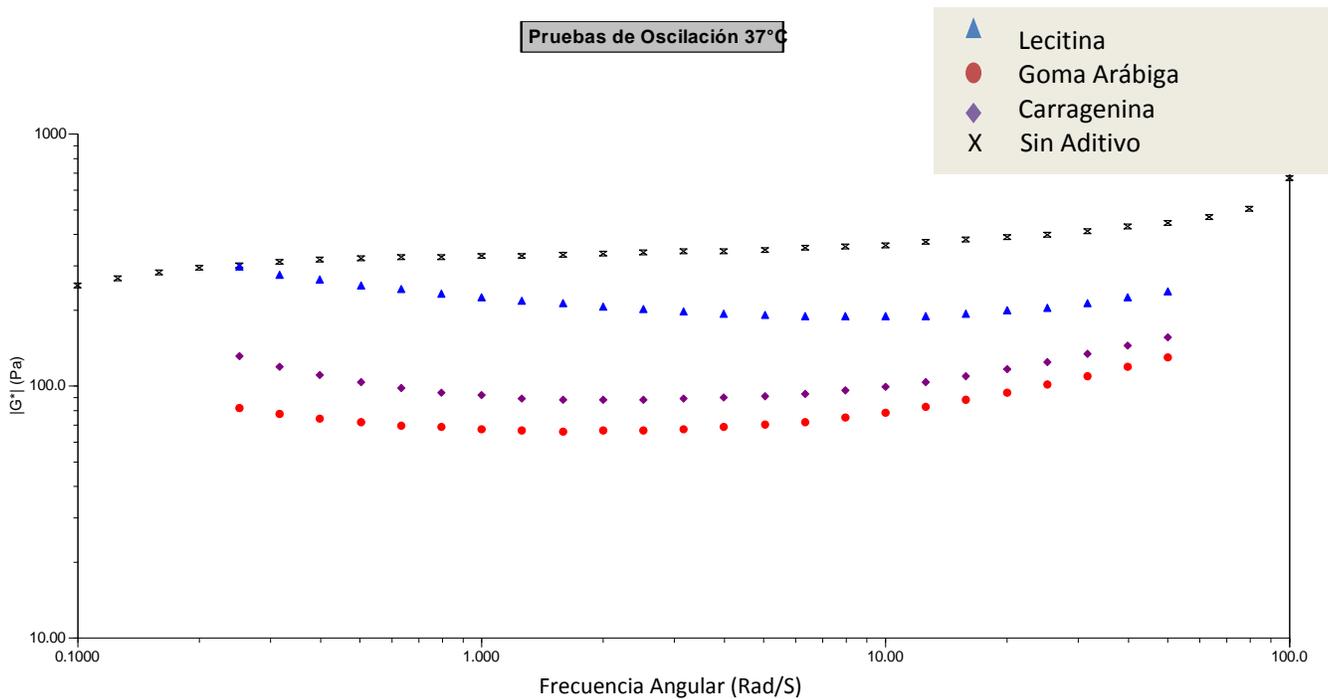


Figura 10-17 **Muestras con Aditivo al 1.5 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo.  $|G^*|$  vs Frecuencia Angular, 37 °C.**

En la figura se observa un barrido de frecuencia en todas las muestras que contienen aditivo al 1.5%, de esta manera se comparan las curvas del módulo complejo  $|G^*|$  vs la frecuencia angular ( $\omega$ ), en dicha comparación se observa que:

-Para las muestras con aditivo, el valor del módulo complejo tiende decrecer en frecuencias angulares bajas, mientras que en frecuencias altas nuevamente es creciente.

-A frecuencias inferiores a 0.6 rad/s las pendientes de las muestras con emulgentes son negativas, mientras que la pendiente de la muestra sin aditivo es positiva.

-Los valores más bajos del módulo complejo son presentados por la muestra con goma arábica, seguidos por las muestras con carragenina, lecitina y la muestra carente de emulgente respectivamente.

-La menor cantidad de energía para la deformación, se observó en posiciones intermedias (temperaturas intermedias) entre 2 y 4 rad/s para las muestras con carragenina y goma arábica, mientras que la muestra con lecitina presentó sus valores mínimos a 10 rad/s.

-Otra excepción en cuanto a la menor cantidad de energía de deformación requerida fue la muestra sin aditivo, cuyos valores inferiores para la deformación se presentaron a valores bajos de frecuencia angular, esto se explica con base en que a temperaturas altas la fase dispersa se vuelve más fluida, otorgando a la muestra con mayor proporción de manteca los valores más bajos.

-La cantidad mayor de energía requerida para la deformación en todo el intervalo correspondió a la muestra sin aditivo.

-Los mayores cambios de en la pendiente de  $|G^*|$  se observan en los intervalos de frecuencia angular desde 0.1 a 0.4rad/s (temperatura altas), lo que sugiere una etapa de transición en las estructuras moleculares de los lípidos. Asimismo se observa una pendiente ligeramente más pronunciada a temperaturas bajas, lo que sugiere otro comportamiento de transición posiblemente relacionado con la estructura de los aditivos, ya que este comportamiento no se presenta en la muestra sin aditivo.

-Las principales diferencias entre formulaciones se presentan en las regiones de frecuencia angular baja, 0.1 a 0.4rad/s (temperatura altas).

- A excepción de la muestra sin emulgente, los valores de  $|G^*|$  de las muestras se aproximan entre sí conforme la frecuencia angular aumenta (temperaturas disminuyen) por lo que la energía necesaria para la deformación en bajas temperaturas es semejante en cada caso.

-Al comparar este gráfico con los de las muestras en proporciones inferiores se observa que para las muestras con carragenina el valor de  $|G^*|$  tiene una tendencia decreciente al incrementarse la frecuencia angular mientras que para los aditivos lecitina y goma arábica el valor del módulo complejo tiene una tendencia decreciente hasta los 10 rad/s, a valores superiores a este ese punto la tendencia será a la alza, esto provoca un comportamiento diferente de las curvas de carragenina con respecto las curvas de las otras muestras a medida que se varía la proporción:

- Al 0.5% los valores del módulo complejo son superiores que los de la muestra con lecitina de soya a la misma concentración
- A concentraciones de 1% y superiores los valores del módulo complejo son inferiores que los de la muestra con lecitina de soya a las mismas proporciones.

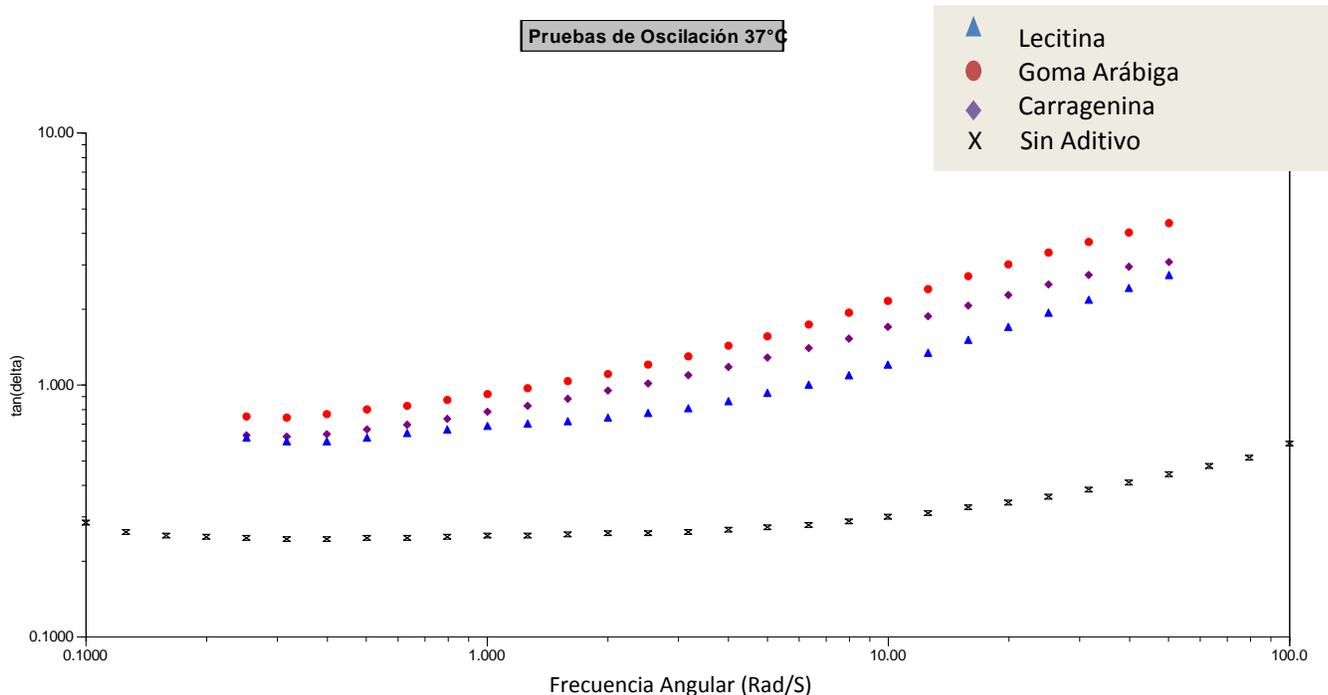


Figura 10-18 **Muestras con Aditivo al 0.5 %, Lecitina de Soya, Carragenina, Goma Arábica y blanco sin aditivo.  $Tan \delta$  vs Frecuencia Angular, 37 °C.**

En la figura se observa un barrido de frecuencia en todas las muestras que contienen aditivo al 0.5%, de esta manera se comparan las curvas  $Tan \delta$  vs la frecuencia angular ( $\omega$ ), en dicha comparación se observa que:

-En todas las muestras se observa un decremento sus valores  $Tan (\delta)$  con respecto al aumento en la frecuencia angular ( $\omega$ ) para intervalos de 0.1 a 0.3 rad/s. (Altas temperaturas).

-Los valores de  $Tan \delta$  se incrementan con una pendiente muy pronunciada a partir de los 0.8 rad/s (bajas temperaturas), lo cual se interpreta en un incremento del comportamiento viscoso conforme aumenta la frecuencia angular ( $\omega$ ).

-A excepción de la muestra sin aditivo, las curvas del resto de las muestras logran superar valores de  $Tan \delta = 1$ , lo cual indica que viscoso llega a dominar sobre el carácter elástico a medida que se incrementa la frecuencia angular, este comportamiento es más evidente a temperaturas intermedias y altas.

-Las mayores diferencias en los valores de  $Tan (\delta)$  entre las muestras se observa en el intervalo de 2 y hasta 100 rad/s.

-El orden en que las muestras presentan mayor a menor viscosidad, y con ello integración de las fases es:

1. Goma arábica: A frecuencias superiores a 11 rad/s el carácter viscoso dominó en la muestra, ya que el valor de  $\tan \delta$  fue mayor que 1.
2. Carragenina: Presentó un comportamiento significativamente más viscoso con el incremento de concentración de aditivo en la formulación, ya que a frecuencias superiores a 11 rad/s el carácter viscoso dominó en la muestra, ya que el valor de  $\tan \delta$  fue mayor que 1, sin embargo a bajas temperaturas se observa un ligero declive en la pendiente.
3. Lecitina: Se observa un efecto menor en favorecer el carácter viscoso, sin embargo en esta ocasión, a valores bajos de temperatura se observa que sus valores se asemejan a los de las mezclas con aditivo.
4. Muestra sin aditivo: Presentó el carácter más elástico, nuevamente se observa que a bajas temperaturas el efecto de la cristalización de la manteca es semejante al del endurecimiento del gel de la carragenina.

