

ESTUDIO DE LA CRISTALIZACIÓN DE LA MANTECA DE CACAO Y EL
TEMPLADO DEL CHOCOLATE

JUAN FELIPE LÓPEZ MUÑOZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2019

ESTUDIO DE LA CRISTALIZACIÓN DE LA MANTECA DE CACAO Y EL
TEMPLADO DEL CHOCOLATE

JUAN FELIPE LÓPEZ MUÑOZ

Trabajo de Grado para optar el título de Químico

Director

CRISTIAN BLANCO TIRADO

Ph D Quimica

Co-Director

JUAN SEBASTIAN RAMÍREZ PRADILLA

Ph D Quimica

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2019

AGRADECIMIENTOS

Debo expresar mi infinito agradecimiento a mi familia, en especial a mi padre Wilson López, mi madre Diana Muñoz y a Sandra Díaz quienes con su inquebrantable fe y su desmedido e incondicional apoyo hicieron posible todos mis logros.

A el director de tesis Dr Cristian Blanco Tirado por darme la maravillosa oportunidad de trabajar en su excelente grupo de investigación GIFTEX y a las responsables del laboratorio instrumental de análisis químico de la escuela de química; Lucía Novoa y Lyda Ruiz, por sus invaluable instrucciones y profesionalismo.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	18
2. JUSTIFICACIÓN.....	20
3. OBJETIVOS.....	22
3.1 OBJETIVO GENERAL	22
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
4. MARCO REFERENCIAL.....	23
4.1 COMPOSICIÓN DE LA MANTECA DE CACAO.....	23
4.2 CRISTALIZACIÓN DE LA MANTECA DE CACAO.....	27
4.3 EL <i>FAT BLOOM</i> EN EL CHOCOLATE	33
4.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	34
4.5 ANTECEDENTES DE ANÁLISIS (DSC) APLICADO A CHOCOLATES.....	37
5. MÉTODO	44
5.1 MATERIALES Y EQUIPOS.....	44
5.2 PREPARACIÓN DE MUESTRA	44
5.3 CALIBRACIONES DE LA TÉCNICA.....	44
5.4 PARÁMETROS DE MEDICIÓN.....	45
5.5 CICLO DE MEDICIONES 1	45
5.6 CICLO DE MEDICIONES 2	46
5.7 CICLO DE MEDICIONES 3	46
6. RESULTADOS.....	47
7. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	58
8. CONCLUSIONES	72
9. RECOMENDACIONES.....	73
BIBLIOGRAFÍA.....	74
ANEXOS.....	79

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Triacilgliceroles compuesto por un glicerol y tres ácidos grasos	24
Figura 2. Estructura molecular del SOS.....	27
Figura 3. Estructura cristalina de la forma V en la manteca de cacao	31
Figura 4. Termogramas de la referencia (qr) y una muestra (qm)	35
Figura 5. Termograma en el que se representa gráficamente ΔH , ΔC_p y T_m	35
Figura 6. Curvas típicas de DSC; (a) Proceso exotérmico, (b) Proceso endotérmico	37
Figura 7. Comparación datos DSC de una muestra de chocolate después de ciclos repetidos de temperatura (historias térmicas).....	38
Figura 8. Termogramas de DSC de manteca de cacao de Costa de Marfil (a) enfría de 70 °C a -20 °C y (b) calefacción de -20 °C a 70 °C después de 1 min a 20 °C.	39
Figura 9. Termogramas de DSC de chocolate (verde): alto contenido de cacao (rojo): chocolate con leche y (morado): chocolate cremoso a 10°C/min	41
Figura 10. Curva DSC y la integral de la curva de fusión para chocolate cremoso.	41
Figura 11. Curva DSC chocolate con textura terciopelo (velvet) y chocolate normal (chocolate).	43
Figura 12. Influencia de frecuencia de barrido en la resolución del termograma. (a) 10 ° c min-1, b) 5 ° c min-1 y c) 2 ° c min-1).....	43
Figura 13. Relación entre cambio de entropía para el polimorfo V Vs contenido de cacao.	59
Figura 14. Grafico ΔG Vs T muestra el comportamiento clásico de un proceso de fusión.	61
Figura 15. Termograma de la muestra de manteca de cacao extraída mediante fluido supercrítico MC0002I-1 donde se identifican de forma separada los	

polimorfos III, IV con picos máximos(T_m) a 29,5 °C y 31,2 °C respectivamente y el V que es el de mayor área.....	62
Figura 16. Termograma de la muestra de manteca de cacao comercial que fue fundida y solidificada mediante reposo a temperatura ambiente MC001FB-2 donde se identifican los polimorfos III y IV como una mezcla en la curva de menor área (8,266J/g) y el V que es la curva de mayor área (93,88J/g).	63
Figura 17. Chocolate comercial 70% cacao (Caso A).....	64
Figura 18. Chocolate comercial 90% cacao (Caso B).....	65
Figura 19. Chocolate comercial 60% cacao (Caso C) Tratamiento térmico sin <i>fat Bloom</i>	66
Figura 20. Chocolate comercial 75% cacao (Caso D).	66
Figura 21. Chocolate comercial 90% cacao (Caso B).....	67
Figura 22. Chocolate comercial 60% cacao (Caso C).	68
Figura 23. Grafica G/T Vs 1/T entre dos polimorfos donde la pendiente de la recta (m) es equivalente a ΔH para la transición entre estos dos polimorfos.....	69

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Ácidos grasos comunes en la naturaleza.....	24
Tabla 2. Composición típica de triglicéridos de manteca de cacao proveniente de diferentes orígenes	26
Tabla 3. Datos térmicos y características físicas de cada polimorfo en la manteca de cacao.	28
Tabla 4. Información de primer ciclo de mediciones con técnica DSC desarrollada con muestras seleccionadas y conservadas en su estado inicial.	48
Tabla 5. Datos térmicos obtenidos en termogramas de las muestras del primer ciclo de mediciones en las que se identifica la presencia de la fase polimórfica III.	49
Tabla 6. Datos térmicos obtenidos en termogramas de las muestras del primer ciclo de mediciones en las que se identifica la presencia de la fase polimórfica III y IV como una mezcla o en el caso de que se aprecie una separación de los mismos la tabla presenta los datos del polimorfo IV de forma individual.	49
Tabla 7. Datos térmicos obtenidos en termogramas de las muestras del primer ciclo de mediciones en las que se identifica la presencia de la fase polimórfica V.	50
Tabla 8. Información de segundo ciclo de mediciones con técnica DSC desarrollada con muestras que fueron sometidas a un tratamiento térmico y no presentaban Fat bloom.	52
Tabla 9. Datos térmicos obtenidos en termogramas de las muestras del segundo ciclo de mediciones en las que se identifica la presencia de la fase polimórfica III.	53
Tabla 10. Datos térmicos obtenidos en termogramas de las muestras del segundo ciclo de mediciones en las que se identifica la presencia de la fase polimórfica III y	

IV como una mezcla o en el caso de que se aprecie una separación la tabla presenta los datos del polimorfo IV de forma individual.	53
Tabla 11. Datos térmicos obtenidos en termogramas de las muestras del segundo ciclo de las mediciones en las que se identifica la presencia de la fase polimórfica V.	54
Tabla 12. Datos térmicos obtenidos en termogramas de las muestras del segundo ciclo de mediciones en las que se identifica la presencia de una transición vítrea.	54
Tabla 13. Información de tercer ciclo de mediciones con técnica DSC desarrollada con muestras que fueron sometidas a un tratamiento térmico que presentaban fat Bloom.....	55
Tabla 14. Datos térmicos obtenidos en termogramas de las muestras del tercer ciclo de mediciones en las que se identifica la presencia de la fase polimórfica III.....	56
Tabla 15. Datos térmicos obtenidos en termogramas de las muestras del tercer ciclo de mediciones en las que se identifica la presencia de la fase polimórfica III y IV como una mezcla o en el caso de que se aprecie una separación de los mismos la tabla presenta los datos del polimorfo IV de forma individual.	56
Tabla 16. Datos térmicos obtenidos en termogramas de las muestras del tercer ciclo de mediciones en las que se identifica la presencia de la fase polimórfica VI.	57
Tabla 17. Datos térmicos obtenidos en termogramas de las muestras del tercer ciclo de mediciones en las que se identifica la presencia de una transición vítrea.	57
Tabla 18. Datos adicionales de muestras graficada en la Figura 13.....	60
Tabla 19. Comparación casos A del 70% de contenido de cacao y el B del 90% de contenido de cacao individuales del primer ciclo.	64
Tabla 20. Comparación casos C del 60% de contenido de cacao y el B del 90% de contenido de cacao individuales del tercer ciclo.	67
Tabla 21. Datos y cálculos necesarios para hacer uso de la Ecuación 6	70

Tabla 22. Cálculos de propiedades termodinámicas de las transformaciones entre polimorfos ΔG se calcula 25°C.	71
--	----

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A Termogramas.....	79
Anexo B. tabla de datos muestras de chocolate.....	96
Anexo C. Datos nutricionales y de composición de las muestras.....	98

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LA CRISTALIZACIÓN DE LA MANTECA DE CACAO Y EL TEMPLADO DEL CHOCOLATE*

AUTOR: JUAN FELIPE LÓPEZ MUÑOZ**

PALABRAS CLAVE: CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO, POLIMORFISMO, EQUILIBRIO TERMICO, MANTECA DE CACAO, CHOCOLATE, CRISTALIZACIÓN, ENTALPIA, ENTROPIA, ENERGÍA LIBRE DE GIBBS, TRANSICIONES POLIMIMORFOCAS, ECUACION DE GIBBS–HELMHOLTZ.

DESCRIPCIÓN: Una barra de chocolate con alto contenido de cacao está constituida como una matriz de múltiples ingredientes, y entre ellos la manteca de cacao; como componente mayoritario en formulaciones de chocolate amargo (>70%) la manteca confiere importantes propiedades al producto como lo son su brillo, chasquido al morder, la manera en que se funde con el calor del cuerpo cuando se introduce en la boca y su capacidad de solidificar en moldes de infinitas figuras en una estructura rígida. Estas propiedades están asociadas con las formas cristalinas de la manteca (polimorfos I, II, III, IV, V y VI) siendo el polimorfo V la estructura cristalina más deseada, mientras que una cristalización incorrecta genera un producto deficiente en calidad y apariencia (Polimorfos I-IV y VI). La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una herramienta ideal para identificar los diferentes polimorfos que cristalizan en la manteca de cacao y sus propiedades termodinámicas. En este trabajo de investigación se desarrolló una técnica de análisis térmico DSC que permitió caracterizar las estructuras polimórficas que cristalizan en la manteca de cacao de diferentes muestras de chocolate y manteca de cacao, determinando las estructuras polimórficas y su relación con la calidad de los productos.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director Cristian Blanco Tirado Ph D Química Co-Director Juan Sebastian Ramírez Pradilla Ph D Química

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE CRYSTALLIZATION OF THE COCOA BUTTER AND THE CHOCOLATE TEMPERING*.

AUTHOR: JUAN FELIPE LÓPEZ MUÑOZ**

KEY WORDS: DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC) THERMAL ANALYSIS, POLYMORPHISM, THERMAL BALANCE, COCOA BUTTER, CHOCOLATE, CRYSTALLIZATION, ENTHALPY, ENTROPY, GIBBS FREE ENERGY, POLYMIMORPHOCUS TRANSITIONS, GIBBS – HELMHOLTZ EQUATION.

DESCRIPTION:

A chocolate bar with high cocoa content is constituted as a matrix of multiple ingredients, and among them cocoa butter; As a major component in bitter chocolate formulations (> 70%), the butter confers important properties to the product such as its brightness, snapping when it bites, the way it melts with the heat of the body when it is introduced into the mouth and its capacity to solidify in molds of infinite figures in a rigid structure. These properties are associated with the crystalline forms of the butter (polymorphs I, II, III, IV, V and VI) with polymorph V being the most desired crystalline structure, while incorrect crystallization generates a product deficient in quality and appearance (Polymorphs I-IV and VI). The differential scanning calorimetry (DSC) technique is an ideal tool to identify the different polymorphs that crystallize in cocoa butter and their thermodynamic properties. In this research work a DSC thermal analysis technique was developed that allowed to characterize the polymorphic structures that crystallize in the cocoa butter of different chocolate and cocoa butter samples, determining the polymorphic structures and their relationship with the quality of the products.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director Cristian Blanco Tirado Ph D Química Co-Director Juan Sebastian Ramírez Pradilla Ph D Química

INTRODUCCIÓN

La manteca de cacao es una grasa comestible producida la prensar los granos de cacao y es el ingrediente mayoritario en chocolates oscuros de alta calidad. La manteca de cacao consiste en una mezcla de triacilgliceroles (TAGs) y exhiben un comportamiento de cristalización polimórfica. Los TAGs del cacao se pueden ordenar en seis formas cristalinas diferentes que son identificadas con números romanos desde el I hasta la VI, siendo la forma I el polimorfo menos estable termodinámicamente y la forma VI la más estable (Tabla 3). Las formas polimórficas de la manteca de cacao se pueden identificar mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) obteniendo información valiosa sobre la reología, la estabilidad al almacenamiento y la textura de la manteca, lo que permite fabricar productos de alta calidad y controlar los procesos involucrados durante la elaboración de los chocolates^{1 2}.

Los productos derivados del cacao son susceptibles a la manera en que son tratados térmicamente, en especial el chocolate. La apariencia, textura, sensación en boca y durabilidad de los chocolates se relaciona directamente con las formas cristalinas de la manteca de cacao, debido a que la cristalización de la manteca en una de estas formas polimórficas produce una textura determinada del chocolate. A nivel industrial se utilizan diversas metodologías para favorecer las estructuras cristalinas relacionadas con la calidad de los chocolates; la más utilizada es la programación de ciclos de calentamiento y enfriamiento denominados atemperado

¹ TALHAT, A. M., LISTER, V. Y., MOGGRIDGE, G. D., RASBURN, J. R., & WILSON, D. I. Development of a single droplet freezing apparatus for studying crystallisation in cocoa butter droplets. *Journal of food engineering*, 156, 2015 67-83

² HITACHI HIGH-TECH SCIENCE CORPORATION. Estimating the Solid Fat Content of Chocolate and Butter Products Using DSC to investigate of the taste of edible fats. 2008, agosto Recuperado de https://www.hitachi-hightech.com/file/global/pdf/products/science/appli/ana/thermal/application_TA_085e.pdf Characterization of Chocolate Using Power. Sichina, Phil Robinson and Bill. Norwalk, CT 06859-0010 USA: PerkinElmer Instruments, 2000, Vol. Thermal Analysis

o templado. Por ejemplo, la manteca de cacao se calienta a 45 °C para fundir todos los polimorfos y posteriormente se disminuye la temperatura rápidamente a los a 30°C, finalmente se aumenta 2 o 3 grados dependiendo de los ingredientes, se moldea y refrigera por cortos periodos de tiempo en un rango de 4-10 °C. Esto permite que los TAGs del chocolate cristalicen predominantemente en la forma polimórfica V que tiene las propiedades que exige la industria y los consumidores.³

Los triacilgliceroles (TAGs) de la manteca de cacao están principalmente conformados por ácidos grasos; C-16 palmítico (P), C-18 oleico (O) y C-18 esteárico (S) saturado, en diferentes proporciones, siendo POP, POS y SOS los triacilgliceroles que se encuentran en mayor proporción. Los polimorfos en los que cristalizan estos TAGs repercuten en las propiedades del chocolate al fundirse. ^{4 5} (Figura 1 y Tabla 1)

La calidad de los productos alimenticios se analiza desde diferentes perspectivas, en el caso del chocolate existen varios requisitos fisicoquímicos asociados a su acabado y calidad, por ejemplo; lustre, prevención de afloramiento de grasas (*fat bloom*) y características de fusión aceptables, frágil a temperatura ambiente pero que se derrita espontáneamente a una temperatura justo por debajo de la temperatura corporal. Estos requisitos se cumplen cuando existe un control riguroso en las condiciones de atemperado, enfriamiento y almacenamiento de los productos. ⁶ Por esta razón, es muy importante entender como son los fenómenos

³ PERKINELMER INSTRUMENTS. Characterization of Chocolate Using Power Compensated DSC. 2000 Recuperado de <https://thermalsupport.com/wp-content/uploads/2018/05/PETech-43.pdf>

⁴ MacMILLAN, S. D., ROBERTS, K. J., ROSSI, A., WELLS, M. A., POLGREEN, M. C., & SMITH, I. H. In situ small angle X-ray scattering (SAXS) studies of polymorphism with the associated crystallization of cocoa butter fat using shearing conditions. *Crystal Growth & Design*, 2(3), 2002 221-226

⁵ HITACHI HIGH-TECH SCIENCE CORPORATION. Op. Cit.