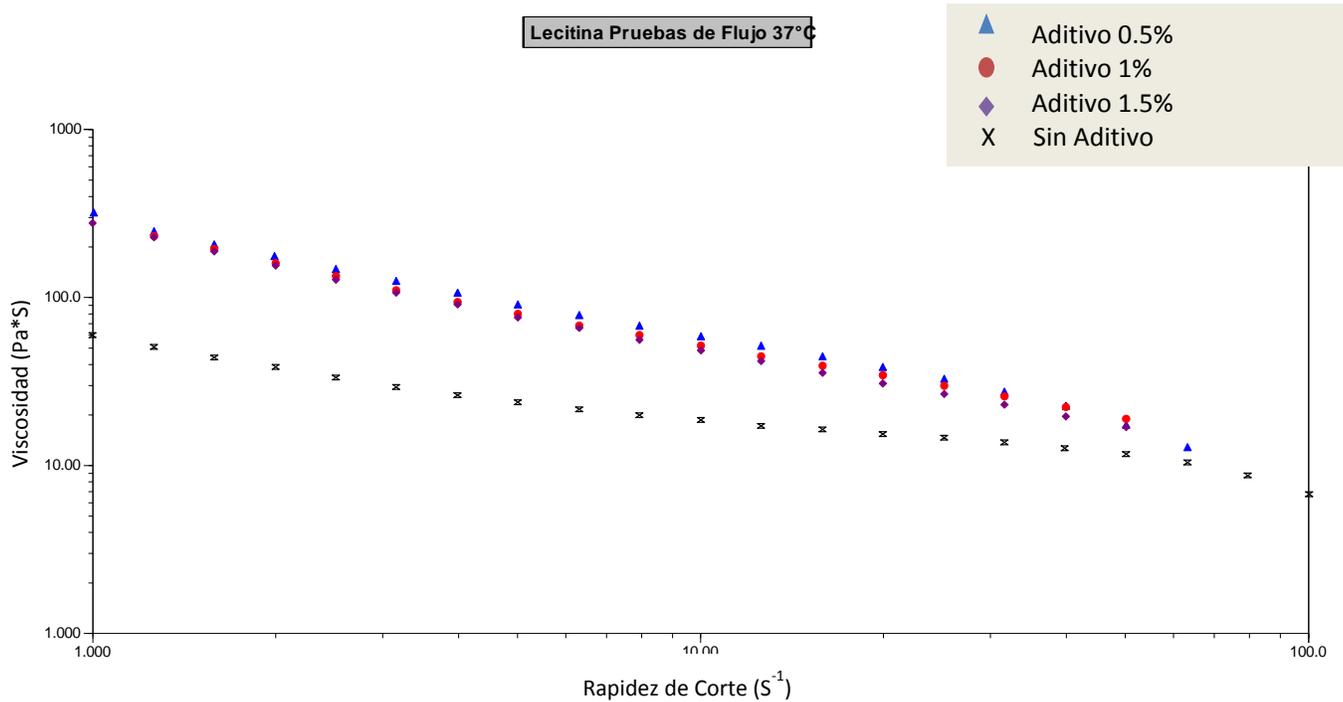


Figura 10-19 **Pruebas de flujo para muestras adicionadas con lecitina a diferentes concentraciones. Viscosidad vs Rapidez de Corte, 37 °C.**

En la figura se observan las curvas de viscosidad en función de la Rapidez de Corte, y se comparan las muestras de chocolate amargo con lecitina de soya a 0.5, 1 y 1.5% de composición en peso así como el blanco sin aditivo.

-Se observa una disminución generalizada de la viscosidad en todas las concentraciones a medida que la rapidez de corte se ve incrementada.

-Los valores son parecidos entre las 3 muestras en todo el gráfico, teniendo mayor cercanía a valores bajos de rapidez de corte.

-Para las muestras con aditivo, los valores de viscosidad de corte menores en todo el intervalo son presentados por la muestra al 1.5% seguidos por la muestra al 1.0 y finalmente al 0.5%, siendo no obstante una diferencia poco significativa.

-Los valores más bajos de viscosidad son corresponden a la muestra sin aditivo, la cual contiene una mayor cantidad de manteca de cacao, razón por la cual es posible explicar dicho comportamiento.

-Para valores altos de rapidez de corte (70 s<sup>-1</sup> a 100 s<sup>-1</sup>) los valores para todas las muestras con lecitina son similares, aún así para la muestra sin aditivo (manteca de cacao en mayor proporción), los valores siguen siendo los más bajos.

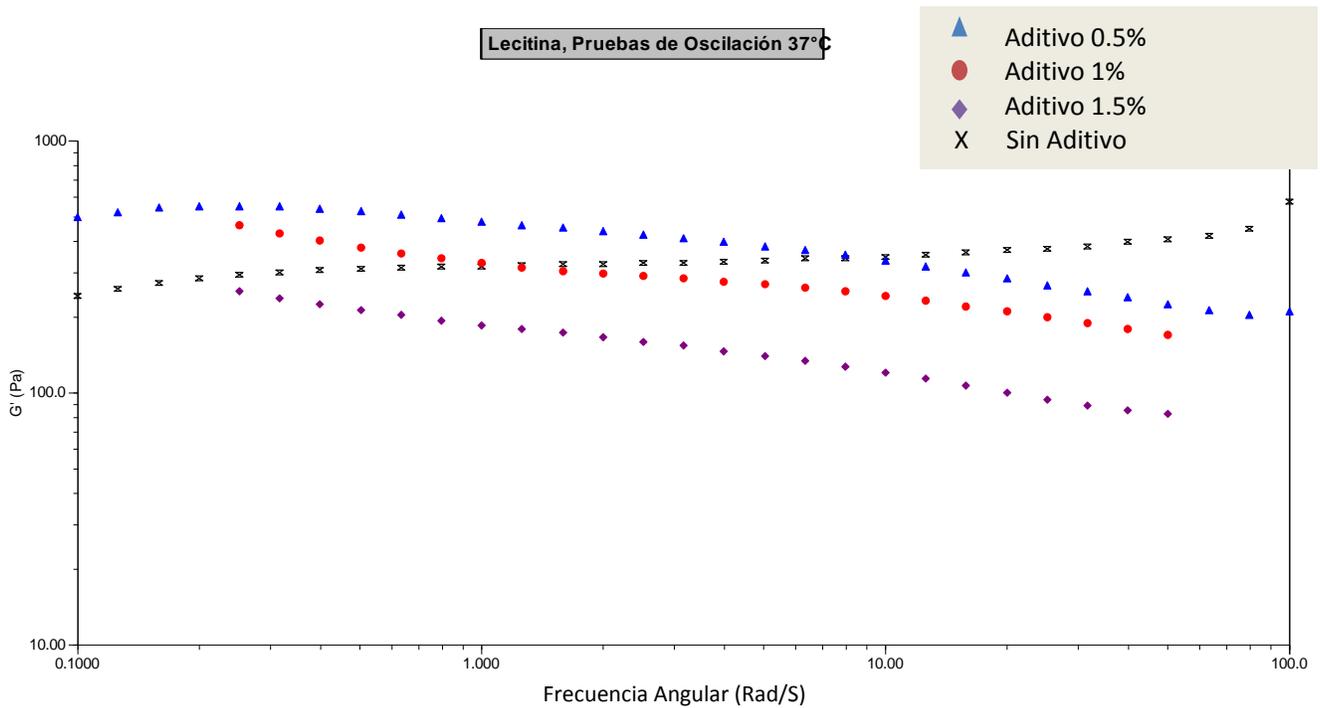


Figura 10-20 **Muestras adicionadas con lecitina a diferentes concentraciones.  $G'$  vs Frecuencia Angular, 37 °C.**

En la figura se observa un barrido de frecuencia en todas las muestras que contienen lecitina de soya al 0.5, 1.0 y 1.5%, de esta manera se comparan las curvas del módulo elástico ( $G'$ ) vs la frecuencia angular ( $\omega$ ), en dicha comparación se puede hacer notar que:

-Para las muestras con aditivo, se observa una tendencia decreciente en el módulo elástico al incrementarse la frecuencia angular (disminución de temperatura), mientras que para la muestra sin aditivo existe un incremento en el módulo elástico.

-Ninguna muestra presenta zona de meseta, se observa que la pendiente en cada caso se mantiene constante para todo el intervalo.

-Los valores más bajos del módulo elástico corresponden en todo el intervalo a la muestra al 1.5%, seguida por la muestra al 1.0% y finalmente la muestra al 0.5%.

-La separación entre curvas para las muestras con aditivos es semejante en todo el intervalo, pero se observa que a separación entre la curva de la muestra al 1.5% es mayor que para las otras proporciones.

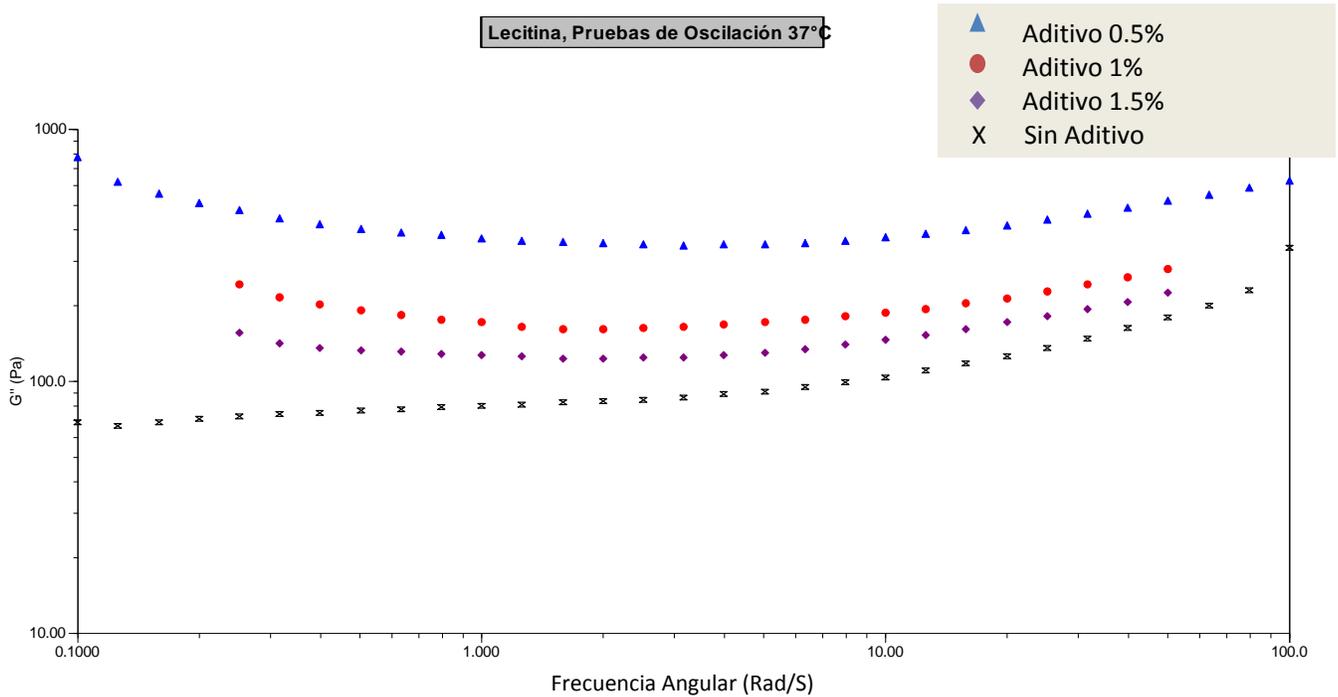


Figura 10-21 **Muestras adicionadas con lecitina a diferentes concentraciones.  $G''$  vs Frecuencia Angular, 37 °C.**

En la figura se observa un barrido de frecuencia en todas las muestras que contienen lecitina de soya al 0.5%, 1.0% y al 1.5%, de esta manera se comparan las curvas del módulo viscoso ( $G''$ ) vs la frecuencia angular ( $\omega$ ), en dicha comparación se observa que:

-Hay una tendencia generalizada al incremento del módulo viscoso en los valores extremos de la frecuencia angular.

-A valores frecuencia angular elevada (bajas temperaturas), la diferencia entre los valores para todas la muestra se reduce, presentando valores similares.

-Los mayores valores para el módulo viscoso en todo el intervalo, corresponden a los de muestra adicionada al 0.5%, seguidos por los de las muestras al 1.0%, 1.5% y sin aditivo respectivamente.

-Los valores menores de módulo viscoso en todo el intervalo corresponden a la muestra sin aditivo.

-El comportamiento a lo largo de todo el barrido es similar para las muestras adicionadas con emulgente: la pendiente al principio es negativa, posterior a ella se observa una pendiente positiva, la cual es más pronunciada.

-La muestra sin aditivo presenta pendiente positiva en todo el intervalo.

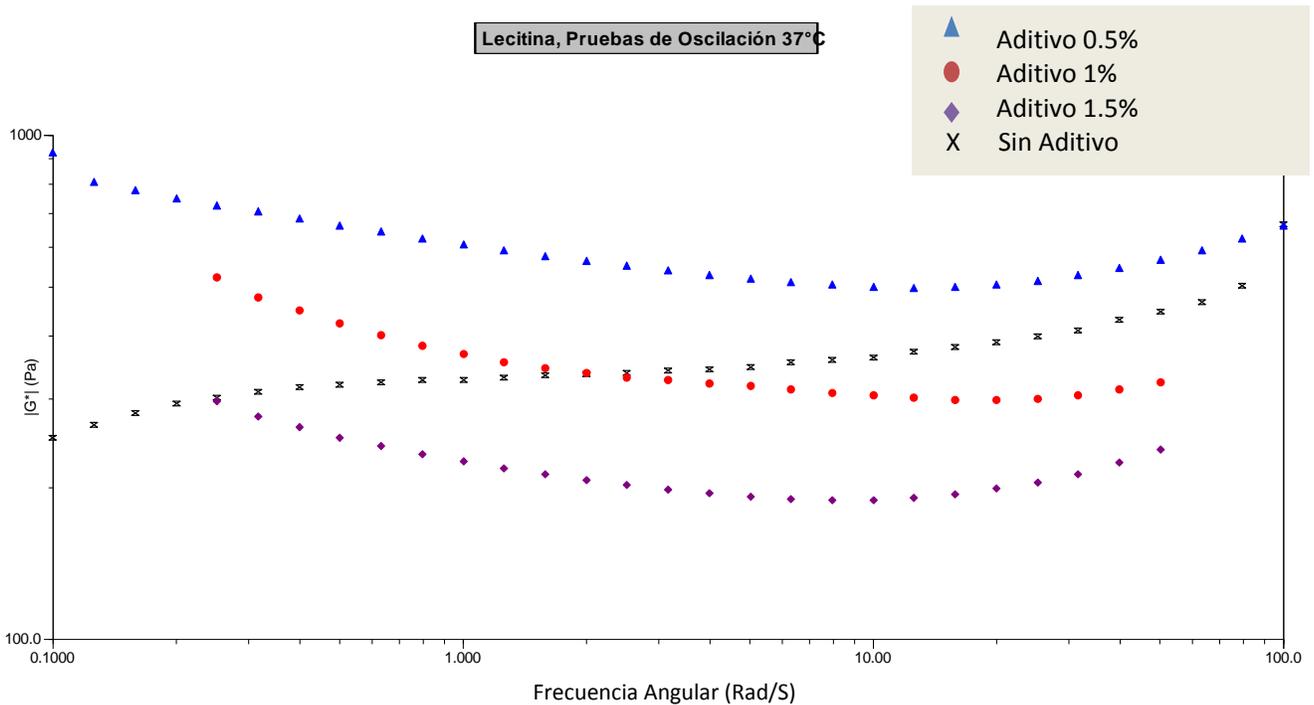


Figura 10-22 **Muestras adicionadas con lecitina a diferentes concentraciones.  $|G^*|$  vs Frecuencia Angular, 37 °C.**

En la figura se observa un barrido de frecuencia en todas las muestras que contienen lecitina de soya al 0.5%, 1.0% y al 1.5%, de esta manera se comparan las curvas del módulo complejo  $|G^*|$  vs la frecuencia angular ( $\omega$ ), en dicha comparación se observa que:

-Para las muestras con aditivo, el valor del módulo complejo tiende decrecer en frecuencias angulares intermedias, mientras que en frecuencias altas nuevamente es creciente.

-A frecuencias inferiores a 10 rad/s las pendientes de las muestras con lecitina son negativas, mientras que la pendiente de la muestra sin aditivo es positiva.

-Los valores más bajos del módulo complejo son presentados por la muestra al 1.5%, seguidos por las muestras al 1.0% y al 0.5% respectivamente.

-La menor cantidad de energía para la deformación, se observó en posiciones intermedias (temperaturas intermedias) entre 8 y 10 rad/s.

-Para la muestra sin aditivo, los valores inferiores para la deformación se presentaron a valores bajos de frecuencia angular.

-La cantidad mayor de energía requerida para la deformación en todo el intervalo correspondió a la muestra con lecitina al 0.5%.

-Los mayores cambios de en la pendiente de  $|G^*|$  se observan en los intervalos de frecuencia angular desde 0.1 a 1 rad/s (temperatura altas).

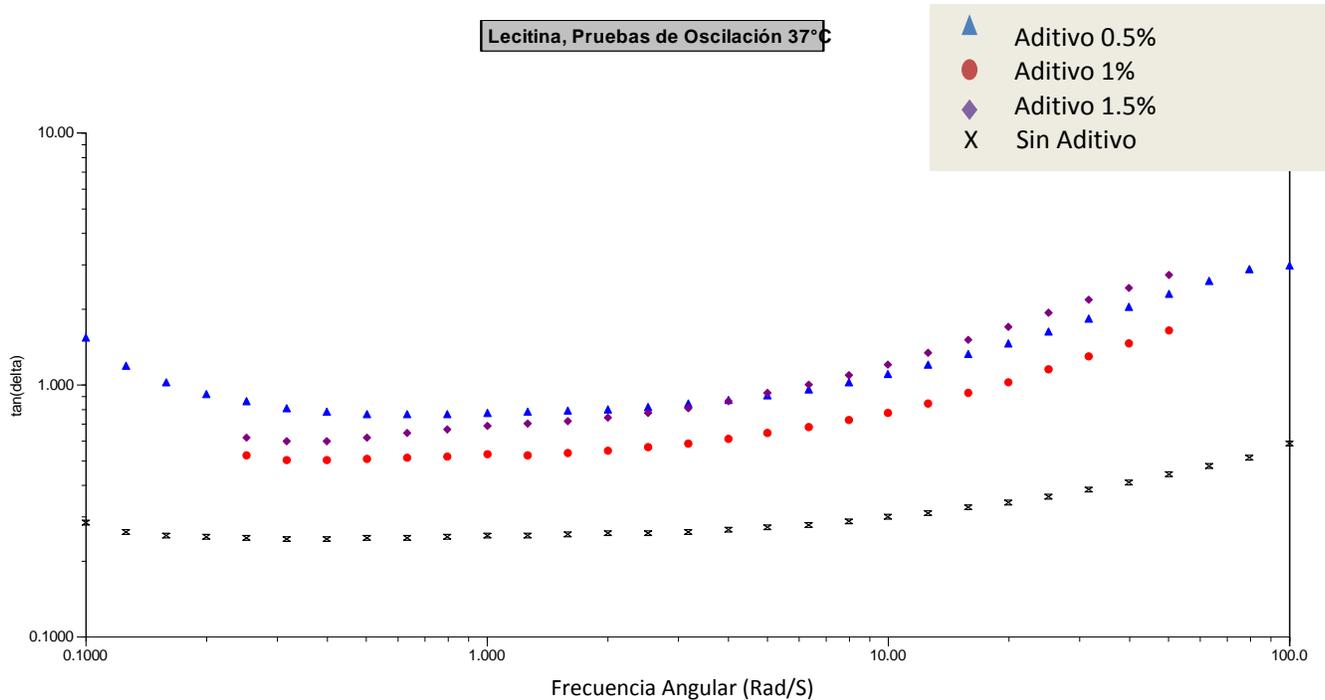


Figura 10-23 **Muestras adicionadas con lecitina a diferentes concentraciones.  $Tan \delta$  vs Frecuencia Angular, 37 °C.**

En la figura se observa un barrido de frecuencia en todas las muestras que contienen lecitina al 1.5%, 1.0% y al 0.5%, de esta manera se comparan las curvas  $Tan \delta$  vs la frecuencia angular ( $\omega$ ), en este caso se observa que:

-En todas las muestras se un decremento sus valores  $Tan \delta$  con respecto al aumento en la frecuencia angular ( $\omega$ ) para intervalos de 0.1 a 0.3 rad/s. (Altas temperaturas).

-Los valores de  $Tan \delta$  se incrementan con una pendiente muy pronunciada a partir de los 0.8 rad/s (bajas temperaturas), lo cual se interpreta en un incremento del comportamiento viscoso conforme aumenta la frecuencia angular ( $\omega$ ).

-A excepción de la muestra sin aditivo, las curvas del resto de las muestras logran superar valores de  $Tan \delta = 1$ , lo cual indica que el carácter viscoso llega a dominar sobre el carácter elástico a medida que se incrementa la frecuencia angular.

-La muestra con aditivo al 1.5% presenta un entrecruzamiento en sus valores con los valores de la muestra al 0.5%, ya que esta última posee los valores más altos de  $Tan \delta$  hasta los 3 rad/s, en el intervalo posterior a este la muestra al 1.5% presenta los valores más altos.