⁶ CHAPMAN, G. M., AKEHURST, E. E., & WRIGHT, W. B. Cocoa butter and confectionery fats. Studies using programmed temperature X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 48(12), 1971 824-830

termodinámicos y cinéticos asociados con el cambio de fases de las grasas en el chocolate.⁷

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica calorimétrica que permite estudiar el intercambio de calor entre el sistema (en este caso la muestra de chocolate) y los alrededores (el horno del equipo). Gracias a la versatilidad de esta técnica instrumental es posible, de manera directa, estudiar el proceso de atemperado del chocolate, así como establecer la fase polimórfica en la cual se encuentra la formulación de chocolate, de esta manera predecir su comportamiento reológico en el paladar.

En este trabajo se estudian diferentes muestras de chocolate y manteca de cacao sometidas a una variedad de tratamientos térmicos utilizando la técnica de calorimetría diferencial de barrido DSC. De esta manera se pretende establecer una relación directa entre la formulación del chocolate, atemperado y la composición polimórfica, para establecer criterios de calidad en chocolates con altos contenidos de cacao.

⁷ BAKALIS, S., LE RÉVÉREND, B. J., ANWAR, N. Z. R., & FRYER, P. J. Modelling crystal polymorphisms in chocolate processing. *Procedia Food Science*, 1, 2011 340-346

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El chocolate es una mezcla compleja de grasa y sólidos hidrosolubles en forma de emulsión. En esta emulsión la manteca de cacao, es uno de los principales ingredientes y se considera la fase continua. La manteca de cacao puede existir en múltiples formas cristalinas conocidas como polimorfos (I-VI). Dependiendo del tipo de polimorfo en que finalmente cristalice la manteca en el chocolate se puede establecer un criterio de calidad. Los polimorfos de baja estabilidad (I, II y III) son los responsables de texturas deficientes y falta de contracción que por un lado evita que el chocolate salga del molde y por el otro muestre un terminado sin brillo.⁸ Adicionalmente, se ha visto que polimorfos térmicamente inestables también pueden inducir la aparición de manchas blancas sobre los chocolates, por efecto de la separación de la emulsión, en un fenómeno conocido como afloramiento de grasa o *fat bloom*.⁹

En la naturaleza, los polimorfos con la temperatura de fusión más alta son generalmente los más estables termodinámicamente. Las estructuras polimórficas de la manteca de cacao son denominadas I, II, III, IV, V y VI, en orden ascendente de temperatura de fusión. En el caso de los chocolates, la forma polimórfica más deseada es la correspondiente a la estructura V, debido a que este tipo de polimorfos les transfieren mejores propiedades físicas y organolépticas a los chocolates. Ya que el polimorfo más estable es la VI, estabilizar el chocolate en la forma polimórfica de la estructura V es un área de continua investigación.¹⁰

⁸ MacMILLAN, S. D., ROBERTS, K. J., ROSSI, A., WELLS, M. A., POLGREEN, M. C., & SMITH, I. H. In situ small angle X-ray scattering (SAXS) studies of polymorphism with the associated crystallization of cocoa butter fat using shearing conditions. *Crystal Growth & Design*, 2(3), 2002 221-226

⁹ BAKALIS, S., LE RÉVÉREND, B. J., ANWAR, N. Z. R., & FRYER, P. J. Op. Cit.

¹⁰ CEBULA, D. J., & ZIEGLER, G. Studies of bloom formation using X-ray diffraction from chocolates after long-term storage. *Lipid/Fett*, 95(9), 1993 340-343

Precisamente, se ha demostrado que la aparición del *fat bloom* se debe a transiciones polimórficas hacia el polimorfo VI de la manteca de cacao. También se conoce que chocolates con una cristalización incorrecta debido a una mal atemperado, se derriten de manera menos agradable en el paladar, pueden presentar aglomeraciones, se quiebran con facilidad y no se moldean adecuadamente.^{11 12 13}

En el grupo de investigación GIFTEX-UIS se desarrolla el proyecto de regalías Santander Nextcoa con el objetivo de producir industrialmente chocolates de alta calidad que puedan competir en el mercado internacional; pero carecemos de una metodología de análisis instrumental robusta, rápida, económica y precisa para determinar la calidad de los productos; en este trabajo se busca determinar cómo la calidad del chocolate que se relaciona con la cristalización de la manteca de cacao en la fase polimórfica V que a su vez se relaciona con la formulación y la programación del atemperado en los procesos de fabricación.

¹¹ CEBULA, D. J., & ZIEGLER, G. Studies of bloom formation using X-ray diffraction from chocolates after long-term storage. *Lipid/Fett*, 95(9), 1993 340-343

¹² TIMMS, R. E. Phase behaviour of fats and their mixtures. *Progress in Lipid Research*, 23(1), 1984 1-38

¹³ GARTI, N., & SATO, K. S.L.: M. DEKKER., *Crystallization and polymorphism of fats and fatty acids*. 1988

2. JUSTIFICACIÓN

El departamento de Santander es el principal productor de granos de cacao en Colombia. Santander produce 27 mil toneladas de granos de cacao al año. Alrededor del 90% de ese cacao se exporta a otras regiones del país y del mundo como materia prima.¹⁴ ¹⁵ Actualmente, existen pocas iniciativas en el departamento de Santander que utilicen los granos de cacao para la obtención de chocolates finos. Esto es debido en parte a que los procesos de transformación requieren equipos costosos y también a que no existen estrategias de transformación basadas en criterios científicos para establecer la calidad. Recientemente la Gobernación de Santander, el Sena y la UIS desarrollaron un proyecto para la creación de una planta para la transformación y el aprovechamiento integral del fruto de cacao con el objetivo único de aumentar la valorización de los productos y sub-productos de la industria del cacao bajo una filosofía de química y economía circular.

Uno de los objetivos del proyecto es la incorporación de los azúcares naturales presentes en el cacao, en formulaciones de chocolate como una nueva aproximación de aprovechamiento integral del fruto, sin embargo, las características de estos azúcares son diferentes a los edulcorantes comúnmente empleados en la fabricación de chocolates lo que podría afectar directamente la cristalización de los polimorfos de la manteca de cacao.

¹⁴ MOJICA-PIMIENTO, A., & PAREDES-VEGA, J. E. Características del cultivo del cacao en Santander. Ensayos Sobre Economía Regional; No. 40. 2006

¹⁵ INSTITUTO COLOMBIANO AGROPECUARIO, ICA. Dos nuevas variedades de cacao que cambiarán el rumbo de estos cultivos en el país. 2014 Recuperado de [https://www.ica.gov.co/noticias/agricola/2013-\(1\)/dos-nuevas-variedades-de-cacao-que-cambiaran-el-ru.aspx](https://www.ica.gov.co/noticias/agricola/2013-(1)/dos-nuevas-variedades-de-cacao-que-cambiaran-el-ru.aspx)Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch. Principios de análisis. s.l.: Cengage Learning™, 2008. SEXTA EDICIÓN.

De esta manera, se estudiarán diferentes muestras de chocolate producidos en la UIS y chocolates comerciales utilizando la técnica de análisis instrumental DSC; estableciendo una relación directa entre la formulación del chocolate, su refinación, atemperado y las estructuras polimórficas cristalizadas en las muestras estudiadas. Los resultados permitirán establecer una metodología analítica robusta que garantice el control de calidad de los productos de chocolate desarrollados en el proyecto.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una metodología analítica empleando la técnica DSC para determinar la composición polimórfica de la manteca de cacao en muestras de chocolate.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Establecer los parámetros experimentales para análisis DSC que permitan identificar y caracterizar las formas polimórficas estables en la manteca de cacao de diferentes muestras de chocolate.
- ✓ Analizar muestras de chocolate comercial y desarrolladas en los laboratorios GIFTEX de diferentes formulaciones utilizando la técnica DSC para determinar la relación entre la formulación y el atemperado con las estructuras polimórficas cristalizadas en la manteca de cacao.
- ✓ Establecer una correlación entre las variables estudiadas y las formas polimórficas obtenidas permitan tomar decisiones sobre la calidad de los chocolates fabricados.

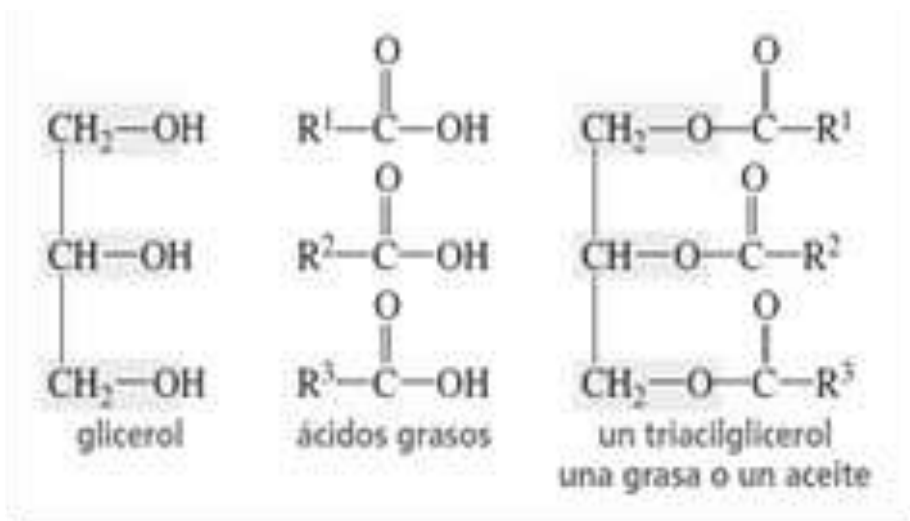
4. MARCO REFERENCIAL

4.1 COMPOSICIÓN DE LA MANTECA DE CACAO

Los triacilgliceroles son el principal componente de manteca de cacao ¹⁶ llamados también triglicéridos (TAGs) son compuestos en los que cada uno de los tres grupos hidroxilo -OH de la glicerina se encuentra esterificado con un ácido graso de cadena larga *Figura 1*. Los ácidos grasos son ácidos carboxílicos con cadenas largas de hidrocarburo y los triacilgliceroles mixtos contienen dos o más componentes de ácidos grasos diferentes dependiendo de su origen, por ejemplo; el ácido palmítico se encuentra en gran proporción en el aceite de palma africana y en el cuerpo humano, el ácido mirístico se encuentra en el aceite de la nuez de moscada, otro ácido graso importante es el ácido oleico que pertenece a la serie omega 9 y es típico de las grasas vegetales como el aceite de oliva, el de aguacate y la manteca de cacao. *Tabla 1*

¹⁶ LIPP, E. M., & ANKLAM, E. Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate—part A. Compositional data. *Food chemistry*, 62(1), 1998 73-97

Figura 1. Triacilgliceroles compuesto por un glicerol y tres ácidos grasos



Fuente: YURKANIS, P Química organica. México: Pearson 2008

Tabla 1. Ácidos grasos comunes en la naturaleza

Número de carbonos	Nombre común	Nomenclatura iupac	Estructura	Punto de fusión(°C)
12	Ácido láurico	Ácido dodecanoico	C12:0	44
14	Ácido mirístico	Ácido tetradecanoico	C14:0	58
16	Ácido palmítico	Ácido hexadecanoico	C16:0	63
18	Ácido esteárico	Ácido octadecanoico	C18:0	69
16	Ácido palmitoleico	Ácido delta-9-cis-hexadecénico	C16:1 n-7	0
18	Ácido oleico	Ácido cis-9-octadecenoico	C18:1 n-9	13

Fuente: YURKANIS, P Química organica. México: Pearson 2008

Los enlaces dobles en los ácidos grasos naturales tienen la configuración *cis* y siempre están separados por un grupo metileno (CH_2). El enlace doble *cis* produce

una flexión en la molécula, lo que produce un empaquetamiento y cristalización diferente cuando se compara con los ácidos grasos saturados. ¹⁷ *Tabla 1*

Una de las características típicas de la manteca de cacao es la aparición de cantidades sustanciales de glicéridos sustituidos en el carbono dos con ácido oleico, palmítico y esteárico (POP, POS, SOS). Estos triglicéridos son principalmente responsables de proporcionar las valiosas propiedades de cristalización y fusión tan esenciales para la confitería de chocolate. La *Tabla 2* muestra el porcentaje de composición de triglicéridos en manteca de cacao proveniente de diferentes países. ¹⁸

¹⁷ YURKANIS, P Química organica. México: Pearson 2008

¹⁸ SATO, K., UENO, S., & YANO, J. Molecular interactions and kinetic properties of fats. Progress in lipid research, 38(1), 1999 91-116

Tabla 2. Composición típica de triglicéridos de manteca de cacao proveniente de diferentes orígenes

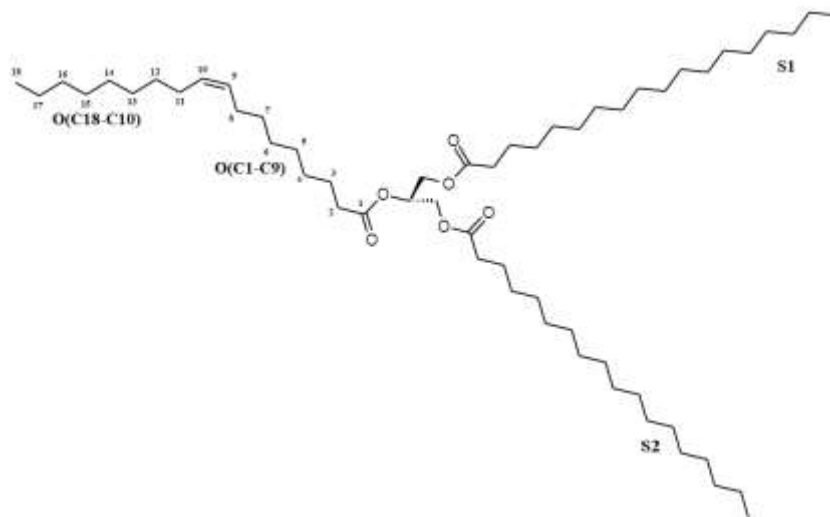
País de origen	Samoa	Costa de marfil	Ecuador	Malasia	Ghana	Bahía	Colombia	Perú	Venezuela
POL	0.8	0.6	0.7	0.6	0.6	0.8	-	-	-
PPL	1.6	1.9	1.9	1.5	1.9	1.9	-	-	-
OOO	0.2	0.8	0.8	0.8	0.5	0.4	-	-	-
SOL	0.5	0.9	0.8	0.7	0.4	0.8	-	-	-
POO	2.2	4.4	3.5	2.7	2.6	3.2	2.77	1.92	2.18
PSL	2.8	3.6	2.8	2.8	3.2	3.4	-	-	-
POP	16.4	15.9	15.3	13.8	15.2	4.8	20.27	21,71	20,37
SOO	3.7	6.0	4.8	3.8	4.5	5.1	3.56	3.30	2.63
SSL	2.1	1.8	1.5	2.0	2.1	1.9	-	-	-
POS	38.3	36.6	36.3	36.6	37.3	37.4	40,99	42,21	42,44
PPS	0.4	0.4	0.3	0.6	0.0	0.7	-	-	-
SOS	26.8	23.8	26.9	28.4	26.8	26.4	22,88	20,89	23,96
SSP	0.7	0.8	0.9	1.0	1.3	0.4	-	-	-