-Todas las muestras con aditivo presentaron valores de  $Tan \delta$  superiores a la muestra sin aditivo, siendo la muestra con lecitina con menor valor de  $tan \delta$  aquella que contiene 1.0%

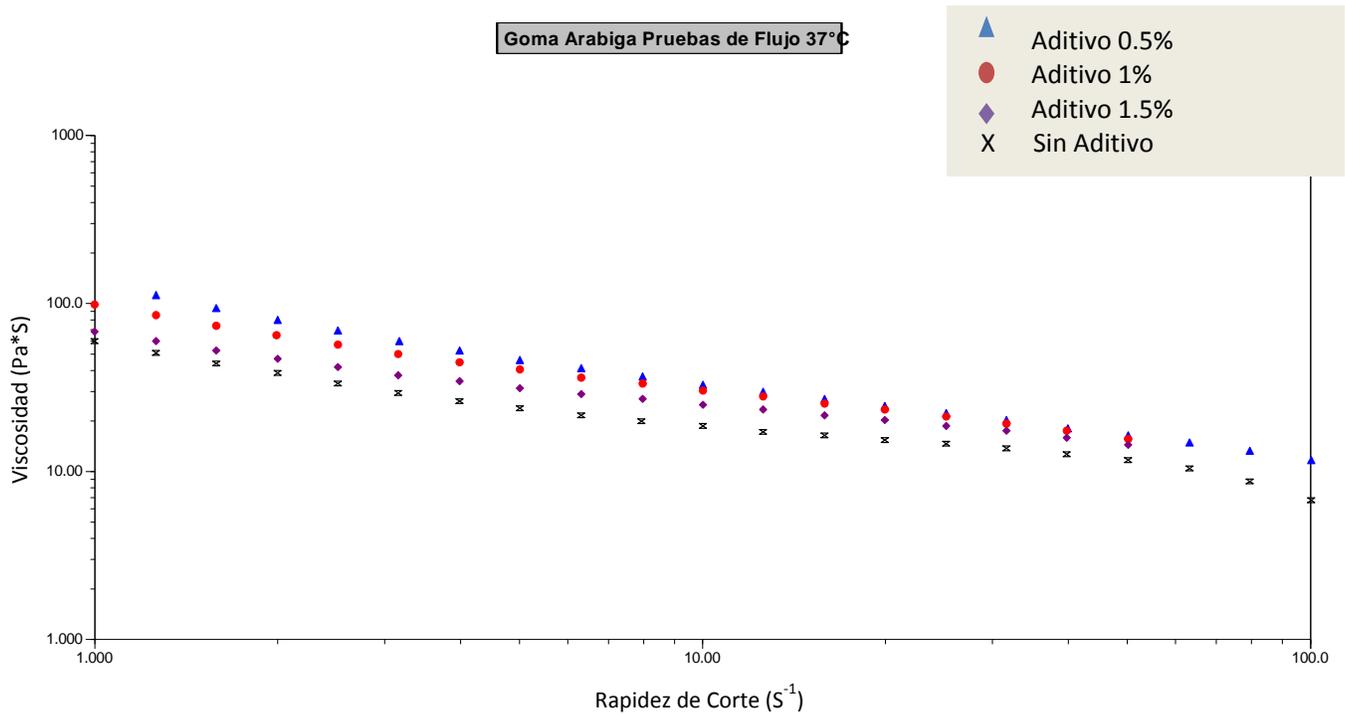


Figura 10-24 **Pruebas de Flujo, Muestras adicionadas con goma arábica a diferentes concentraciones. Viscosidad vs Rapidez de Corte, 37 °C.**

En la figura se observan las curvas de viscosidad en función de la Rapidez de Corte, y se comparan las muestras de chocolate amargo con goma arábica a concentraciones del 0.5, 1 y 1.5% de composición en peso así como el blanco sin aditivo.

-Se observa una disminución generalizada de la viscosidad en todas las concentraciones a medida que la rapidez de corte se ve incrementada.

-Los valores entre las 3 muestras presentan mayor separación a valores bajos de rapidez de corte.

-Para las muestras con aditivo, los valores de viscosidad menores en todo el intervalo son presentados por la muestra al 1.5% seguidos por la muestra al 1.0 y finalmente al 0.5%, siendo una diferencia poco significativa especialmente a valores altos de rapidez de corte.

-Los valores más bajos de viscosidad corresponden a la muestra sin aditivo, la cual contiene una mayor cantidad de manteca de cacao, razón por la cual es posible explicar dicho comportamiento.

-Para valores altos de rapidez de corte (70 s<sup>-1</sup> a 100 s<sup>-1</sup>) los valores para todas las muestras con aditivo son similares, aun así para la muestra sin aditivo (manteca de cacao en mayor proporción), los valores siguen siendo los más bajos.

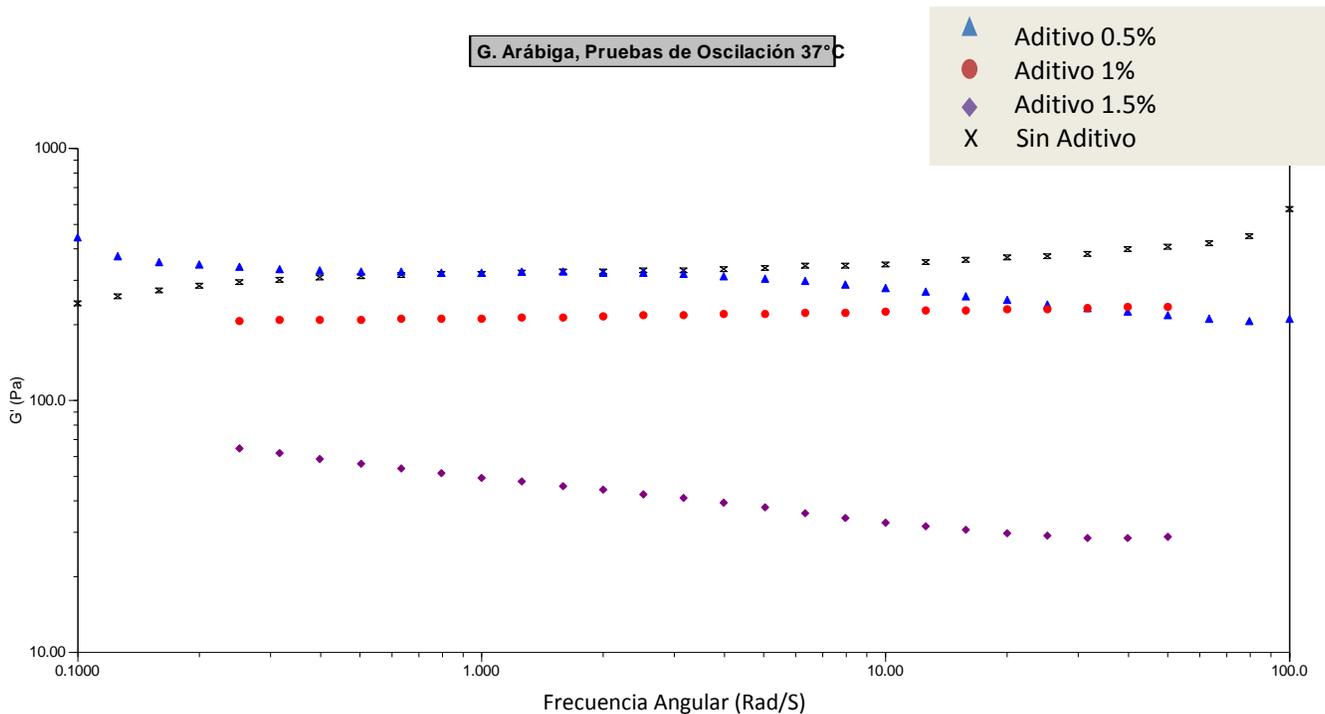


Figura 10-25 **Muestras adicionales con goma arábica a diferentes concentraciones.  $G'$  vs Frecuencia Angular, 37 °C.**

En la figura se observa un barrido de frecuencia en todas las muestras que contienen goma arábica al 0.5, 1.0 y 1.5%, de esta manera se comparan las curvas del módulo elástico ( $G'$ ) vs la frecuencia angular ( $\omega$ ), se hacen las siguientes observaciones:

-Para las muestras con aditivo al 0.5% y al 1.5% se aprecia una tendencia decreciente en el módulo elástico al incrementarse la frecuencia angular (disminución de temperatura), mientras que para las muestras sin aditivo y al 1.0% existe un incremento en el módulo elástico.

-Ninguna muestra con aditivo presenta zona de meseta, se observa que la pendiente en cada caso se mantiene constante para todo el intervalo.

-Los valores más bajos del módulo elástico corresponden en todo el intervalo a la muestra al 1.5%, seguida por la muestra al 1.0% y finalmente la muestra al 0.5%, existiendo una excepción al final del gráfico, en donde la curva de la muestra con aditivo al 1.0% presenta los valores más altos de  $G'$  (a partir de 40 rad/s).

-La separación entre curvas para las muestras con aditivos es variable: para altas frecuencias angulares las curvas correspondientes a las muestras con aditivo al 1.0 y 0.5% se cruzan, mientras que la curva de la muestra al 1.5% se aleja disminuyendo su valor de  $G'$ .

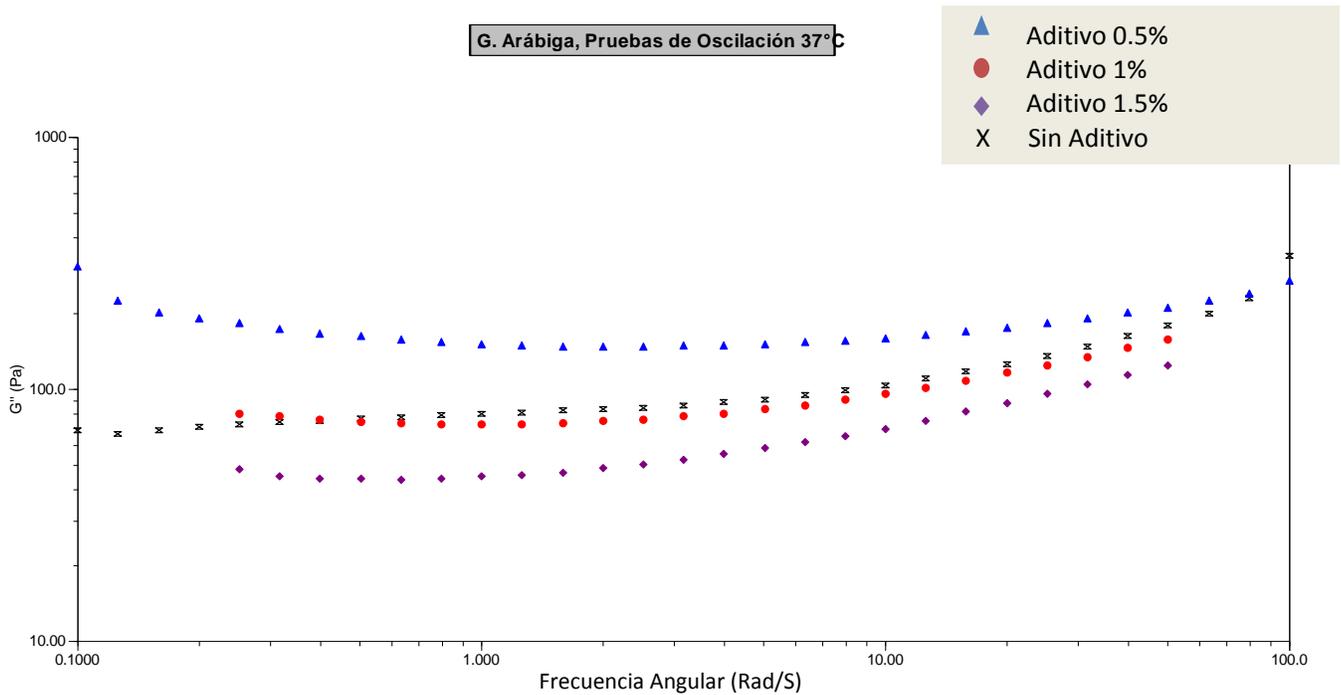


Figura 10-26 **Muestras adicionadas con goma arábica a diferentes concentraciones.  $G''$  vs Frecuencia Angular, 37 °C.**

En la figura se observa un barrido de frecuencia en todas las muestras que contienen goma arábica al 0.5%, 1.0% y al 1.5%, de esta manera se comparan las curvas del módulo viscoso ( $G''$ ) vs la frecuencia angular ( $\omega$ ), en dicha comparación se observa que:

-Para las muestras con aditivo hay una tendencia generalizada al incremento del módulo viscoso en los valores extremos de la frecuencia angular.