Fuente: SATO, K., UENO, S., & YANO, J. Molecular interactions and kinetic properties of fats. Progress in lipid research, 38(1), 1999 91-11

RIAÑO, H. N., CHICA, M. M., ECHEVERRI, G. L., AGUIRRE, M. J., ORTIZ, A., PINEDA, R. S. D. P., & Olarte, N. H. Contenido de grasa total, perfil de ácidos grasos y triglicéridos proveniente de cacaos finos de aroma: Colombia, Ecuador, Perú, Venezuela. 2016 Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/314687800_CONTENTIDO_DE_GRASA_TOTAL_PERFIL_DE_ACIDOS_GRASOS_Y_TRIGLICERIDOS_PROVENIENTE_DE_CACAOS

En general casi tres cuartas partes de cualquier manteca de cacao consiste en SOS y otros dos triglicéridos *cis*-mono-insaturados, (POS) y (POP). *Tabla 2*¹⁹ Al analizar las estructuras de V- SOS y V de la manteca de cacao, son útiles dos parámetros geométricos: la dirección de la cadena, que es la línea de mínimos cuadrados a través de un conjunto de átomos, y el plano de la cadena, que es el plano de mínimos cuadrados a través de un conjunto de átomos. Se consideran cuatro cadenas (parciales): las cadenas S1 y S3 de todos sus átomos de carbono sp^3 y las dos partes de la cadena O que están unidas por enlace doble, la O (C1-C9) y la O (C10-C18) de cadenas. *Figura 2*

Figura 2. Estructura molecular del SOS



4.2 CRISTALIZACIÓN DE LA MANTECA DE CACAO

Los triglicéridos que componen la manteca de cacao se encuentran en movimiento en estado líquido, pero cuando estos triglicéridos se solidifican y forman estructuras regulares conllevan a la formación de cristales. La manteca de cacao se caracteriza por cristalizar en diferentes estructuras como se mencionó

¹⁹ SATO, K., UENO, S., & YANO, J. Op. Cit.

anteriormente. Hay seis formas polimórficas de la manteca de cacao debido a las diferentes formas de empaquetamiento molecular, los polimorfos de un mismo compuesto puro tienen distintas propiedades físicas (solubilidad, punto de fusión, etc.)^{20 21}. En la manteca de cacao los triacilglicérols pueden combinarse de diversas maneras que presentan un embalaje molecular característico, por esta razón los triacilglicérols en la manteca de cacao cristalizan en diferentes estructuras que funden a distintas temperaturas. En la *Tabla 3*, se puede observar las denominaciones utilizadas por sectores industriales e indica la temperatura aproximada de estabilidad de los polimorfos en la manteca de cacao. Los rangos de temperatura indicados en esta tabla no son aceptados universalmente porque los límites de estabilidad de fase en sistemas que contienen grasas de bajo punto de fusión son muy sensibles a la técnica utilizada para la caracterización, el origen, la pureza de la muestra y la naturaleza de las impurezas presentes.^{22 23}

Tabla 3. Datos térmicos y características físicas de cada polimorfo en la manteca de cacao.

Polimorfo	Rangos de estabilidad térmica (°C)	Punto de fusión (°C)	Condiciones para la formación de cada polimorfo	Propiedades
I	-8 to 18	17.3	Enfriamiento rápido A menos 8° C de la masa fundida	Suave, desmenuzable, con notable blooming
II	17-24	23.3	Enfriamiento rápido, velocidad	

²⁰ RODRÍGUEZ, M. S., LUNA, J., CARLUCCI, A., & BREGNI, C. Relación de estabilidad termodinámica relativa entre polimorfos de glibenclamida. *Acta Farmacéutica Bonaerense*, 23(2), 2004 169-175

²¹ ALMEIDA, S., & ALLEMANN, N. Polymorphism of chocolate. 2014 Recuperado de <http://www.stk-online.ch/Fribourg%202014/Poster%20et%20Abstract%20Almeida.pdf>

²² SMITH, M. J. Using Differential Scanning Calorimetry To Explore the Phase Behavior of Chocolate. *Journal of Chemical Education*, 93(5), 2016 898-902

²³ WILLE, R. L., & LUTTON, E. S. Polymorphism of cocoa butter. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 43(8), 1966 491-496

Polimorfo	Rangos de estabilidad térmica (°C)	Punto de fusión (°C)	Condiciones para la formación de cada polimorfo	Propiedades
			mayor a 20°K/min de la masa fundida y mantener a 0°C	
III	20–27	25.5	Enfriamiento a 20°K/min y almacenamiento de la masa fundida entre 5-10°C	Firme, no agradable al morder, presenta un poco de blooming.
IV	25–28	27.3	Enfriamiento a temperatura ambiente y almacenamiento de la masa fundida entre 16-25°C	
V	29–34	33.8	Templado, enfriamiento y almacenamiento de la masa fundida entre 25-30°C	Brillante, textura suave, buen broche de presión, y se derrite en la boca
VI	34–36	36.3	Enfriamiento y almacenamiento de la masa fundida entre 16-25°C durante 7 días	Duro y se derrite lentamente en la boca, muestra un poco de blooming

Fuente: BAKALIS, S., LE RÉVÉREND, B. J., ANWAR, N. Z. R., & FRYER, P. J. Modelling crystal polymorphisms in chocolate processing. *Procedia Food Science*, 1, 2011 340-346

En las estructuras cristalinas de V del triacilglicerol SOS *Figura 2* y V de la manteca de cacao, se encuentra el siguiente embalaje; Dentro de la capa de oleica O(C10-C18) de cadenas O vecinas y la C9C10 están relacionadas mediante un centro de simetría (*Figura 3*) unidas mediante las fuerzas intermoleculares de interacciones del doble enlace π - π , pero las interacciones entre el O(C1-C9) y el O(C10-C18) de las cadenas vecinas O como las interacciones del doble enlace π - π están ausentes. La ausencia de este último combinado con débiles interacciones de van der Waals en las cadenas O implica una mayor flexibilidad estructural y puede explicar por qué existe ese organismo polimorfo V con mayor punto de fusión. ^{24 25}

Las diferentes fases de la manteca de cacao no existen de forma estática, sino que se presentan transiciones entre los diferentes polimorfos. ²⁶ La forma deseada en el chocolate es la forma V, debido a que esta forma presenta todas las características de un buen chocolate: el chocolate es fácil de romper, crujiente, brillante, suave, se derrite en la boca, además tiene un agradable sabor y textura. La forma de V se logra templando el chocolate. Siendo este un paso clave en la preparación de chocolate. ²⁷

En la manteca de cacao los triacilgliceroles se pueden combinar de diversas maneras, y en cada combinación el empaquetamiento molecular de los triacilgliceroles es característico para cada polimorfo (*Figura 3*); al cristalizar en diferentes estructuras provoca que los polimorfos de un mismo compuesto tengan distintas propiedades físicas (solubilidad, punto de fusión, etc.), ²⁸ La *Tabla 2*

²⁴ PESCHAR, R., POP, M. M., DE RIDDER, D. J., VAN MECHELEN, J. B., DRIESSEN, R. A., & SCHENK, H. Crystal structures of 1, 3-distearoyl-2-oleoylglycerol and cocoa butter in the β (V) phase reveal the driving force behind the occurrence of fat bloom on chocolate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(40), 2004 15450-15453

²⁵ LARSSON, K. Molecular arrangement in glycerides. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 74(3), 1972 136-142

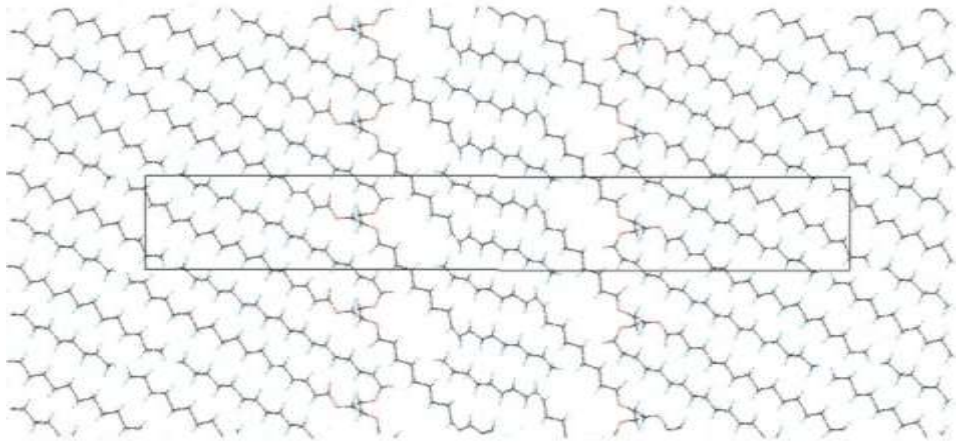
²⁶ VAN MALSSSEN, K., VAN LANGEVELDE, A., PESCHAR, R., & SCHENK, H. Phase behavior and extended phase scheme of static cocoa butter investigated with real-time X-ray powder diffraction. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(6), 1999 669-676

²⁷ (ALMEIDA, S., & ALLEMANN, N. Op. Cit.

²⁸ CHAPMAN, D. The Polymorphism of Glycerides. *Chemical Reviews*, 62(5), 1962 433-45

combina las denominaciones utilizadas por sectores industriales e indica la temperatura aproximada de estabilidad de los polimorfos en la grasa de manteca de cacao. Los rangos de temperatura indicados en esta tabla no son aceptados universalmente debido a que los límites de estabilidad de fase en sistemas que contienen grasas de bajo punto de fusión son muy sensibles a la técnica utilizada para la caracterización, el origen, pureza de la muestra y la naturaleza de otros ingredientes presentes.

Figura 3. Estructura cristalina de la forma V en la manteca de cacao.



Fuente: SATO, K., UENO, S., & YANO, J. Molecular interactions and kinetic properties of fats. *Progress in lipid research*, 38(1), 1999 91-116

En las estructuras cristalinas de V del triacilglicerol SOS *Figura 2* y V de la manteca de cacao, se encuentra el siguiente empaquetamiento; Dentro de la capa de oleica O (C10-C18) de cadenas O vecinas y la C9C10 están relacionadas mediante un centro de simetría (*Figura 3*) unidas mediante las fuerzas intermoleculares de interacciones del doble enlace π - π , pero las interacciones entre el O(C1-C9) y el O(C10-C18) de las cadenas vecinas O como las interacciones del doble enlace π - π están ausentes. La ausencia de este último combinado con débiles interacciones de van der Waals en las cadenas O implica una mayor flexibilidad estructural y

puede explicar por qué existe ese organismo polimorfo V con mayor punto de fusión.²⁹

El modelo utilizado para describir el cambio cinético de la fase de manteca de cacao y en polimorfismo se basa en la hipótesis de que los polimorfos pueden dividirse en dos categorías principales: cristales inestables y los cristales estables. Esta hipótesis es apoyada por datos de DRX y DSC. Los cristales inestables son I, II, III y IV mientras que los cristales estables son los polimorfos V y VI.^{30 31}

Las diferentes fases de la manteca de cacao no existen de forma estática, sino que se presentan transiciones entre los diferentes polimorfos.³² La forma deseada en el chocolate es la forma V, debido a que esta presenta todas las características de un buen chocolate: crujiente, brillante, suave, se derrite en la boca, además tiene un agradable sabor y textura. La cristalización de polimorfo V se logra templando el chocolate. Siendo este un paso clave en la preparación de chocolate.³³

Durante la etapa de atemperado se somete El chocolate a una serie de medidas de climatización, que selecciona cristales de forma V. Estos cristales, a diferencia de los cristales I II III y IV, tienen un punto de fusión cerca de la temperatura corporal y son estables a temperatura ambiente. El objeto de templar chocolate es lograr una concentración suficiente de la forma cristalina V de la manteca de cacao.³⁴

²⁹ PESCHAR, R., POP, M. M., DE RIDDER, D. J., VAN MECHELEN, J. B., DRIESSEN, R. A., & SCHENK, H. Op. Cit.

³⁰ WILLE, R. L., & LUTTON, E. S. (). Polymorphism of cocoa butter. Journal of the American Oil Chemists' Society, 43(8), 1966 491-496

³¹ SCHENK, H., & PESCHAR, R. Understanding the structure of chocolate. Radiation physics and chemistry, 71(3-4), 2004 829-835

³² VAN MALSSSEN, K., VAN LANGEVELDE, A., PESCHAR, R., & SCHENK, H. Op. Cit.

³³ ALMEIDA, S., & ALLEMANN, N. Op. Cit.

³⁴ CHAPMAN, G. M., AKEHURST, E. E., & WRIGHT, W. B. Cocoa butter and confectionery fats. Studies using programmed temperature X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. Journal of the American Oil Chemists Society, 48(12), 1971 824-830

4.3 EL *FAT BLOOM* EN EL CHOCOLATE

La formación de "*fat bloom*" puede ser desagradable ya que se ve como una capa polvorienta blanca en la superficie del chocolate y este fenómeno se asocia generalmente a la conversión de la forma metaestable V en la forma más estable VI, el proceso implica la separación de la fase de la formulación de grasa de cacao en polvo mantequilla.³⁵ Además se sabe que esta transformación en manteca de cacao de forma V a VI sólo se produce a través del estado sólido³⁶ y se presenta mayor resistencia a la transición polimórfica con una temperatura de almacenamiento menor, por el contrario, un almacenamiento de chocolate a más de 23° C permite la formación de *fat bloom*.³⁷ En el *fat bloom* los cristales la manteca de cacao u otro tipo de grasas que contengan los rellenos, migran a la superficie al exponerse a temperaturas altas y se vuelven a cristalizar en la parte superior haciéndose visible. Esto sucede en el chocolate incorrectamente almacenado o por cambios bruscos de temperatura presentando en la superficie un "velo blanco" e incluso motas blancas de grasa que pueden llegar a medir hasta 1 mm de diámetro que deterioran el aspecto de los productos.^{38 39 40}

³⁵ MacMILLAN, S. D., ROBERTS, K. J., ROSSI, A., WELLS, M. A., POLGREEN, M. C., & SMITH, I. H.

³⁶ TALHAT, A. M., LISTER, V. Y., MOGGRIDGE, G. D., RASBURN, J. R., & WILSON, D. I. Development of a single droplet freezing apparatus for studying crystallisation in cocoa butter droplets. *Journal of food engineering*, 156, 2015 67-83

³⁷ CEBULA, D. J., & ZIEGLER, G. Studies of bloom formation using X-ray diffraction from chocolates after long-term storage. *Lipid/Fett*, 95(9), 1993 340-343

³⁸ ESTHER, E. Fat-bloom. Tu chocolate se vuelve blanquecino. 2012 Recuperado de <http://www.stk-online.ch/Fribourg%202014/Poster%20et%20Abstract%20Almeida.pdf>

³⁹ PESCHAR, R., POP, M. M., DE RIDDER, D. J., VAN MECHELEN, J. B., DRIESSEN, R. A., & SCHENK, H. Crystal structures of 1, 3-distearoyl-2-oleoylglycerol and cocoa butter in the β (V) phase reveal the driving force behind the occurrence of fat bloom on chocolate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(40), 2004 15450-15453

⁴⁰ KOYANO, T., HACHIYA, I., & SATO, K. Fat polymorphism and crystal seeding effects on fat bloom stability of dark chocolate. *Food structure*, 9(3), 1990 6

4.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

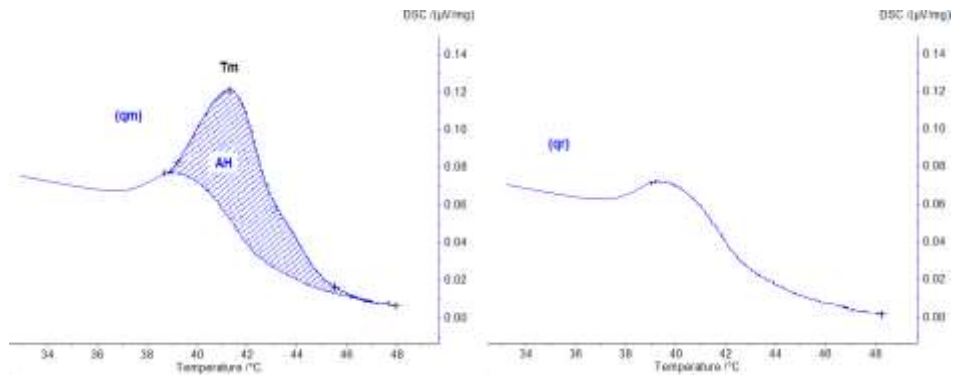
El comportamiento polimórfico y propiedades térmicas de la manteca de cacao han sido investigados por medio de la temperatura programada de rayos x y calorimetría diferencial. ⁴¹ La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), es una técnica que analiza el cambio de la Capacidad Calórica de un material (C_p) con la temperatura. ⁴² Una muestra de masa conocida es calentada o enfriada y los cambios en su capacidad calórica se siguen como cambios en el flujo de calor.

Los datos se obtienen como entradas diferenciales de calor en función de la temperatura o el tiempo. En una medición de DSC de flujo térmico se utilizan dos crisoles; uno que contiene la muestra a analizar y el otro que actúa como referencia. Los que se calientan a una velocidad lineal en un solo horno y el calor se transfiere a la muestra y a la referencia a través de un disco termoeléctrico, la cantidad de calor que se requiere para aumentar la temperatura por el mismo incremento (ΔT) de una muestra (q_m) es mayor que la cantidad de calor requerida para la referencia (q_r) por el exceso de calor absorbido por la muestra (*Figura 4*). Estos flujos de calor tanto en la referencia como en la muestra se pueden representar en una gráfica T vs C_p como se muestra en la *Figura 6*.

⁴¹ CHAPMAN, G. M., AKEHURST, E. E., & WRIGHT, W. B. Cocoa butter and confectionery fats. Studies using programmed temperature X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. Journal of the American Oil Chemists Society, 48(12), 1971 824-830

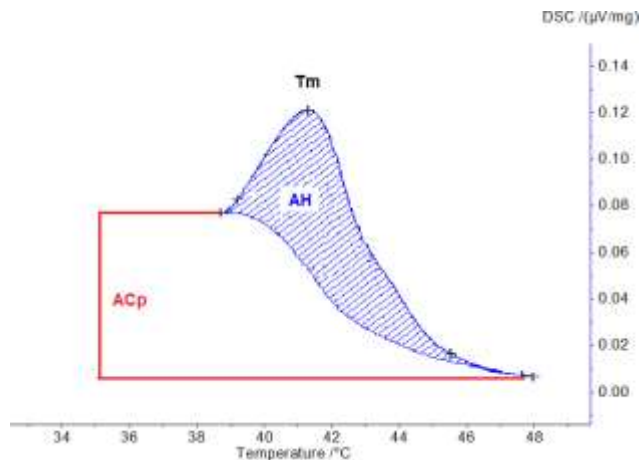
⁴² SKOOG, A. AND CROUCH, R. Principios de Análisis Instrumental. 6th ed. Cengage Learning™.2008

Figura 4. Termogramas de la referencia (qr) y una muestra (qm)



Fuente: VENEGAS, D. V. Calorimetria diferencial de barrido. 2017 Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/316860989_CALORIMETRIA_DIFERENCIAL_DE_BARRIDO

Figura 5. Termograma en el que se representa gráficamente ΔH , ΔC_p y T_m



Fuente: VENEGAS, D. V. Calorimetria diferencial de barrido. 2017 Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/316860989_CALORIMETRIA_DIFERENCIAL_DE_BARRIDO

Debido a la capacidad calorífica (C_p) de la muestra hay una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia, que se mide por termopares de área. La C_p a presión constante es una derivada de la temperatura en la función de

entalpía *Ecuación 1* y, por lo tanto, la función de entalpía se puede medir a través de la integración de la Cp. *Ecuación 2*.

$$C_p = \left(\frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_p \text{ (Ec 1)}$$

$$H(T) = \int_{T_0}^T C_p dT + H(T_0) \text{ (Ec 2)}$$

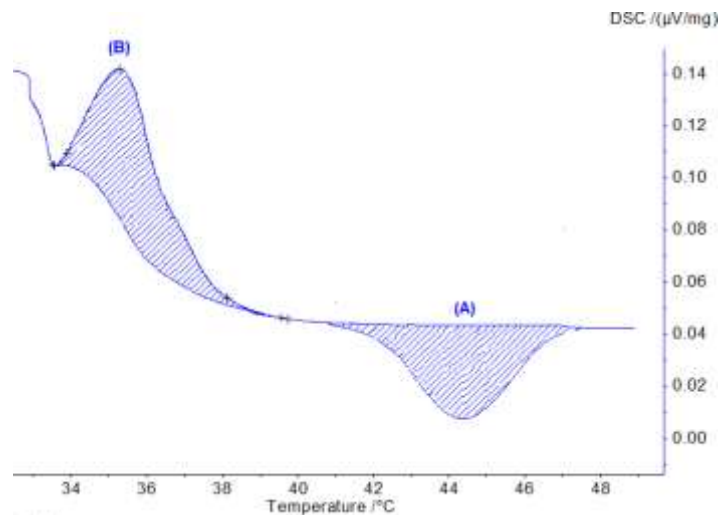
La curva de Cp contra T se cambia a Cp/T frente a T dividiendo el valor de Cp por T y trazando los resultados como una función de T. Por integración, esta curva da lugar a la entropía de transición (ΔS), que se expresa como *Ecuación 3*:

$$\Delta S = \int \frac{C_p}{T} dT \text{ (Ec 3)}$$

Por lo tanto, un termograma DSC da como resultado ΔH , ΔS y ΔC_p *Figura 5*. Después de conocer los datos anteriores, la energía libre de transición (ΔG) puede darse a cada temperatura (T) a través de la ecuación termodinámica:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ (Ec 4)}$$

Figura 6. Curvas típicas de DSC; (a) Proceso exotérmico, (b) Proceso endotérmico



Fuente: VENEGAS, D. V. Calorimetría diferencial de barrido. 2017 Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/316860989_CALORIMETRIA_DIFERENCIAL_DE_BARRIDO

En las curvas típicas que se presentan en los análisis DSC se puede encontrar que el sentido hacia dónde va la concavidad de la curva (arriba o abajo) indicará que tipo de proceso se está produciendo, este es el caso de la *Figura. 6a* donde se aprecia un proceso exotérmico de cristalización. La curva contraria indicará entonces un proceso endotérmico, y el pico indicará la temperatura de fusión *Figura. 6b.*⁴³

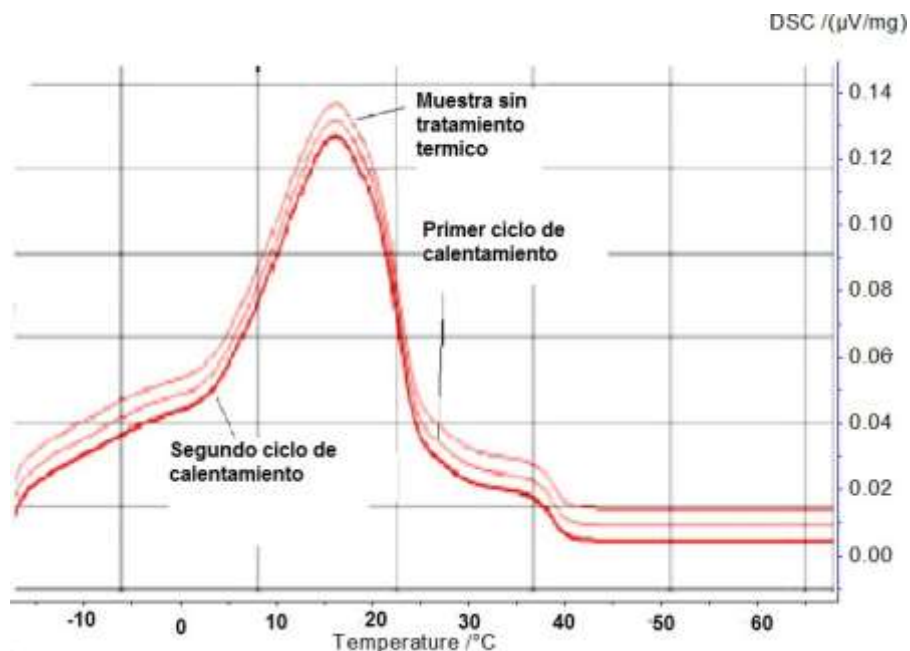
4.5 ANTECEDENTES DE ANÁLISIS (DSC) APLICADO A CHOCOLATES.

La *Figura 7* es el termograma con una rampa de calentamiento a (5°C/min) pertenece a una muestra de chocolate que primero fue medida sin algún tratamiento térmico y a continuación se midió después de haber sido sometida a

⁴³ VENEGAS, D. v. Calorimetría diferencial de barrido. 2017 Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/316860989_CALORIMETRIA_DIFERENCIAL_DE_BARRIDO

dos tratamientos térmicos sucesivos, este termograma muestra como se deteriora la fase cristalina estable en la manteca de cacao de la muestra de chocolate; pues como se aprecia en la figura el pico endotérmico se hace cada vez más pequeño, en el estado inicial sin tratamiento térmico es el más grande y alto pero los otros dos picos se hacen de menor altura y tamaño con cada tratamiento. ⁴⁴

Figura 7. Comparación datos DSC de una muestra de chocolate después de ciclos repetidos de temperatura (historias térmicas).



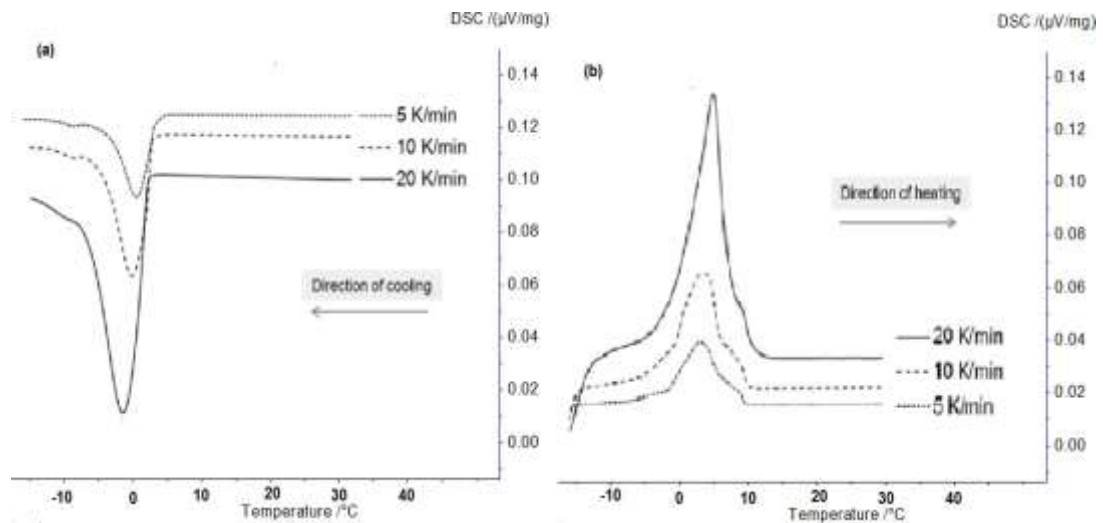
Fuente: PERKINELMER INSTRUMENTS. Characterization of Chocolate Using Power Compensated DSC. 2000 Recuperado de <https://thermalsupport.com/wp-content/uploads/2018/05/PETech-43.pdf>

En otro estudio, se analizó manteca de cacao proveniente de costa de marfil, la muestra se calentó inicialmente a 70 °C para eliminar cualquier residual de núcleos de la forma V y VI, luego fue enfriada a -20 °C utilizando tres velocidades que fueron 5, 10 y 20 K/min *Figura 8(a)*. Las muestras enfriadas a cada una de las tres velocidades fueron posteriormente medidas con DSC en donde se identificó

⁴⁴ PERKINELMER INSTRUMENTS. Op. Cit.

un gran pico endotérmico en cada caso correspondiente a la forma cristalina II, cuando se enfrió a 5 K/min el este pico tenía una temperatura media de fusión a 2.6 °C que se identifica como el punto más alto en la curva, en la muestra de 5 K/min la temperatura media fue a 4.0°C y para el enfriamiento a 20 K/min fue a 5.1°C, también se aprecia que entre mayor sea la velocidad de enfriamiento el pico es más y grande por ende presentara una entalpia de fusión mayor *Figura 8(b)*.⁴⁵

Figura 8. Termogramas de DSC de manteca de cacao de Costa de Marfil (a) enfria de 70 °C a -20 °C y (b) calefacción de -20 °C a 70 °C después de 1 min a 20 °C.



Fuente: TALHAT, A. M., LISTER, V. Y., MOGGRIDGE, G. D., RASBURN, J. R., & WILSON, D. I. Development of a single droplet freezing apparatus for studying crystallisation in cocoa butter droplets. *Journal of food engineering*, 156, 2015 67-83

Se han estudiado diferentes tipos de muestras utilizando DSC. El chocolate cremoso mostró picos endotérmicos en torno a 10 °C y 28 °C. La fusión comenzó a una temperatura más baja que los otros tipos de chocolate. Esto significa que la

⁴⁵ TALHAT, A. M., LISTER, V. Y., MOGGRIDGE, G. D., RASBURN, J. R., & WILSON, D. I. Op. Cit.

mayoría de la grasa se funde a temperatura ambiente (alrededor de 25 °C) y explica la textura distintiva suave de chocolate cremoso. Por otro lado, el chocolate con leche y el chocolate de alto contenido de cacao tenían temperaturas de pico de fusión de alrededor de 33 °C y 34 °C, respectivamente. Esto significa que la mayoría de la grasa se derrite por encima de la temperatura ambiente. Estos tipos de chocolate son duros cuando se colocan en la boca y luego se derriten gradualmente *Figura 9*.