-A valores frecuencia angular elevada (bajas temperaturas), la diferencia entre los valores para todas la muestra se reduce, presentando valores similares.

-Los mayores valores para el módulo viscoso en todo el intervalo, corresponden a los de muestra adicionada al 0.5%, seguidos por los de las muestras al 1.0%, 1.5%, mientras que la muestra sin aditivo presentó valores semejantes a los de la muestra al 1.0%.

-Los valores menores de módulo viscoso en todo el intervalo corresponden a la muestra con goma arábica al 1.5%.

-El comportamiento a lo largo de todo el barrido es similar para las muestras adicionadas con emulgente: la pendiente al principio es negativa, posterior a ella se observa una pendiente positiva, la cual es más pronunciada.

-La muestra sin aditivo presenta pendiente positiva en todo el intervalo.

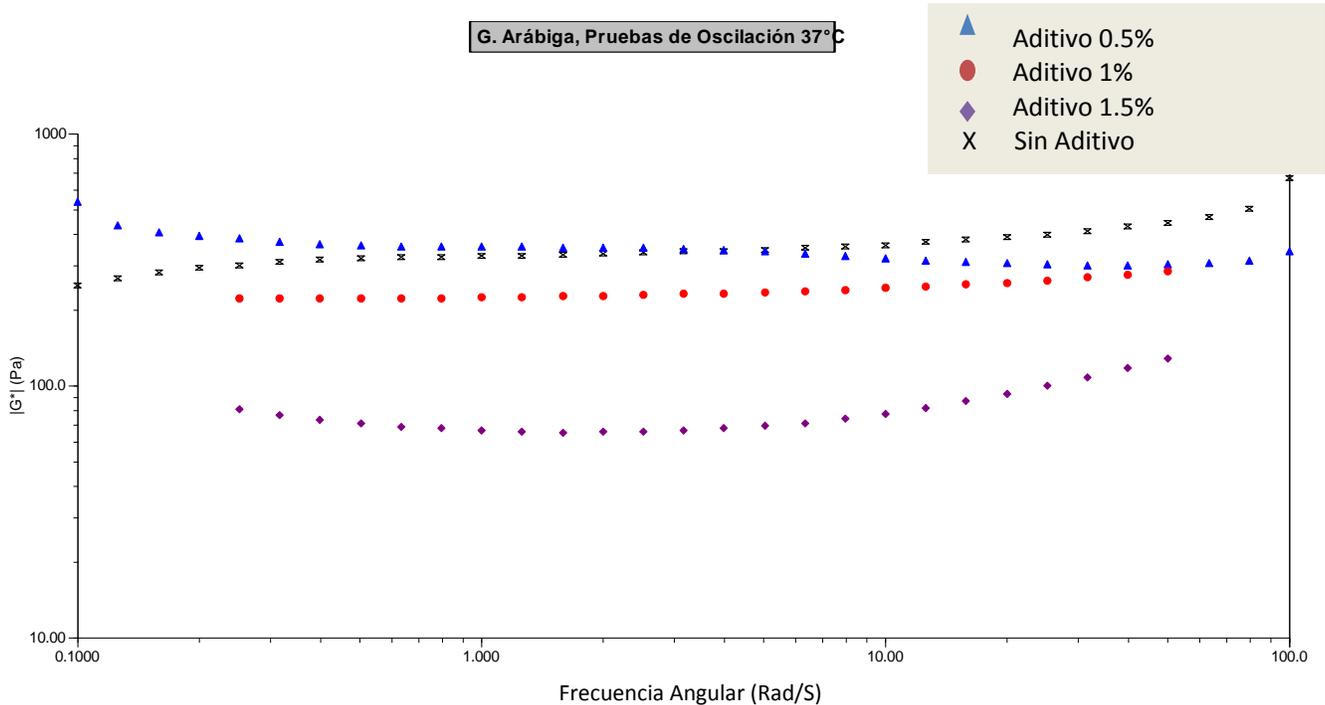


Figura 10-27 **Muestras adicionadas con goma arábica a diferentes concentraciones.  $|G^*|$  vs Frecuencia Angular, 37 °C.**

En la figura se observa un barrido de frecuencia en todas las muestras que contienen goma arábica al 0.5%, 1.0% y al 1.5%, de esta manera se comparan las curvas del módulo complejo  $|G^*|$  vs la frecuencia angular ( $\omega$ ), en dicha comparación se observa que:

-Para las muestras con aditivo, el valor del módulo complejo tiende incrementarse a altas frecuencias angulares.

-A frecuencias inferiores a 10 rad/s las pendientes de las muestras goma arábica son negativas, mientras que la pendiente de la muestra sin aditivo es positiva.

-Los valores más bajos del módulo complejo son presentados por la muestra al 1.5%, seguidos por las muestras al 1.0% y al 0.5% respectivamente.

-La menor cantidad de energía para la deformación, se observó en posiciones intermedias (temperaturas intermedias) entre 1 y 3 rad/s.

-Para la muestra sin aditivo, los valores inferiores para la deformación se presentaron a valores bajos de frecuencia angular.

-La cantidad mayor de energía requerida para la deformación en el intervalo menor e igual a 6rad/s correspondió a la muestra con goma arábica al 0.5%, posterior a ese intervalo os valores más altos correspondieron a la muestra sin aditivo.

-A valores de frecuencia angular superiores a 20 rad/ los valores de las muestras con aditivo se acercan entre sí, haciéndose muy semejantes para las muestras al 0.5% y 1%.

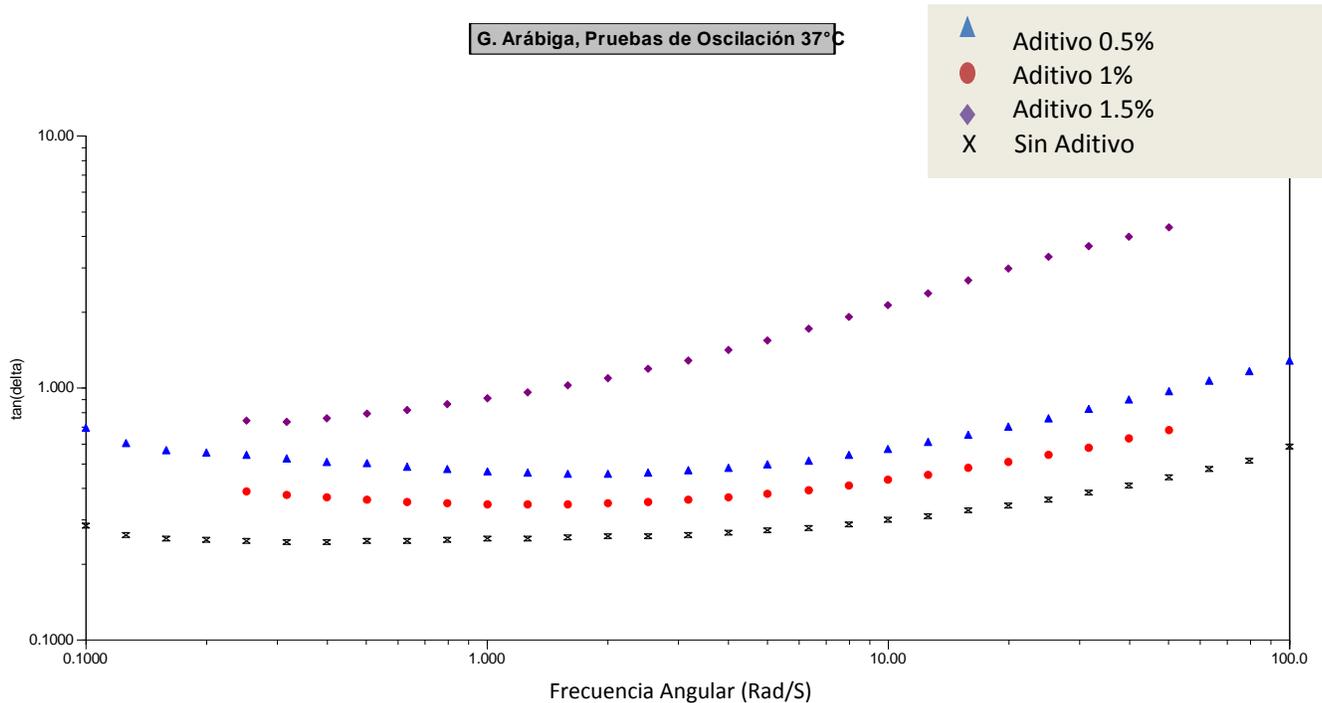


Figura 10-28 **Muestras adicionadas con goma arábica a diferentes concentraciones.  $\tan \delta$  vs Frecuencia Angular, 37 °C.**

En la figura se observa un barrido de frecuencia en todas las muestras que contienen goma arábica al 1.5%, 1.0% y al 0.5%, de esta manera se comparan las curvas  $\tan \delta$  vs la frecuencia angular ( $\omega$ ), en este caso se observa que:

-En todas las muestras se un decremento sus valores  $\tan \delta$  con respecto al aumento en la frecuencia angular ( $\omega$ ) para intervalos de 0.1 a 0.9 rad/s. (Altas temperaturas).

-Los valores de  $\tan \delta$  se incrementan con una pendiente muy pronunciada a partir de 1 rad/s (bajas temperaturas), lo cual se interpreta en un incremento del comportamiento viscoso conforme aumenta la frecuencia angular ( $\omega$ ).

-Las curvas de las muestras que logran superar valores de  $\tan \delta = 1$  son aquellas que corresponden a los aditivos a 1.0% y 1.5%, lo cual indica que por la interacción que tiene la goma arábica, el carácter viscoso llega a dominar sobre el carácter elástico a medida que se incrementa la frecuencia angular.

-La muestra con aditivo al 1.5% presenta una gran separación en sus valores con respecto los valores del resto de las incluyendo a la muestra sin aditivo, la cual tiene los valores más bajos de  $\tan \delta$ .