La *Figura 10* muestra la curva DSC para el chocolate cremoso y la curva integral para la fusión. Se obtuvo una curva integral de 2 etapas correspondiente a los picos de fusión. La integral de fusión se considera equivalente al contenido de grasa sólida, de manera que la proporción de grasa fundida a cualquier temperatura puede obtenerse a partir de la curva integral de fusión.⁴⁶

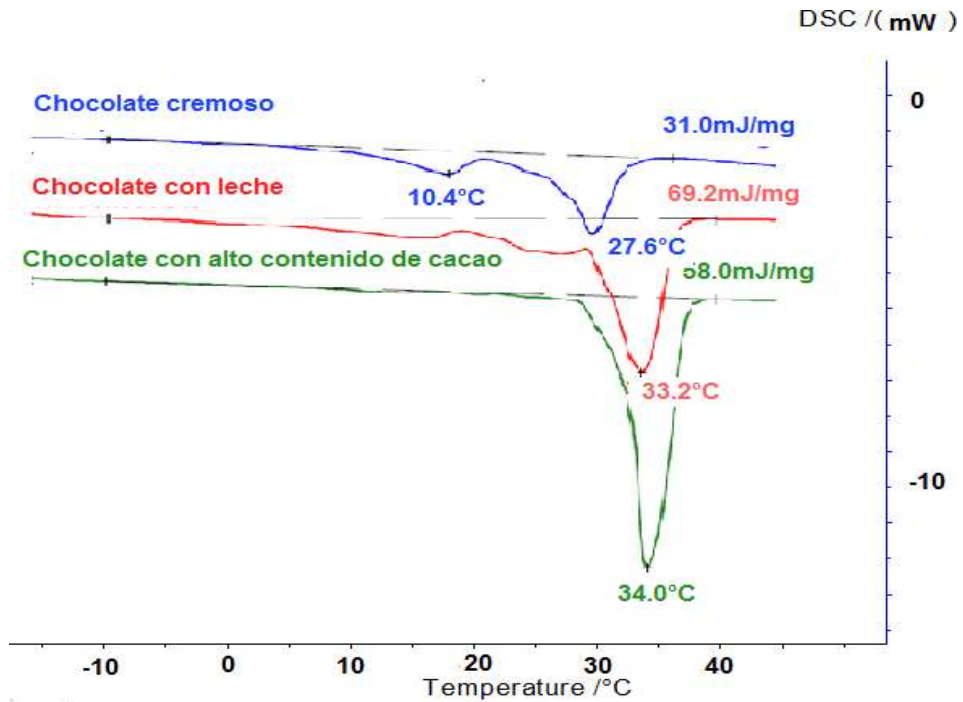
Además, se reportan estudios en los que se analizan diferentes técnicas de cristalización de chocolate, una de ellas produce un chocolate de apariencia terciopelo. La *Figura 11* muestra las curvas de calentamiento DSC de chocolate normal y chocolate de terciopelo obtenidas cuando las muestras se calentaron de 5 a 50°C a una velocidad de 2°C/min. El pico de fusión del chocolate de terciopelo se produjo a una temperatura significativamente inferior a la del chocolate normal. El inicio, la cima del pico y las temperaturas finales del pico DSC de chocolate normal fueron de 27.9 ± 0.4 °C, $34,1 \pm 0.3$ °C y 34.5 ± 0.4 °C, respectivamente, mientras que el pico de fusión de DSC de terciopelo exhibía T inicio $t = 26.8 \pm 0.4$ °C, temperatura de pico medio = 32.1 ± 0.3 °C, y T final = 32.7 ± 0.6 °C.⁴⁷ En la *Figura 12* se analizan diferentes rampas de temperatura donde al disminuir la velocidad de la rampa aumenta la resolución del termograma.⁴⁸

⁴⁶ HITACHI HIGH-TECH SCIENCE CORPORATION. Op. Cit.

⁴⁷ BAYÉS-GARCÍA, L., CALVET, T., CUEVAS-DIARTE, M. A., ROVIRA, E., UENO, S., & SATO, K. New Textures of Chocolate Are Formed by Polymorphic Crystallization and Template Effects: Velvet Chocolate. 15(8), 4045-4054., s.l.: Crystal Growth & Design, 2015

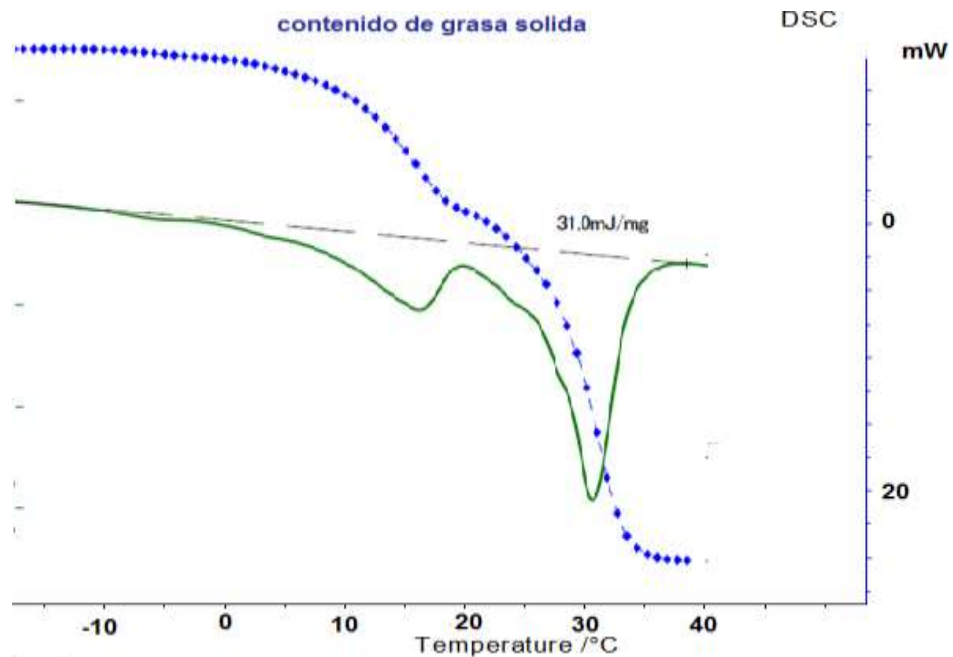
⁴⁸ SMITH, M. J. Supporting information Using Differential Scanning Calorimetry To Explore the Phase Behavior of Chocolate. Journal of Chemical Education, 93(5), 2016 898-902

Figura 9. Termogramas de DSC de chocolate (verde): alto contenido de cacao (rojo): chocolate con leche y (morado): chocolate cremoso a 10°C/min



Fente: HITACHI HIGH-TECH SCIENCE CORPORATION. Estimating the Solid Fat Content of Chocolate and Butter Products Using DSC to investigate of the taste of edible fats. 2008, agosto Recuperado de https://www.hitachi-hightech.com/file/global/pdf/products/science/appli/ana/thermal/application_TA_085e.pdf Characterization of Chocolate Using Power. Sichina, Phil Robinson and Bill. Norwalk, CT 06859-0010 USA: PerkinElmer Instruments, 2000, Vol. Thermal Analysis

Figura 10. Curva DSC y la integral de la curva de fusión para chocolate cremoso.



Fente: HITACHI HIGH-TECH SCIENCE CORPORATION. Estimating the Solid Fat Content of Chocolate and Butter Products Using DSC to investigate of the taste of edible fats. 2008, agosto Recuperado de https://www.hitachi-hightech.com/file/global/pdf/products/science/appli/ana/thermal/application_TA_085e.pdf Characterization of Chocolate Using Power. Sichina, Phil Robinson and Bill. Norwalk, CT 06859-0010 USA: PerkinElmer Instruments, 2000, Vol. Thermal Analysis

Figura 11. Curva DSC chocolate con textura terciopelo (velvet) y chocolate normal (chocolate).

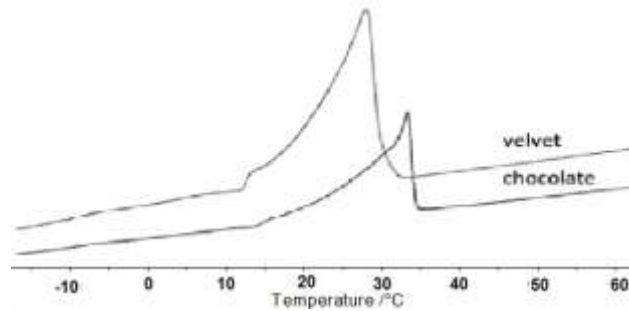
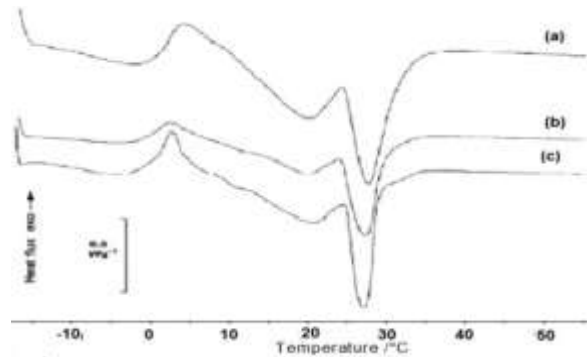


Figura 12. Influencia de frecuencia de barrido en la resolución del termograma. (a) 10 ° c min-1, b) 5 ° c min-1 y c) 2 ° c min-1).



Fuente: SMITH, M. J. Supporting information Using Differential Scanning Calorimetry To Explore the Phase Behavior of Chocolate. Journal of Chemical Education, 93(5), 2016 898-902

5. MÉTODO

5.1 MATERIALES Y EQUIPOS

Patrones de calibración		
Reactivos	Pureza	Fabricante
Indio metálico (In)	99,99%	NETZSCH
Estaño metálico (Sn)	99,99%	NETZSCH
Zinc metálico (Zn)	99,99%	NETZSCH
Bismuto metálico (Bi)	99,99%	NETZSCH
Galio metálico (Ga)	99,99%	NETZSCH
Materiales		
Crisoles aluminio 99% con tapa 85µL		
Termómetro IR GM320-EN-01		
Pinzas y espátulas		
Guantes de nitrilo		
Equipo		
STA 449 F5 Jupiter NETZSCH		

5.2 PREPARACIÓN DE MUESTRA

Se retira la tapa del crisol utilizando guantes en todo momento, el crisol se coloca boca abajo sobre la superficie de chocolate o manteca de cacao que esta acostada horizontalmente en una superficie plana y se presiona el crisol contra la muestra para que se hunda en la misma y se llene de forma uniforme, finalmente se retiran los extensos de muestra en la parte externa del crisol limpiándolo con papel absorbente y alcohol isopropílico; el crisol se llena con una masa entre 50-100 mg y se coloca la tapa presionando suavemente. Esta técnica permite una óptima transferencia de calor entre la muestra y el crisol.

5.3 CALIBRACIONES DE LA TÉCNICA

Fue necesario la medición de sustancias patrón para la calibración del instrumento, estos fueron; Indio, Estaño, Zinc, Bismuto y Galio. Cada uno fue fundido al calentarse a una rata de 2°C/min en tres ocasiones dentro de la misma corrida térmica programada con su respectiva línea base, con el objetivo de utilizar los datos para programar los archivos de calibración para sensibilidad de ΔH y temperatura en los programas Sensitivity Calibration y Temperatura Calibration de NETZSCH con el fin obtener termogramas calibrados con datos térmicos en las unidades (J/g).⁴⁹

5.4 PARÁMETROS DE MEDICIÓN.

Fue elegida una rampa de calentamiento de 2°C/min, programada entre las temperaturas de 22°C a 60°C con un flujo de gas de purga y protección de 40/60 cc/min, además de la creación de una línea base para con la misma programación.

5.5 CICLO DE MEDICIONES 1

Inicialmente se identifican y caracterizan los polimorfos III IV y V en dos muestras de manteca de cacao; una comercial de código 19 en la *Tabla 4* que se encuentra atemperada y la otra extraída con fluido súper critico en los laboratorio GIFTEX sin tratamiento térmico (código 20), además en trece muestras de chocolate comercial con diferentes formulaciones que se conservaron para identificar el estado en que se encontraban cristalizados los chocolates con el atemperado producido por el fabricante y dos muestras de chocolates producidas en el grupo de investigación en fisicoquímica teórica y experimental GIFTEX-UIS atemperados de forma

⁴⁹ INTERNATIONAL STANDARD ISO 11357 -1. (2019, 15 septiembre). Differential scanning calorimetry (DSC). Recuperado de <http://td.chem.msu.ru/uploads/files/courses/special/specpracta/lit/ISO%2011357-1-2016.pdf>

artesanal (código 17 y 18) (*Tabla 4*) ; Se realiza la medición y cálculo de ΔH , Temperatura de fusión y ΔC_p para todas muestras con el método DSC estandarizado anteriormente (*Tabla 5, 6 y 7*).

5.6 CICLO DE MEDICIONES 2

Posteriormente una selección de las muestras comerciales (código 1, 3, 4, 5 y 13) y la muestra de código 17 producida en GIFTEX se fundieron a 45° C y se tomaron termogramas antes de que aflorara las grasas. Así como a las muestras de manteca de cacao código 17 que fueron fundidas y solidificadas mediante reposo a temperatura ambiente y la otra con un enfriado rápido pues fue introducida en un congelador a -18 ° C durante media hora (*Tabla 11*) Se identifican en los termogramas los polimorfos III, IV, V y las transiciones vítreas; los datos térmicos y cálculos se presentan en las (*Tabla 8, 9, 10 y 11*).

5.7 CICLO DE MEDICIONES 3

Finalmente, a diferentes muestras que presentaron *fat bloom* después de varios días de reposo a temperatura ambiente (*Tabla 12*) se les analiza la cristalización con la técnica DSC y se identifican los polimorfos III IV y transición vítrea; los datos y cálculos se presentan en las (*Tablas 13, 14, 15 y 16*).

6. RESULTADOS

Para que sea posible el análisis de los termogramas es necesario poder relacionarlos de forma organizada con toda la información disponible de cada muestra, por esta razón se diseñaron las *Tablas A y B* que organizan la información general de las muestras entregada por los fabricantes con el fin de relacionar esta información con los termogramas.

Los datos térmicos que se pueden obtener de un termograma son; el cambio en entalpia de fusión ΔH , temperatura inicial de fusión T_i , temperatura final T_f ⁵⁰ y el cambio en la capacidad calórica ΔC_p . Se entiende que la capacidad calórica para un sistema que sufre una transformación presión constante es:

Es posible calcular el cambio de entropía entre el estado sólido cristalino y líquido de las muestras utilizando la capacidad calorífica junto con las temperaturas inicial y final de fusión; introducidas en la solución de la *Ecuación 3*:

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT = C_p * \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) \text{ (Ec 5)}$$

Calculada ΔS para la transformación isobárica, se utiliza este valor para construir la ecuación de la tercera ley de la termodinámica en donde calculamos el cambio en la energía libre de Gibbs del chocolate entre el estado sólido cristalino y líquido. (*Ecuación 5*)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ (Ec 4)}$$

⁵⁰ FÜGLEIN, E. Dr., & NETZSCH. The Chocolate Side of Thermal Analysis Relationship between Cocoa Content and Melting Enthalpy. Recuperado de <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/landing-pages/nl-3-article-chocolate/>

La información de la masa utilizada en cada medición, la fecha en se tomaron los termogramas y el estado general en que se encuentra cada muestra se registra en las *Tablas 4, 8 y 11*, cada una de las tres tablas se listan los termogramas que se pueden verificar en el ANEXO 1 y pertenecen a tres ciclos experimentales que se realizaron durante el proyecto. *La Tabla 4* pertenece a un conjunto de muestras que se conservaron a temperatura ambiente desde que fueron adquiridas en el punto de distribución con el fin de conservar el atemperado del fabricante, la *Tabla 8* contiene muestras que fueron fundidas y no presentaban *fat Bloom* junto a dos muestras de manteca de cacao que fueron sometidas a un tratamiento térmico, y la *Tabla 13* contiene muestra fundidas a las que se dejó en reposo a temperatura ambiente hasta que desarrollaron el fenómeno conocido como *fat Bloom*.

Tabla 4. Información de primer ciclo de mediciones con técnica DSC desarrollada con muestras seleccionadas y conservadas en su estado inicial.

Código	Nombre	Fecha de medición	Masa (mg)	Características e Historia térmica
1	B0001-1	28/05/2019	99,3470	Estado inicial entregado por distribuidor comercial (Suponemos atemperado).
2	B0002-2	28/05/2019	84,1461	
3	B0003-2	28/05/2019	101,4425	
5	B0005-1	28/05/2019	58,6017	
6	B0006-1	28/05/2019	92,2155	
7	B0007-1	28/05/2019	101,9052	
9	B0009I-2	14/06/2019	89,5789	
10	B0010I-3	21/06/2019	78,703	
11	B0011I-2	21/06/2019	81,9115	
12	B0012I	19/06/2019	91,9645	
13	B0013I-2	21/06/2019	73,3215	
14	B0014	21/06/2019	74,1575	
16	B0016	16/06/2019	88,459	
17	G0001-2	28/05/2019	91,969	
18	G0002I-1	13/06/2019	106,2519	
19	MC0001I	05/06/2019	98,4271	Estado inicial entregado por distribuidor
20	MC0002I	13/06/2019	71,7915	Extraída sin tratamiento

Tabla 5. Datos térmicos obtenidos en termogramas de las muestras del primer ciclo de mediciones en las que se identifica la presencia de la fase polimórfica III.