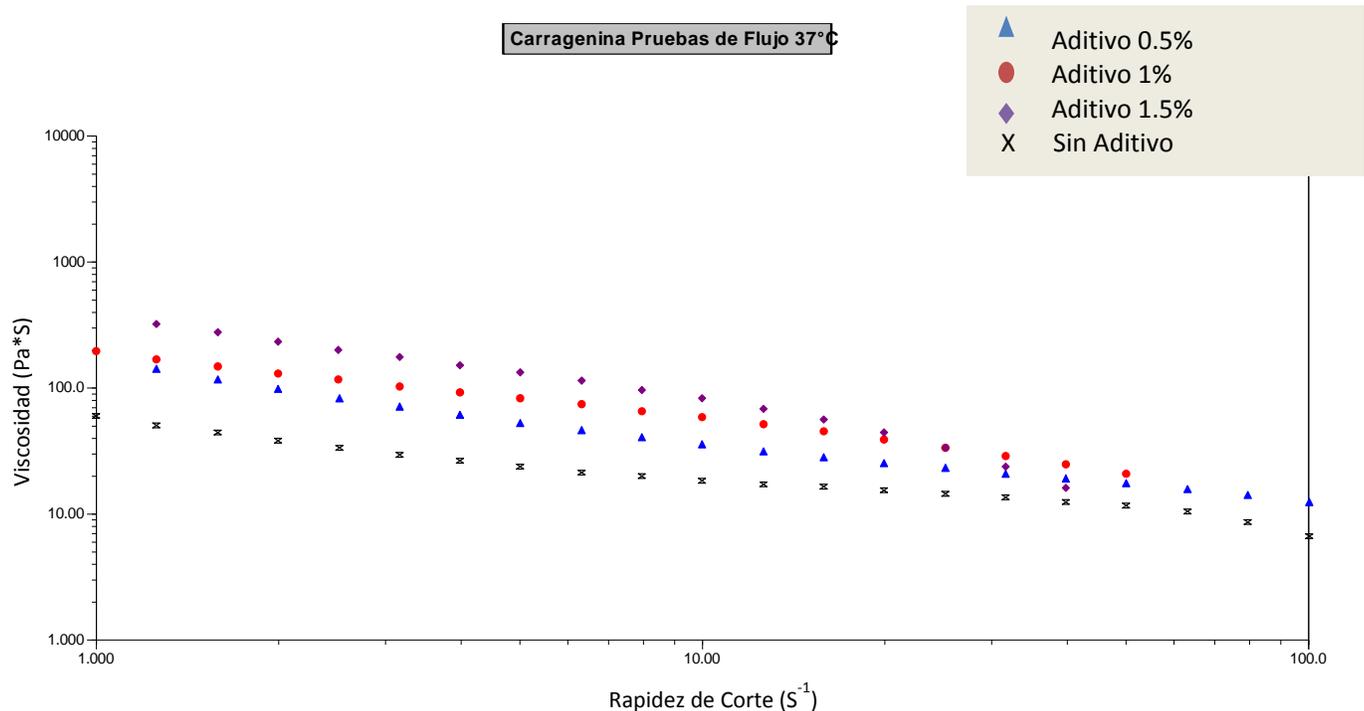


Figura 10-29, **Pruebas de flujo, Muestras adicionadas con carragenina a diferentes concentraciones. Viscosidad vs Rapidez de Corte, 37 °C.**

En la figura se observan las curvas de viscosidad en función de la Rapidez de Corte, y se comparan las muestras de chocolate amargo con carragenina a concentraciones del 0.5%, 1% y 1.5% de composición en peso así como el blanco sin aditivo.

-Se observa una disminución generalizada de la viscosidad en todas las concentraciones a medida que la rapidez de corte se ve incrementada.

-Los valores son parecidos entre las 3 muestras en todo el gráfico, teniendo mayor cercanía a altas frecuencias angulares.

-Para las muestras con aditivo, los valores de viscosidad de corte menores en todo el intervalo son presentados por la muestra al 0.5% seguidos por la muestra al 1.0% y finalmente al 1.5%.

-Los valores más bajos de viscosidad son corresponden a la muestra sin aditivo.

-Para valores altos de rapidez de corte (70 s<sup>-1</sup> a 100 s<sup>-1</sup>) los valores para todas las muestras son similares.

-Para la muestra con carragenina, los valores de viscosidad decrecen con una pendiente más pronunciada a partir de los 30 s<sup>-1</sup>, razón por la cual a valores de rapidez de corte superiores a 50 s<sup>-1</sup> iguala a la muestra sin aditivo.

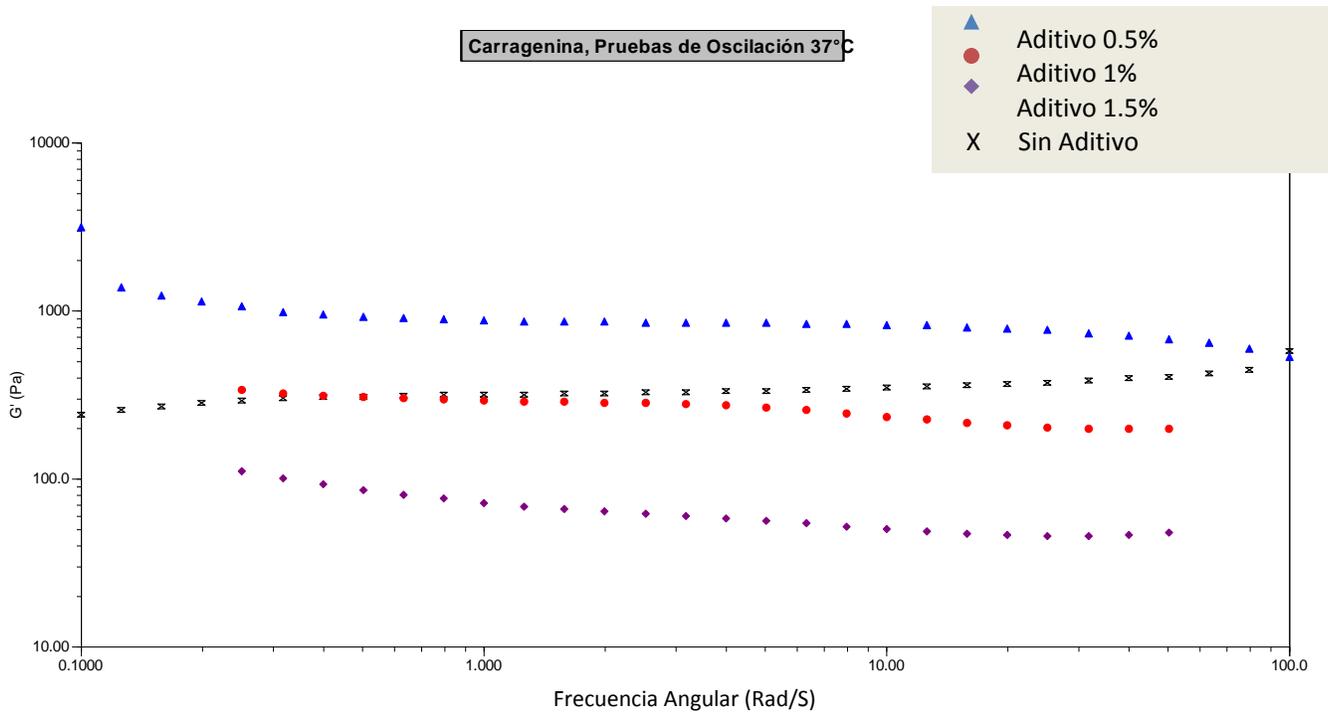


Figura 10-30 **Muestras adicionadas con carragenina a diferentes concentraciones.  $G'$  vs Frecuencia Angular, 37 °C.**

En la figura se observa un barrido de frecuencia en todas las muestras que contienen carragenina al 0.5%, 1.0% y 1.5%, de esta manera se comparan las curvas del módulo elástico ( $G'$ ) vs la frecuencia angular ( $\omega$ ), en dicha comparación se puede hacer notar que:

-Para las muestras con aditivo se observa una tendencia decreciente en el módulo elástico al incrementarse la frecuencia angular (disminución de temperatura), mientras que para la muestra sin aditivo existe un incremento en el módulo elástico en todo el intervalo.

-Las muestras con aditivo al 0.5% y al 1% presentan una zona de meseta, en un intervalo que va de los 0.6 a los 8 rad/s.

-Los valores más bajos del módulo elástico corresponden en todo el intervalo a la muestra al 1.5%, seguida por la muestra al 1.0% y finalmente la muestra al 0.5%, la muestra sin aditivo presentó valores que para frecuencias entre los 0.5 y 20 rad/s se asemejaron a los de la muestra al 1%, mientras que para frecuencias superiores se asemejaron a los de la muestra con carragenina al 0.5 %.

-La separación entre curvas para las muestras con aditivos es semejante en todo el intervalo, pero se observa que a separación entre la curva de la muestra al 1.5% es mayor que para las otras concentraciones.

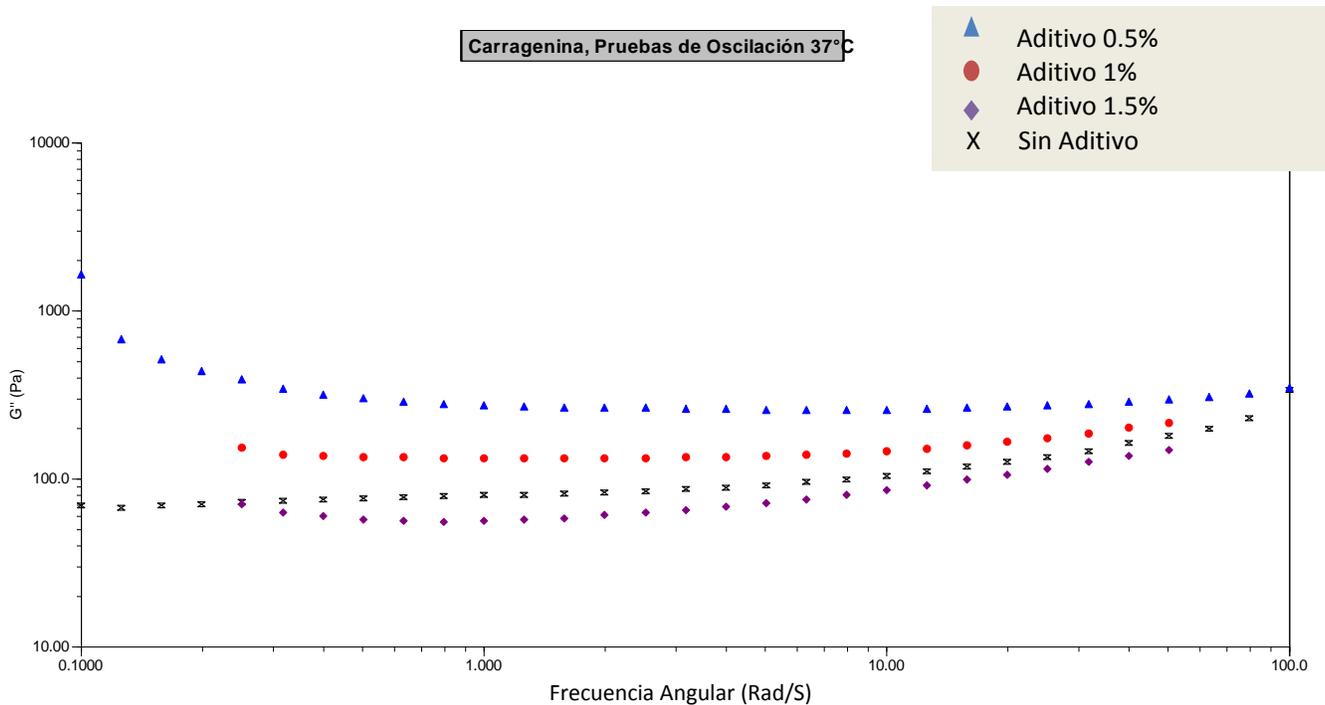


Figura 10-31 **Muestras adicionadas con carragenina a diferentes concentraciones.  $G''$  vs Frecuencia Angular, 37 °C.**

En la figura se observa un barrido de frecuencia en todas las muestras que contienen carragenina al 0.5%, 1.0% y al 1.5%, de esta manera se comparan las curvas del módulo viscoso ( $G''$ ) vs la frecuencia angular ( $\omega$ ), en dicha comparación se observa que:

-Hay una tendencia generalizada al incremento del módulo viscoso en los valores superiores de 8 rad/s.

-A valores frecuencia angular elevada (bajas temperaturas), la diferencia entre los valores para todas la muestra se reduce, presentando valores similares.

-Los mayores valores para el módulo viscoso en todo el intervalo, corresponden a los de muestra adicionada al 0.5%, seguidos por los de las muestras al 1.0%, sin aditivo y 1.5% respectivamente.

-Los valores menores de módulo viscoso en todo el intervalo corresponden a la muestra con aditivo al 1.5%.

-El comportamiento a lo largo de todo el barrido es similar para las muestras adicionadas con emulgente: la pendiente al principio es negativa, posterior a ella se observa una pendiente positiva, la cual es más pronunciada.

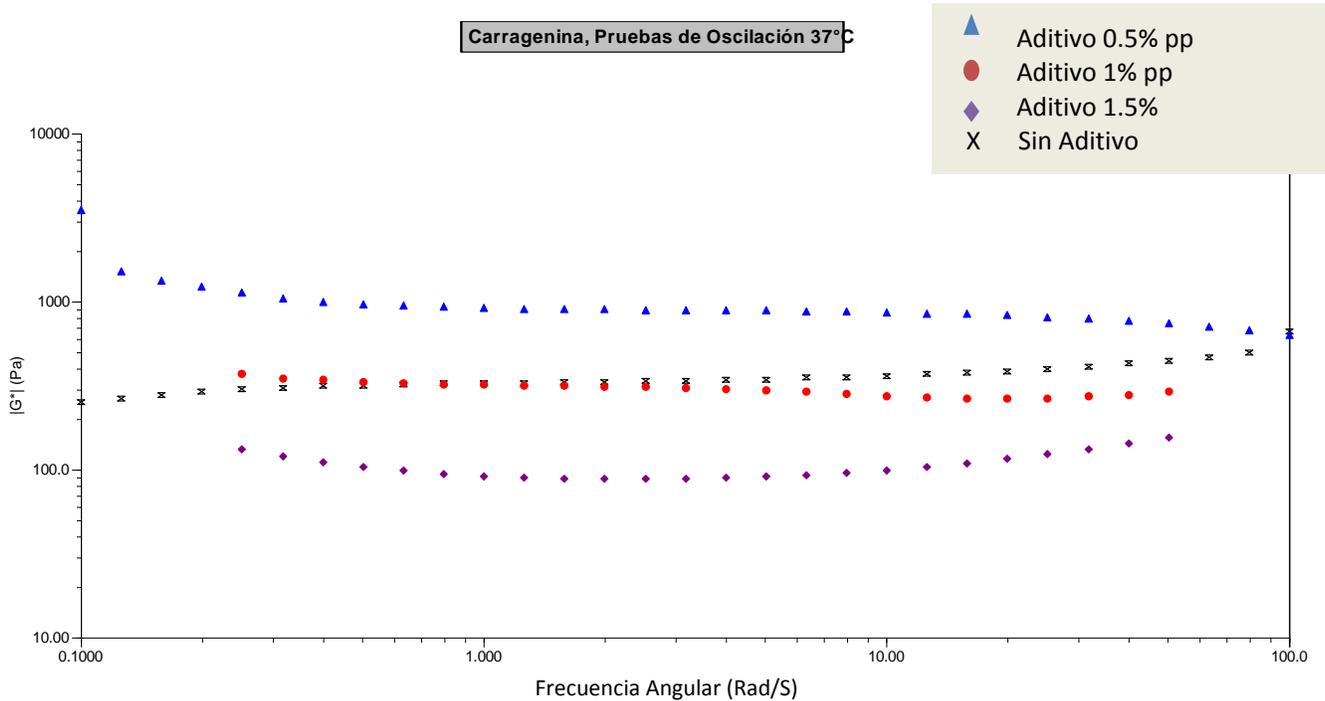


Figura 10-32 **Muestras adicionadas con carragenina a diferentes concentraciones.  $|G^*|$  vs Frecuencia Angular, 37 °C.**

En la figura se observa un barrido de frecuencia en todas las muestras que contienen carragenina al 0.5%, 1.0% y al 1.5%, de esta manera se comparan las curvas del módulo complejo  $|G^*|$  vs la frecuencia angular ( $\omega$ ), en dicha comparación se observa que:

- Para las muestras con aditivo el valor del módulo complejo tiende decrecer en frecuencias angulares intermedias, mientras que en frecuencias altas nuevamente es creciente a excepción de la muestra con aditivo al 0.5% cuya tendencia se mantiene decreciente.

- A frecuencias inferiores a 1 rad/s las pendientes de las muestras con lecitina son negativas, mientras que la pendiente de la muestra sin aditivo es positiva.

- Los valores más bajos del módulo complejo son presentados por la muestra al 1.5%, seguidos por las muestras al 1.0% y al 0.5% respectivamente.

- La menor cantidad de energía para la deformación, se observó en posiciones intermedias (temperaturas intermedias) entre 1 y 10 rad/s.

- La cantidad mayor de energía requerida para la deformación en todo el intervalo correspondió a la muestra con carragenina al 0.5%.

- Los mayores cambios de en la pendiente de  $|G^*|$  se observan en los intervalos de frecuencia angular desde 0.1 a 1rad/s (temperatura altas), y para la muestra con carragenina hay una variación importante en los valores de 10 a 60 rad/s.

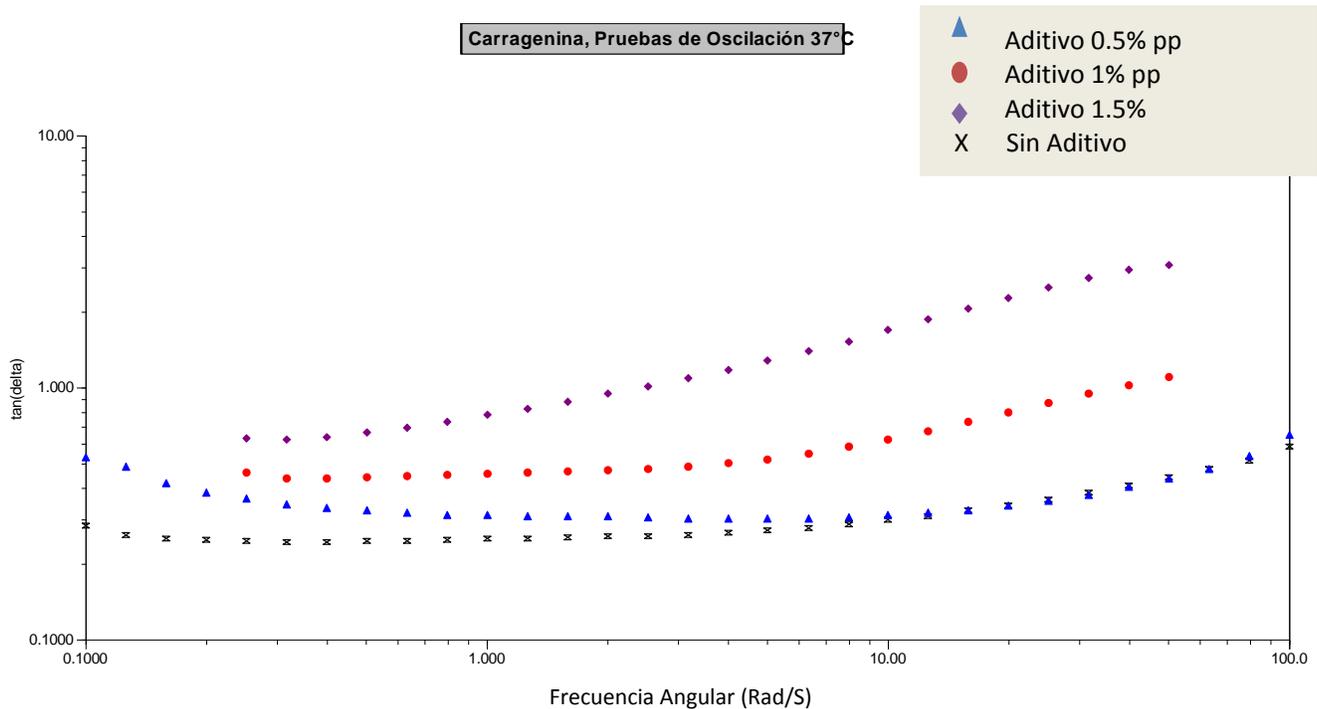


Figura 10-33 **Muestras adicionadas con carragenina a diferentes concentraciones.  $Tan \delta$  vs Frecuencia Angular, 37 °C.**

En la figura se observa un barrido de frecuencia en todas las muestras que contienen carragenina al 1.5%, 1.0% y al 0.5%, de esta manera se comparan las curvas  $Tan \delta$  vs la frecuencia angular ( $\omega$ ), en este caso se observa que:

-En todas las muestras se presenta un decremento sus valores  $Tan \delta$  con respecto al aumento en la frecuencia angular ( $\omega$ ) para intervalos de 0.1 a 0.6 rad/s. (Altas temperaturas).

-Los valores de  $Tan \delta$  se incrementan con una pendiente muy pronunciada a partir de los 0.6 rad/s (bajas temperaturas), lo cual se interpreta en un incremento del comportamiento viscoso conforme aumenta la frecuencia angular ( $\omega$ ).

-Las curvas de las muestras con carragenina al 1% y al 1.5% logran superar valores de  $Tan \delta = 1$ , lo cual indica que el carácter viscoso llega a dominar sobre el carácter elástico a medida que se incrementa la frecuencia angular.

-Todas las muestras con aditivo presentaron valores de  $Tan \delta$  superiores a la muestra sin aditivo.