Nombre	Identificación Polimorfo III	T inicial (°C)	T final (°C)	T media (°C)	Área del pico (J/g)	Cp (J/g*K)	ΔS (J/g*K)	ΔGi (J/g)	ΔGm (J/g)	ΔGf (J/g)
B0003-2	Si	27	29,8	29,1	1,88	0,67	0,00623	0,0087	-0,00438	-0,00874
MC0002I	Si	26,8	30,3	29,5	4,255	1,22	0,01410	0,0246	-0,01345	-0,02473

Tabla 6. Datos térmicos obtenidos en termogramas de las muestras del primer ciclo de mediciones en las que se identifica la presencia de la fase polimórfica III y IV como una mezcla o en el caso de que se aprecie una separación de los mismos la tabla presenta los datos del polimorfo IV de forma individual.

Nombre	Separación Polimorfos III y IV	Identificación polimorfo IV	T inicial (°C)	T final (°C)	T media (°C)	Área del pico (J/g)	Cp (J/g*K)	ΔS (J/g*K)	ΔGi (J/g)	ΔGm (J/g)	ΔGf (J/g)	ΔCp (J*g/K)
B0001-1	No	Si	27,2	32,5	31,2	9,288	1,75	0,03065	0,08100	-0,04162	-0,08147	1,123
B0002-2	No	No	25,5	32,4	28,9	9,343	1,35	0,03093	0,10630	0,00114	-0,10711	-
B0003-2	Si	Si	29,8	32,4	30,9	6,523	2,51	0,02144	0,02783	0,00425	-0,02791	0,746
B0005-1	No	Si	26,5	32,4	30,3	10,750	1,82	0,03553	0,10446	-0,03054	-0,10514	0,767
B0006-1	No	Si	26,2	32,6	29,7	9,107	1,42	0,03010	0,09599	-0,00937	-0,09667	0,099
B0007-1	No	Si	27,5	31,8	30,5	5,375	1,25	0,01775	0,03807	-0,01518	-0,03826	1,103
B0009I-2	No	Si	25,0	32,1	27,8	8,770	1,24	0,02907	0,10279	0,02140	-0,10360	-
B0010I-3	No	Si	25,5	31,3	37,7	5,930	1,02	0,01967	0,05685	-0,18307	-0,05721	0,046
B0011I-2	No	Si	24,5	30,3	27,1	6,511	1,12	0,02166	0,06262	0,00630	-0,06303	0,193
B0012I	No	Si	26,6	31,4	28,7	4,473	0,93	0,01480	0,03544	0,00435	-0,03562	-
B0013I-2	No	Si	25,5	31,4	28,1	7,512	1,27	0,02491	0,07324	0,00848	-0,07372	0,212
B0014	No	Si	27,1	32,5	30,3	7,763	1,44	0,02563	0,06898	-0,01302	-0,06939	0,494

Nombre	Separación Polimorfos III y IV	Identificación polimorfo IV	T inicial (°C)	T final (°C)	T media (°C)	Área del pico (J/g)	Cp (J/g*K)	ΔS (J/g*K)	ΔGi (J/g)	ΔGm (J/g)	ΔGf (J/g)	ΔCp (J*g/K)
B0016	No	Si	25,0	30,1	26,9	6,366	1,25	0,02117	0,05383	0,01360	-0,05413	0,585
G0001-2	No	Si	26,6	32,0	29,7	8,264	1,53	0,02732	0,07356	-0,01115	-0,07400	0,763
G0002I-1	No	Si	25,8	30,7	29,1	7,603	1,55	0,02523	0,06189	-0,02186	-0,06223	1,367
MC0001I	No	Si	26,1	31,0	30	7,623	1,57	0,02527	0,06136	-0,03642	-0,06169	2,478
MC0002I	Si	Si	30,3	32,2	31,2	8,836	4,65	0,02903	0,02755	0,00142	-0,02760	-

Tabla 7. Datos térmicos obtenidos en termogramas de las muestras del primer ciclo de mediciones en las que se identifica la presencia de la fase polimórfica V.

Nombre	T inicial (°C)	T final (°C)	T media (°C)	Área del pico (J/g)	Cp (J/g*K)	ΔS (J/g* K)	ΔGi (J/g)	ΔGm (J/g)	ΔGf (J/g)	ΔCp} (J*g/K)
B0001-1	32,5	43,6	37,5	17,49	1,58	0,05621	0,31010	0,02906	-0,31381	1,505
B0002-2	32,4	44,6	38,1	23,39	1,92	0,07506	0,45489	0,02704	-0,46086	1,079
B0003-2	32,6	45,3	37,7	18,87	1,49	0,06047	0,38138	0,07298	-0,38659	0,595
B0005-1	31,8	45,4	38,5	28,18	2,07	0,09041	0,61030	0,00457	-0,61924	1,460
B0006-1	32,6	47,5	38,9	33,61	2,26	0,10733	0,79328	0,11709	-0,80596	1,132
B0007-1	31,8	45,4	38,4	28,18	2,07	0,09041	0,61030	0,01361	-0,61924	1,537
B0009I-2	32,1	45,2	37,7	27,98	2,14	0,08975	0,58375	0,08115	-0,59198	0,803
B0010I-3	31,3	45,5	37,7	30,83	2,17	0,09897	0,69738	0,06394	-0,70805	1,170
B0011I-2	30,3	47,4	38,2	42,21	2,47	0,13532	1,14644	0,07739	-1,16758	1,484
B0012I	31,4	47,7	39	46,61	2,86	0,14909	1,20453	0,07144	-1,22564	1,616
B0013I-2	31,4	44,7	37,5	32,83	2,47	0,10551	0,69665	0,05303	-0,70665	1,285
B0014	32,5	42,6	37,2	19,57	1,94	0,06299	0,31639	0,02032	-0,31983	1,133
B0016	30,1	48,2	40	54,24	3,00	0,17373	1,55705	-0,16286	-1,58743	1,786

Nombre	T inicial (°C)	T final (°C)	T media (°C)	Área del pico (J/g)	Cp (J/g*K)	ΔS (J/g* K)	ΔG_i (J/g)	ΔG_m (J/g)	ΔG_f (J/g)	ΔC_p (J*g/K)
G0001-2	32,0	48,4	40,3	41,66	2,54	0,13298	1,08093	-0,02281	-1,09996	1,789
G0002I-1	30,7	49,0	39,5	40,5	2,21	0,12943	1,17274	0,03376	-1,19583	1,789
MC0001I	31,0	54,0	42,6	93,47	4,06	0,29625	3,36549	-0,07101	-3,44827	1,691
MC0002I	32,2	45,7	38,7	48,02	3,56	0,15388	1,03123	0,03098	-1,04621	0,558

En las muestras del segundo ciclo de mediciones (Tabla 8) se identifican de cada termograma las estructuras polimórficas III, IV , V y la presencia de una transición vítrea que se registran en las (Tablas 9, 10 , 11 y 12) respectivamente, a cada polimorfo se le calcula la capacidad calorífica a presión constante (Ecuación 1), el cambio de entropía (Ecuación 5), y el cambio de energía libre de Gibbs al inicio, final y en el punto medio de la fusión (Ecuación 4), también se registran la entalpía de fusión y el cambio de capacidad calorífica entre el inicio y el final de la transformación.

Tabla 8. Información de segundo ciclo de mediciones con técnica DSC desarrollada con muestras que fueron sometidas a un tratamiento térmico y no presentaban Fat bloom.

Código	Nombre	Fecha de medición	Masa (mg)	Características e Historia térmica
1	B0001F-1	05/06/2019	104,2765	Fundido y solidificado 1 noche a temperatura ambiente. (No hay presencia de Fat bloom)
3	B0003F-1	06/06/2019	98,188	Fundido y solidificado 1 día a temperatura ambiente. (No hay presencia de Fat bloom).
4	B0004F-1	05/06/2019	72,2615	Fundido y solidificado 1 noche a temperatura ambiente (No hay presencia de Fat bloom).
5	B0005F-1	05/06/2019	84,5545	
13	B0013F-1	05/06/2019	107,0419	
17	G0001F-1	05/06/2019	109,529	Fundido y solidificado 1 noche a temperatura ambiente (No hay presencia de Fat bloom).
19	MC001FC-1	13/06/2019	77,6732	Fundido y solidificado mediante un enfriado rápido en un congelador a menos 18 °C durante 30 min.
19	MC001FB-2	13/06/2019	75,9975	Fundido y solidificado con reposo a temperatura ambiente.

Tabla 9. Datos térmicos obtenidos en termogramas de las muestras del segundo ciclo de mediciones en las que se identifica la presencia de la fase polimórfica III.

Nombre	Separación polimorfo III y IV	T inicial (°C)	T final (°C)	T media (°C)	Área del pico (J/g)	Cp (J/g*K)	ΔS (J/g*K)	ΔGi (J/g)	ΔGm (J/g)	ΔGf (J/g)
B0003F-1	No	25,85	31,2	27,8	5,098	0,95	0,01690	0,04507	0,01212	-0,04534
B0004F-1	No	26,6	32	27,8	7,214	1,34	0,02385	0,06421	0,03559	-0,06459
G0001F	Si	26	29,3	28,5	3,646	1,10	0,01212	0,019963	-0,010339	-0,020036
MC001FC-1	Si	25,9	30	28,9	4,877	1,19	0,01620	0,03313	-0,01546	-0,03328

Tabla 10. Datos térmicos obtenidos en termogramas de las muestras del segundo ciclo de mediciones en las que se identifica la presencia de la fase polimórfica III y IV como una mezcla o en el caso de que se aprecie una separación la tabla presenta los datos del polimorfo IV de forma individual.

Nombre	Identificación mezcla polimorfo III y IV	T inicial (°C)	T final (°C)	T media (°C)	Área del pico (J/g)	Cp (J/g*K)	ΔS (J/g*K)	ΔGi (J/g)	ΔGm (J/g)	ΔGf (J/g)	ΔCp (J*g/K)
B0001F-1	Si	25,73	32,50	28,4	8,45	1,25	0,02796	0,09428	0,01964	-0,09499	-
B0005F-1	Si	25,62	32,32	28,5	9,164	1,37	0,03033	0,10124	0,01388	-0,10199	-
B0013F-1	Si	25,60	32,20	28,3	7,941	1,20	0,02629	0,08645	0,01546	-0,08708	-
G0001F-1	No	29,3	32,4	30,4	14,63	4,72	0,04813	0,07446	0,02152	-0,07472	-
MC001FC-1	Si	30,00	31,80	30,4	3,831	2,13	0,01260	0,01133	0,00629	-0,01135	-
MC001FB-2	Si	25,84	31,12	29,3	8,288	1,57	0,02748	0,07233	-0,02274	-0,07275	1,232

Tabla 11. Datos térmicos obtenidos en termogramas de las muestras del segundo ciclo de las mediciones en las que se identifica la presencia de la fase polimórfica V.

Nombre	T inicial (°C)	T final (°C)	T media (°C)	Área del pico (J/g)	Cp (J/g*K)	ΔS (J/g*K)	ΔG_i (J/g)	ΔG_m (J/g)	ΔG_f (J/g)	ΔC_p (J*g/K)
G0001F	32,4	41,9	36,9	18,82	1,98	0,06066	0,28664	0,01369	-0,28958	0,567
MC001FC-1	31,8	50,6	41,8	82,32	4,38	0,26195	2,43780	-0,18172	-2,48690	1,232
MC001FB-2	31,2	52,5	41,4	92,88	4,36	0,29497	3,10601	0,09732	-3,17684	0,952

Tabla 12. Datos térmicos obtenidos en termogramas de las muestras del segundo ciclo de mediciones en las que se identifica la presencia de una transición vítrea.

Nombre	T inicial (°C)	T final (°C)	T media (°C)	T media (°K)	Inflexión (* C)	ΔC_p (J* g/K)
B0001F-1	35,2	42,2	38,7	311,85	36	0,198
B0003F-1	31,2	38,9	36,2	309,35	33,3	0,691
B0004F-1	34,5	40,1	37,3	310,45	35,5	0,295
B0005F-1	34,8	33,9	36,7	309,85	33,4	0,689
B0013F-1	34,2	40,1	37,2	310,35	34,9	0,551

Las muestras del tercer ciclo de mediciones (*Tabla 13*) se identifican de cada termograma las estructuras polimórficas III, IV , V y la presencia de una transición vítrea que se registran en las (*Tablas 14, 15, 16 y 17*) respectivamente, a cada polimorfo se le calcula la capacidad calorífica a presión constante (*Ecuación 1*), el cambio

de entropía (*Ecuación 5*), y el cambio de energía libre de Gibbs al inicio, final y en el punto medio de la fusión (*Ecuación 4*), también se registran la entalpía de fusión y el cambio de capacidad calorífica.

Tabla 13. Información de tercer ciclo de mediciones con técnica DSC desarrollada con muestras que fueron sometidas a un tratamiento térmico que presentaban fat Bloom.

Código	Nombre	Fecha de medición	Masa (mg)	Características e Historia térmica
2	B0002F	14/06/2019	84,9177	Fundido y solidificado con 9 días de reposo temperatura ambiente (Presencia de <i>fat bloom</i>).
3	B0003FB	14/06/2019	95,389	
6	B0006PVI	17/06/2019	92,831	Masa chocolate mezcla de Fat bloom y pequeños cuerpos esféricos color café oscuro.
9	B0009FB	15/06/2019	101,8875	Fundido y con 9 días de reposo temperatura ambiente selección parte color café oscura (Hay presencia de <i>fat bloom</i>).
11	B0011F	14/06/2019	82,3135	
13	B0013FB	13/06/2019	59,5195	Fundido y solidificado con 8 días de reposo temperatura ambiente (Presencia de <i>fat bloom</i>).
17	G0001F	14/06/2019	50,876	Fundido y con 9 días de reposo temperatura ambiente selección parte color café oscura (Hay presencia de <i>fat bloom</i>).

Tabla 14. Datos térmicos obtenidos en termogramas de las muestras del tercer ciclo de mediciones en las que se identifica la presencia de la fase polimórfica III.

Nombre	Separación polimorfo III y IV	T inicial (°C)	T final (°C)	T media (°C)	Área del pico (J/g)	Cp (J/g*°K)	ΔS (J/g*°K)	ΔGi (J/g)	ΔGm (J/g)	ΔGf (J/g)
B0003F-1	No	25,85	31,2	27,8	5,098	0,95	0,01690	0,04507	0,01212	-0,04534
B0004F-1	No	26,6	32	27,8	7,214	1,34	0,02385	0,06421	0,03559	-0,06459
MC001FC-1	Si	25,9	30	28,9	4,877	1,19	0,01620	0,03313	-0,01546	-0,03328

Tabla 15. Datos térmicos obtenidos en termogramas de las muestras del tercer ciclo de mediciones en las que se identifica la presencia de la fase polimórfica III y IV como una mezcla o en el caso de que se aprecie una separación de los mismos la tabla presenta los datos del polimorfo IV de forma individual.

Nombre	Identificación mezcla polimorfo III y IV	T inicial (°C)	T final (°C)	T media (°C)	Área del pico (J/g)	Cp (J/g*°K)	ΔS (J/g*°K)	ΔGi (J/g)	ΔGm (J/g)	ΔGf (J/g)
B0001F-1	Si	25,73	32,50	28,4	8,45	1,25	0,02796	0,09428	0,01964	-0,09499
B0005F-1	Si	25,62	32,32	28,5	9,164	1,37	0,03033	0,10124	0,01388	-0,10199
B0006PVI	Si	25,22	30,39	28,3	5,783	1,12	0,01922	0,04953	-0,00965	-0,04981
B0013F-1	Si	25,60	32,20	28,3	7,941	1,20	0,02629	0,08645	0,01546	-0,08708
G0001F-1	Si	26,50	32,32	30,6	8,84	1,52	0,02922	0,08475	-0,03504	-0,08530
MC001FC-1	No	30,00	31,80	30,4	3,831	2,13	0,01260	0,01133	0,00629	-0,01135
MC001FB-2	Si	25,84	31,12	29,3	8,288	1,57	0,02748	0,07233	-0,02274	-0,07275

Tabla 16. Datos térmicos obtenidos en termogramas de las muestras del tercer ciclo de mediciones en las que se identifica la presencia de la fase polimórfica VI.