## 11. Conclusiones

Para la pasta de cacao, en la microscopía de barrido (SEM) realizada inmediatamente después de la molienda, se observó la presencia de manteca de cacao entre las partículas, razón por la cual el proceso de conchado es importante en la modificación de la fluidez de la mezcla, ya que en este proceso la manteca recubrirá uniformemente las partículas sólidas del cacao

Para todas las formulaciones con y sin aditivo se presenta un comportamiento no newtoniano, ya que los valores de viscosidad varían en función de la rapidez de corte, lo que implica que la viscosidad en el proceso variará en función tanto de la temperatura como de la velocidad de fluido en las líneas de procesamiento y esparcido, asimismo en función de la rapidez de mezclado y conchado y finalmente en la frecuencia de las vibraciones en el proceso de moldeado.

Para todas las formulaciones con los aditivos empleados en este estudio, así como para la muestra sin aditivo adicionada con manteca de cacao comercial, al incrementarse la Rapidez de Corte, la viscosidad tiende a disminuir, por lo que los procesos de esparcido y cobertura se verán favorecidos a altas velocidades en el procesamiento.

La adición de cualquiera de los emulgentes empleados en este estudio disminuye el valor de  $G'$  en todo el intervalo, dicho valor tiende a decrecer más pronunciadamente a temperaturas bajas y altas concentraciones de aditivo.

El valor de  $G''$  decrece a bajas frecuencias angulares y altas concentraciones de emulgente, el orden de los aditivos según la diferencia en los valores de  $G''$  con respecto a la muestra sin emulgente son: goma arábica > carragenina > lecitina de soya.

Para todas las muestras con emulgente, al incrementar la proporción de aditivo, se reduce la magnitud de  $|G^*|$ , siendo la disminución más significativa a 1.5%, el aditivo que reduce en mayor magnitud la energía total necesaria para la deformación es la goma arábica.

En el intervalo de concentraciones estudiado la carragenina presenta un comportamiento distinto a los otros emulgentes, al acercarse a 1.5% de proporción en peso reduce el valor del módulo complejo en mayor medida, de tal forma que a 1.5% los valores son muy cercanos a los producidos por la mezcla con goma arábica, mientras que a bajas concentraciones presentará una disminución inferior incluso a la de la lecitina.

La adición de cualquier emulgente de este estudio incrementará el valor de  $\tan \delta$  de la formulación.

Para la lecitina de soya la variación de los valores de  $\tan \delta$  al incrementarse la concentración de aditivo es poca, por lo que es más conveniente utilizarla a bajas concentraciones, mientras que para la carragenina y goma arábica, el abatimiento de los valores de  $\tan \delta$  a medida que se incrementa la concentración es mayor.

La goma arábica es el emulgente que mejor reduce la viscosidad en todos los valores de rapidez de corte, siendo la mejor concentración a la que trabaja de 1.5% mientras que la carragenina y lecitina de soya tienen comportamientos semejantes entre sí, pero inferiores en eficacia con respecto a la goma arábica.

Se propone un estudio adicional incorporando mezclas de los emulgentes expuestos en este estudio a diferentes concentraciones y proporciones para observar posibles efectos sinérgicos así como el impacto de dichas mezclas en la reducción de costos.

Se propone adicionalmente la inclusión de emulgentes adicionales y comerciales en estudios posteriores, así como las mezclas de los mismos para incrementar los datos disponibles a la pequeña y mediana industria nacional, con el fin de optimizar sus procesos de manufactura, así como la mejora de la palatabilidad y características sensoriales de los productos finales.

## 12. Bibliografía

- Andrade Aguirre, C. M. (2007). *Tesis, La viabilidad Económica del Cultivo del Cacao en México a través de una Economía Sostenible*. Puebla: Escuela de Artes y Humanidades, UDLAP.
- Barnes, H. (2000). *A Handbook of Elementary Rheology*. Wirrand, England: University of Wales.
- Barry Callebaut. (02 de Abr de 2015). Obtenido de TEMPLADO CON CALLETS: <http://www.callebaut.com/eses/tecnicas/aTemplado/templado-con-callets>
- Beckett, S. (1995). *La Ciencia del Chocolate* (5° ed.). Acribal.
- Beckett, S. (2011). *Industrial Chocolate Manufacture and Use*. John Wiley & Sons.
- Cacao México. (01 de enero de 2015). *Cacaomexico.org*. Recuperado el 17 de febrero de 2015, de ¿Por qué Invertir en Cacao?: [http://www.cacaomexico.org/?page\\_id=981](http://www.cacaomexico.org/?page_id=981)
- Cacao Mexico. (s.f.). *cacaomexico.org*. Recuperado el 26 de nov de 2014, de [http://www.cacaomexico.org/?page\\_id=1051](http://www.cacaomexico.org/?page_id=1051)
- Departamento Económico y Social FAO. (2004). *Perspectivas a Plazo Medio de los Productos Básicos Agrícolas*. Recuperado el 12 de septiembre de 2013, de <http://www.fao.org/docrep/007/y5143s/y5143s0w.htm>
- Diario Oficial de la Federación de México. (2015 de Enero de 07). *Anexo 3 de la Resolución Miscelánea Fiscal para 2015*. Recuperado el 21 de febrero de 2015, de [http://www.sat.gob.mx/informacion\\_fiscal/normatividad/Documents/Anexos\\_RMF2015\\_1parte\(publicados30dic2014\).doc](http://www.sat.gob.mx/informacion_fiscal/normatividad/Documents/Anexos_RMF2015_1parte(publicados30dic2014).doc)
- Diario Oficial de la Federación Mexicana. (30 de Diciembre de 2014). *Resolución Miscelánea Fiscal para 2015*. Recuperado el 17 de febrero de 2015, de Regla 3.13.7: [http://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5377714&fecha=30/12/2014](http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5377714&fecha=30/12/2014)
- Diario Oficial de la Federación Mexicana. (2014 de dic de 30). *Resolución Miscelánea Fiscal para el 2015*. Recuperado el 17 de 14 de 2015, de Regla 3.13.1: [http://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5377714&fecha=30/12/2014](http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5377714&fecha=30/12/2014)
- Dorota Żyżelewicz, g B. (Septiembre de 2014). Influence of roasting conditions on fatty acid composition and oxidative changes of cocoa butter extracted from cocoa bean of Forastero variety cultivated in Togo. *Food Research International*, 63, 328-343. Obtenido de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996914003020>
- Dorota Żyżelewicz, W. K. (Septiembre de 2014). Tocopherols in cocoa butter obtained from cocoa bean roasted in different forms and under various process parameters. *Food Research International*, 63, 390-399. Obtenido de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996914001963>

- Firestone, D. (1999). *Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes*. Champaign, IL: AOCS.
- García Quesada. (08 de enero de 2008). *Viscoelasticidad Lineal*. Recuperado el 01 de abr de 2015, de Universidad de Alicante:  
<http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3624/1/tema3RUA.pdf>
- Gunasekaram, S. (1957). *Cheese Reology and Texture*.
- International Cocoa Organization. (26 de Marzo de 2013). *ICCO*. Recuperado el 06 de Octubre de 2014, de Growing Cocoa: <http://www.icco.org/about-cocoa/growing-cocoa.html>
- IUPAQ. (2001). *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats, and Derivatives* (6 TH ed.). USA: IUPAC.
- Jana Diab, R. H.-S. (Septiembre de 2014). Online measurement of volatile organic compounds released during roasting of cocoa beans. *Food Research International*, 63, 344-352. Obtenido de  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996914002968>
- López-Báez, O. (2014). Comportamiento de la moniliasis del cacao causada por *moniliophthora roreri* (cif. Y par.) En Tapachula, Chiapas, México. *Acta Agrícola y Pecuaria*, 16-23.
- M.H.A. Jahurul, I. Z. (Agosto de 2013). Cocoa butter fats and possibilities of substitution in food products concerning cocoa varieties, alternative sources, extraction methods, composition, and characteristics. *Journal of Food Engineering*, 117(4), 467-476.
- Notimex. (20 de Junio de 2012). *Restaurará Hershey's cultivo de cacao*. Recuperado el 17 de febrero de 2015, de  
<http://www.reforma.com/aplicacioneslibre/preacceso/articulo/default.aspx?id=71081&impresion=1&po=4&urlredirect=http://www.reforma.com/aplicaciones/articulo/default.aspx?id=71081&impresion=1&po=4>
- Rodríguez Hernández, A. I. (Febrero de 2006). *Ciencia y Desarrollo*. Obtenido de CONACYT:  
[http://www.cyd.conacyt.gob.mx/192/Articulos/Alimentos\\_Reologia.html](http://www.cyd.conacyt.gob.mx/192/Articulos/Alimentos_Reologia.html)
- SAGARPA. (2014). *Programas de Apoyo de la SAGARPA 2014*. Recuperado el 31 de Marzo de 2015, de  
<http://www.sagarpa.gob.mx/ProgramasSAGARPA/2014/Paginas/default.aspx>
- Sala de Prensa INEGI. (14 de oct de 2014). *INEGI*. Recuperado el 27 de nov de 2014, de Estadísticas A Propósito Del Día Mundial de la Alimentación (16 de octubre):  
<http://www.inegi.org.mx/inegi/contenidos/espanol/prensa/contenidos/estadisticas/2014/alimentacion0.pdf?s=inegi&c=2927&ep=174>

- Saucedo, R. (s.f.). *Farmacología Dermatológica Tópica 1*. (U. d. Facultad de Medicina, Ed.) Recuperado el 24 de Marzo de 2015, de <http://www.ug.es/~rsaucedo/temasc/derma1/derma1.pdf>
- Scully, C. (31 de January de 2014). 2014 Global Top 100: Candy Industry's exclusive list of the Top 100 confectionery companies in the world! *Candy industry*, 1-5.
- Smith, K. W., & Malssen, K. V. (02 de Abr de 2015). *Lipid Conference*. Obtenido de Cocoa Butter Crystallisation: <http://www1.food.leeds.ac.uk/mp/LipidConference/AbstractKevinSmith.html>
- SSA. (10 de 03 de 1995). NOM-036-SSA1-1993. *BIENES Y SERVICIOS. HELADOS DE CREMA, DE LECHE O GRASA VEGETAL, SORBETES Y BASES O MEZCLAS PARA HELADOS. ESPECIFICACIONES SANITARIAS*. México: Diario Oficial de la Federación.
- SSA. (23 de 02 de 1996). NOM-121-SSA1-1994. *NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-121-SSA1-1994, BIENES Y SERVICIOS. QUESOS: FRESCOS, MADURADOS Y PROCESADOS. ESPECIFICACIONES SANITARIAS*. México: Diario Oficial de la Federación.
- SSA/SCFI. (11 de 08 de 2002). NOM-186-SSA1/SCFI-2002. *Productos y Servicios. Cacao, Productos y Derivados. I Cacao. II Chocolate. III Derivados. Especificaciones Sanitarias. Denominación Comercial*. México: Diario Oficial de la Federación.
- Van Malssen, K. V. (1999). Structural and compositional aspects of fat polymorphism, invited review paper. *Recent Research Developments in Oil Chemistry*, 141-155.
- Wageningen University. (14 de Agosto de 2014). *Food-Info*. Recuperado el 19 de Marzo de 2015, de ¿Cuál es la composición (física y química) de los granos, de la manteca, de la masa y del polvo de cacao?: <http://www.food-info.net/es/qa/qa-fp48.htm>