Nombre	T inicial (°C)	T final (°C)	T media (°C)	Área del pico (J/g)	Cp (J/g*K)	ΔS (J/g*K)	ΔG_i (J/g)	ΔG_m (J/g)	ΔG_f (J/g)	ΔC_p (J*g/K)
B0002F	32,3	42,7	36,8	17,53	1,69	0,05644	0,29182	0,03786	-0,29510	1,079
B0003FB	30,4	44,2	38	31,45	2,28	0,10132	0,69393	-0,07610	-0,70429	1,904
B0006PVI	30,8	47,3	39,8	41,35	2,51	0,13248	1,083314	-0,108987	-1,102572	1,924
B0011F	32,4	43,5	37,1	18,47	1,66	0,05938	0,327578	0,04851	-0,33149	0,605
B0013FB	32,4	43,0	36,2	19,91	1,88	0,06406	0,337569	0,09415	-0,34142	0,65
G0001F	32,4	41,9	36,9	18,82	1,98	0,06066	0,286644	0,01369	-0,28958	2,156

Tabla 17. Datos térmicos obtenidos en termogramas de las muestras del tercer ciclo de mediciones en las que se identifica la presencia de una transición vítrea.

Nombre	T inicial (°C)	T final (°C)	T media (°C)	Inflexión (°C)	ΔC_p (J*g/K)
B0009FB	29,4	38,5	34	34,4	1,4

7. ANÁLISIS DE RESULTADOS

La información útil que se obtiene directamente de los termogramas aparte de las temperaturas inicial, final y el punto medio de la fusión de la manteca de cacao cristalizada en el chocolate, es la entalpía de fusión que es hallada calculando el área bajo la curva DSC (*Figura 5*) y que indica la energía necesaria para vencer las fuerzas intermoleculares que mantienen los triacilgliceroles en estado sólido cristalino dentro de la matriz de chocolate, es entonces cuando una estructura polimórfica en el chocolate sufre una transformación del estado sólido cristalino al líquido. Esta energía es absorbida por el sistema lo que se comprueba en todos los termogramas medidos por que presentan una curva convexa o montaña característica de una transformación endotérmica. (Anexo 1)

La capacidad calórica calculada a presión constante C_p se puede analizar observando la ecuación:

$$p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q}{T_f - T_i} = \frac{dq}{dT}$$

Entonces si una muestra de chocolate tiene una mayor capacidad calorífica necesitara más calor para que la temperatura aumente y pueda producirse la fusión, esta información es muy útil a la hora de atemperar el chocolate pues es necesario aumentar y variar su temperatura de manera muy controlada durante el proceso. El termograma también nos permite calcular como cambia C_p (ΔC_p) del chocolate entre el estado sólido cristalino y líquido.

Desde el punto de vista molecular la entropía es interpretada como desorden, se sabe que un sólido cristalino presenta un ordenamiento molecular característico en su celda unidad y que en estado líquido las moléculas se mueven con cierta

energía cinética de forma desordenada en todas las direcciones permitiéndoles fluir; podemos asumir entonces que al calcular la variación de la entropía ΔS en el proceso de fusión de una estructura cristalina en muestras de chocolate sabemos que tan organizado es su ordenamiento cristalino o que tan perfecto era el cristal antes de fundirse. En la *Figura 13* se aprecia una evidente relación lineal entre el contenido de cacao de un chocolate atemperado y ΔS del polimorfo V al fundirse haciendo de esta relación una variable que se debe tener en cuenta a la hora de evaluar la calidad del atemperado en una muestra de chocolate; en chocolates del mismo contenido de cacao ΔS aumenta con el contenido de grasa total de la muestra. (*Tabla 18*)

Figura 13. Relación entre cambio de entropía para el polimorfo V Vs contenido de cacao.

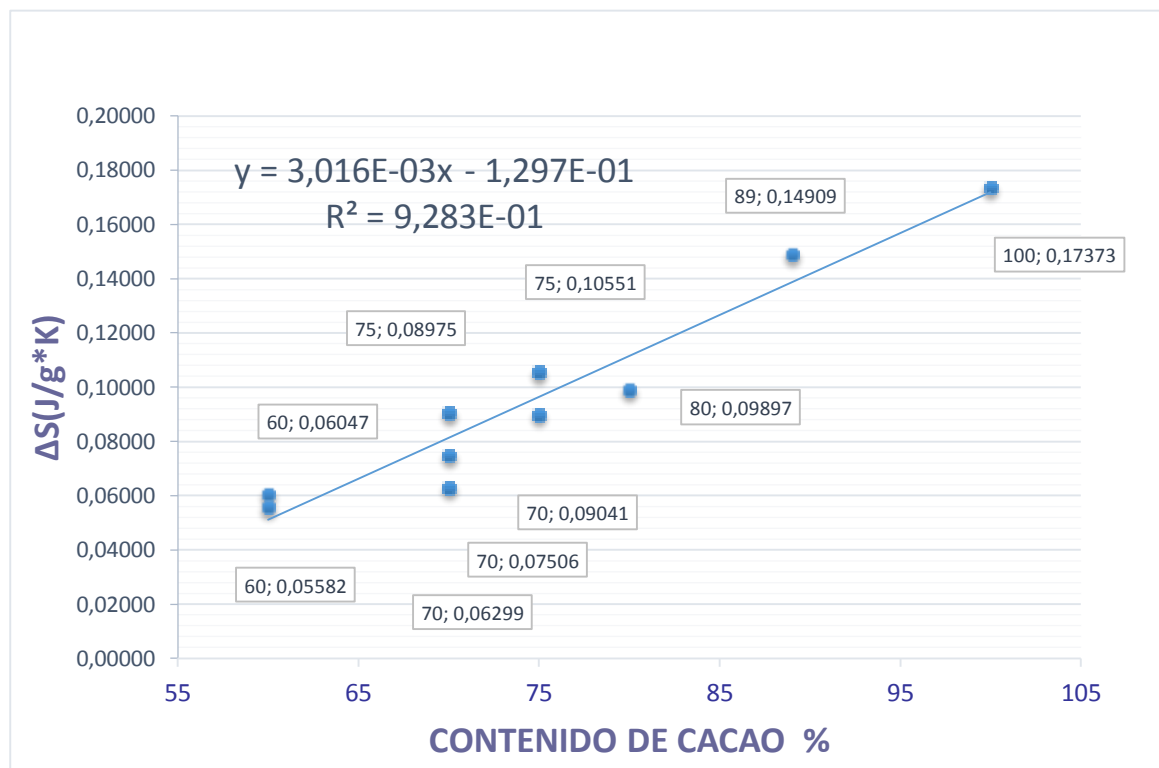


Tabla 18. Datos adicionales de muestras graficada en la Figura 13.

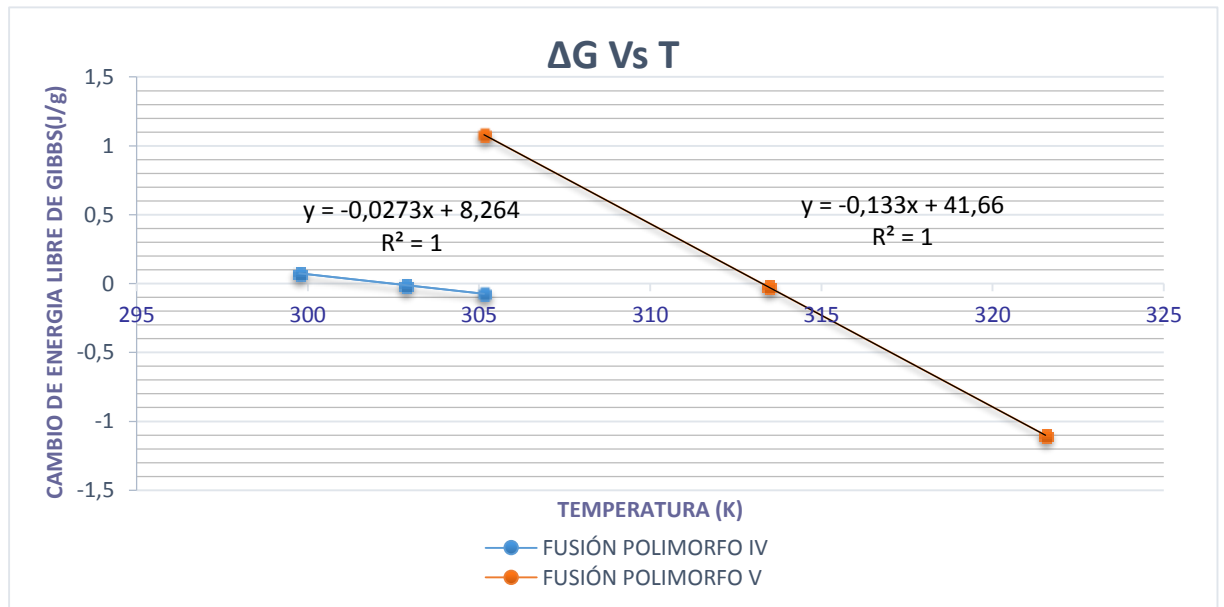
Nombre	Contenido de cacao (%)	Grasas totales (%p/p)	ΔS (J/g*K)
B0005-1	60	36	0.05582
B0003-2	60	56	0.06047
B0002-2	70	40	0.07506
B0014	70	36.4	0.06299
B0007-1	70	84	0.09041
B0009I-2	75	44.4	0.08975
B0013I-2	75	41.6	0.10551
B0010I-3	80	44.4	0.09897
B0012I	89	54	0.14909
B0016	100	56	0.17373

El cambio en la energía libre de Gibbs nos indica acerca de la espontaneidad de los procesos; este caso no dice que tan espontaneo es el proceso de fusión de las muestras de chocolate, en todos los termogramas se calcularon $\Delta G > 0$ lo que nos dice que este no es un proceso espontaneo y entre mayor sea ΔG menos espontaneo es, pero cuando también es $\Delta S > 0$ entonces se dice que este proceso puede hacerse espontaneo al elevar la temperatura.

En la *Figura 14* al graficar el cambio de energía libre de Gibbs en los puntos inicial, medio y final de la fusión para los polimorfos IV y V en la muestra de chocolate GIFTEX apreciamos que en el punto inicial ΔG es el valor más positivo; esto indica él no es un proceso espontaneo pero al aumenta la temperatura llega al punto medio donde el sistema se encuentra en equilibrio pues ΔG alcanza un valor muy cercano a cero, cuando continuemos aumentando la temperatura los enlaces intermoleculares del cristal se debilitan y hacen que esta transición sea muy espontanea por ello ΔG se transforma en un valor negativo. En esta grafica la pendiente es equivalente a la entalpia de fusión ΔH y el corte con el eje Y el cambio de entropía ΔS . Este comportamiento es característico de un proceso de

fusión y se exhibe en todos los datos calculados dando un respaldo a la validez de los datos y cálculos obtenidos al utilizar la técnica DSC desarrollada.

Figura 14. Grafico ΔG Vs T muestra el comportamiento clásico de un proceso de fusión.



En el primer ciclo de mediciones (Tabla 4) se analiza un conjunto de muestras iniciales, y vamos a empezar mencionado la muestra MC0002I-1 (Figura 15) pues es manteca de cacao extraída por fluido súper crítico a la que no se le ha realizado ningún tratamiento térmico en la Tabla 5 se identifica el polimorfo III en el termograma que es el de menor área y en la Tabla 6 se especifica que el termograma exhibe una identificación separada de los polimorfos III y IV; fenómeno que se no identifica de forma tan detallada en otras muestras permitiéndonos calcular el área para cada uno individualmente, y finalmente en la Tabla 7 registramos los datos y cálculos del el polimorfo V. A cada polimorfo se le calculan todas sus propiedades termodinámicas, esto nos muestra que la técnica DSC desarrollada tiene la capacidad de identificar todos los polimorfos estables a temperatura ambiente que cristalizan en la manteca de cacao y caracterizar sus propiedades termodinámicas. En el caso de las mantecas de cacao a las que se

les hizo un tratamiento térmico que consistía en fundir la muestra y luego dejarla solidificar en reposó a temperatura ambiente (Figura 16) y mediante un enfriado rápido (Figura 17) *Tabla 8* se observa que el enfriado rápido presenta una separación e identificación de los polimorfos III y IV señal de una atemperada deficiente (*Tabla 9*) mientras que el que solidifico a temperatura ambiente solo exhibe un pico que es mezcla de los polimorfos III y IV. También se aprecia en la *Tabla 11* que el polimorfo V de la muestra (Figura 16) tiene un mayor ΔS mostrando que presentaba una cristalización más perfecta (organizada). En las muestras de chocolate comerciales atemperado del ciclo de mediciones 1 apreciamos que la mayoría de las muestras no hay separación de los polimorfos III y V (*Tabla 5*)

Figura 15. Termograma de la muestra de manteca de cacao extraída mediante fluido supercrítico MC0002I-1 donde se identifican de forma separada los polimorfos III, IV con picos máximos(T_m) a 29,5 °C y 31,2 °C respectivamente y el V que es el de mayor área.

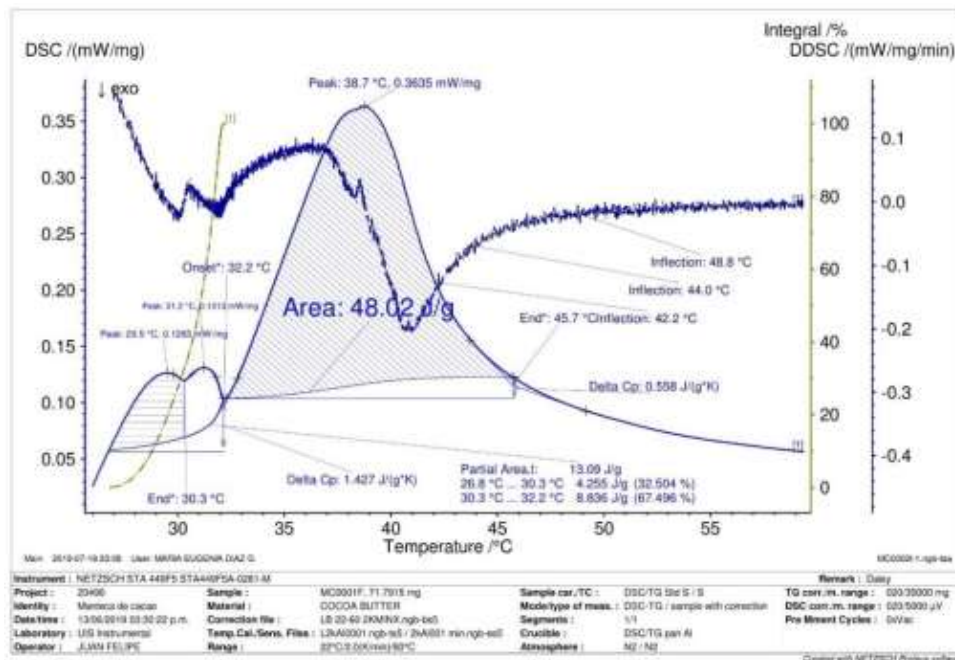
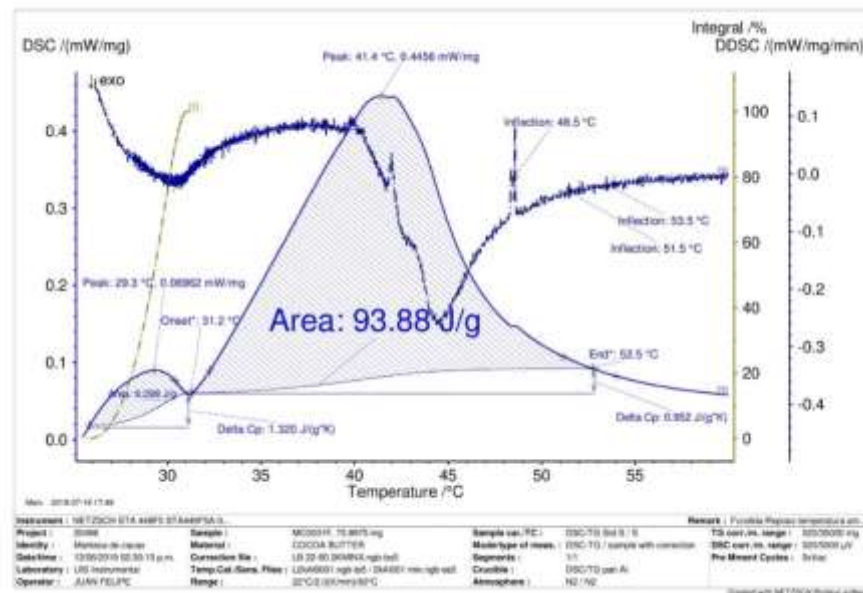


Figura 16. Termograma de la muestra de manteca de cacao comercial que fue fundida y solidificada mediante reposo a temperatura ambiente MC001FB-2 donde se identifican los polimorfos III y IV como una mezcla en la curva de menos área (8,266J/g) y el V que es la curva de mayor área (93,88J/g).



Presentamos dos termogramas para analizar el primer ciclo, uno perteneciente a un chocolate comercial del 70% de contenido de cacao (Caso A) y el otro del 90% de contenido de cacao (Caso B), Lo primero que se puede señalar a simple vista es que el cambio de entalpia (ΔH) para el polimorfo III y IV en ambos casos es muy similar mientras que para el caso de los polimorfos V el chocolate con 90% de cacao tienen un $C_p \Delta S$ y ΔG mayores. (Tabla 19) (Figura 19 y 20)

Tabla 19. Comparación casos A del 70% de contenido de cacao y el B del 90% de contenido de cacao individuales del primer ciclo.

Nombre	Polimorfos	T inicial (°C)	T final (°C)	T media (°C)	Área del pico (J/g)	Cp (J/g*K)	ΔS (J/g*K)	ΔGi (J/g)	ΔGm (J/g)	ΔGf (J/g)	ΔCp (J*/g/K)
Caso A	III y IV	25,5	32,4	28,9	9,343	1,35	0,03093	0,10630	0,00114	-0,10711	-
Caso B	III y IV	26,2	32,6	29,7	9,107	1,42	0,03010	0,09599	-0,00937	-0,09667	0,099
Caso A	V	32,4	44,6	38,1	23,39	1,92	0,07506	0,45489	0,02704	-0,46086	1,079
Caso B	V	32,6	47,5	38,9	33,61	2,26	0,10733	0,79328	0,11709	-0,80596	1,132

Figura 17. Chocolate comercial 70% cacao (Caso A).

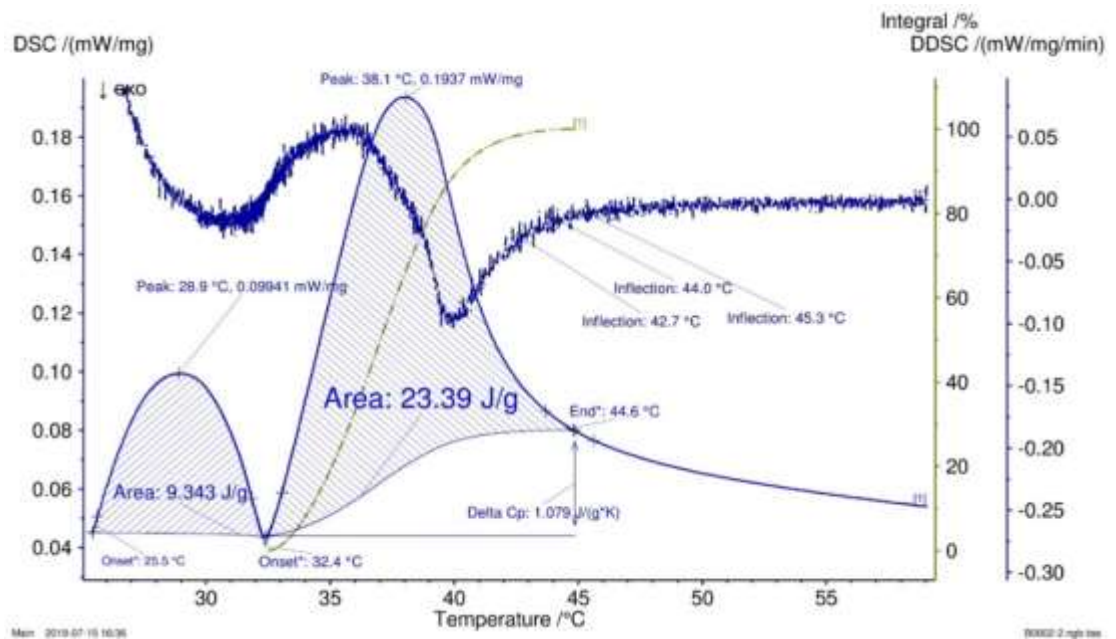
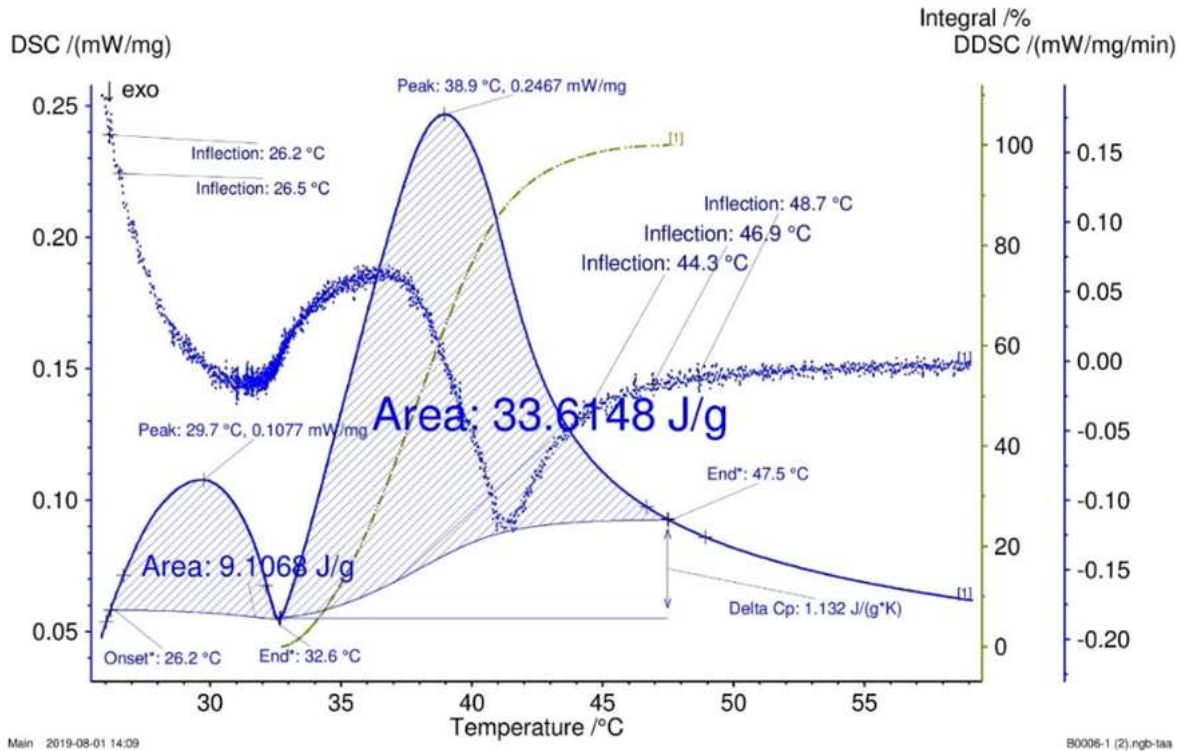


Figura 18. Chocolate comercial 90% cacao (Caso B).



Los dos termogramas presentados a continuación son muestras del ciclo dos fundidas y solidificadas sin atemperado que aún no presentaban el fenómeno *fat bloom* una perteneciente a un chocolate comercial del 60% de contenido de cacao (Caso C) y el otro del 75% de contenido de cacao (Caso D) , se aprecia que para los polimorfos III y IV tienen $C_p \Delta S$ y ΔG mayores en la muestra del 75% mientras que en ambos no se aprecia una cristalización del polimorfo V en vez de ello existe una transición vítrea fenómeno propio de sólidos amorfos y grumosos que consiste en un aumento de la viscosidad hasta transformarse en un fluido. (Figuras 21 y 22)

Figura 19. Chocolate comercial 60% cacao (Caso C) Tratamiento térmico sin *fat Bloom*.

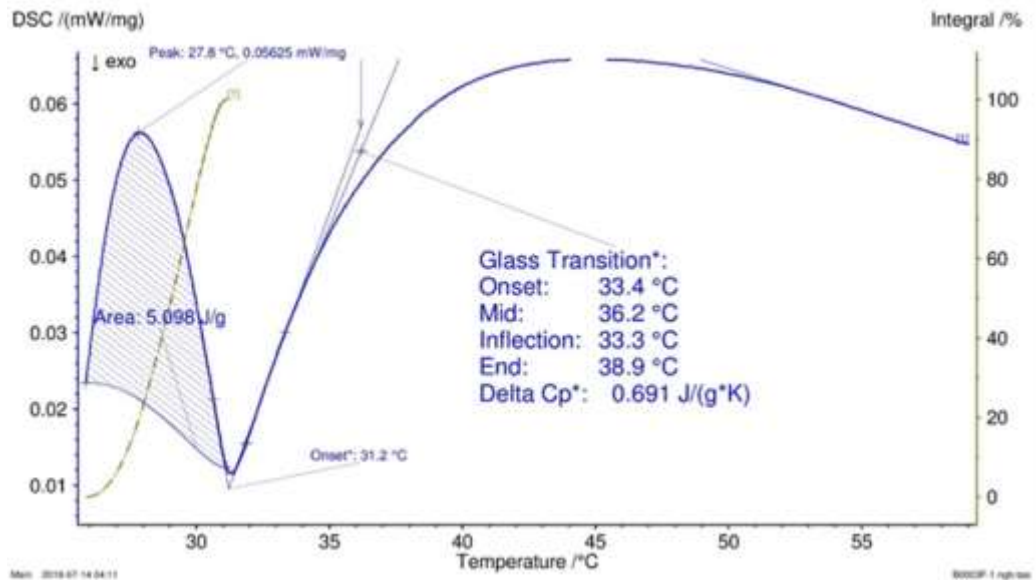
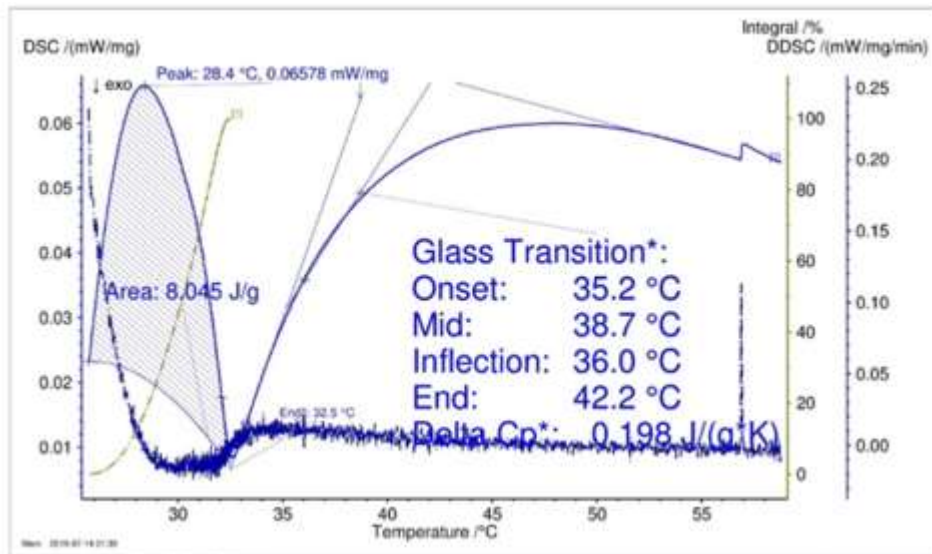


Figura 20. Chocolate comercial 75% cacao (Caso D).



Los siguientes termogramas que se muestran pertenecen a dos muestras de chocolate comercial con alto contenido de cacao del ciclo de mediciones tres; el (Caso B) con 90% de cacao y el (Caso C) con 60 %; se puede apreciar que en los

polimorfos III y IV de cada muestra no presenta una diferencia significativa, mientras que para pico que le sigue en estabilidad, que es el más grande en cada la gráfica si existe una diferencia significativa pues el ΔH C_p ΔS y ΔG son mayores para el Caso B ,también se aprecia que si comparamos el Caso B con el del primer ciclo recordando que esta tenía una entalpia de fusión de 33 J/g ΔH para el polimorfo V, vemos que la entalpia para el polimorfo de mayor área que se aprecia tiene una entalpia de fusión de 41,33 J/g y así mismo un C_p ΔS y ΔG mayores. Por ello podemos identificar que el pico pertenece al polimorfo VI que es más estable térmicamente que el V. (Tabla 20) (Figura 23 y 24)

Tabla 20. Comparación casos C del 60% de contenido de cacao y el B del 90% de contenido de cacao individuales del tercer ciclo.

Nombre	Polimorfo	T inicial (°C)	T final (°C)	T media (°C)	área del pico (J/g)	Cp (J/g*K)	AS (J/g*K)	AGi (J/g)	AGm (J/g)	AGf (J/g)	ΔCp (J/g*K)
B0003F-1 (Caso C)	III y IV	25,85	31,2	27,8	5,098	0,95	0,01690	0,04507	0,01212	-0,04534	-
B0003FB (Caso C)	VI	30,4	44,2	38	31,45	2,28	0,10132	0,69394	-0,07610	-0,70429	1,904
B0006PVI (CasoB)	III y IV	25,22	30,39	28,3	5,783	1,12	0,01922	0,04953	-0,00965	-0,04981	0,259
B0006PVI (CasoB)	VI	30,8	47,3	39,8	41,35	2,51	0,13248	1,08331	-0,10898	-1,10257	1,924

Figura 21. Chocolate comercial 90% cacao (Caso B).

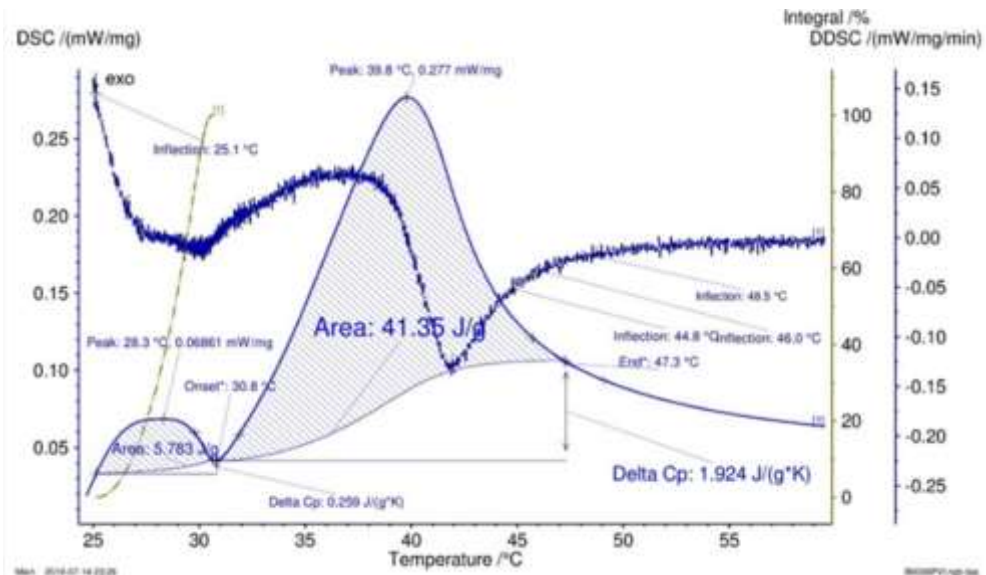
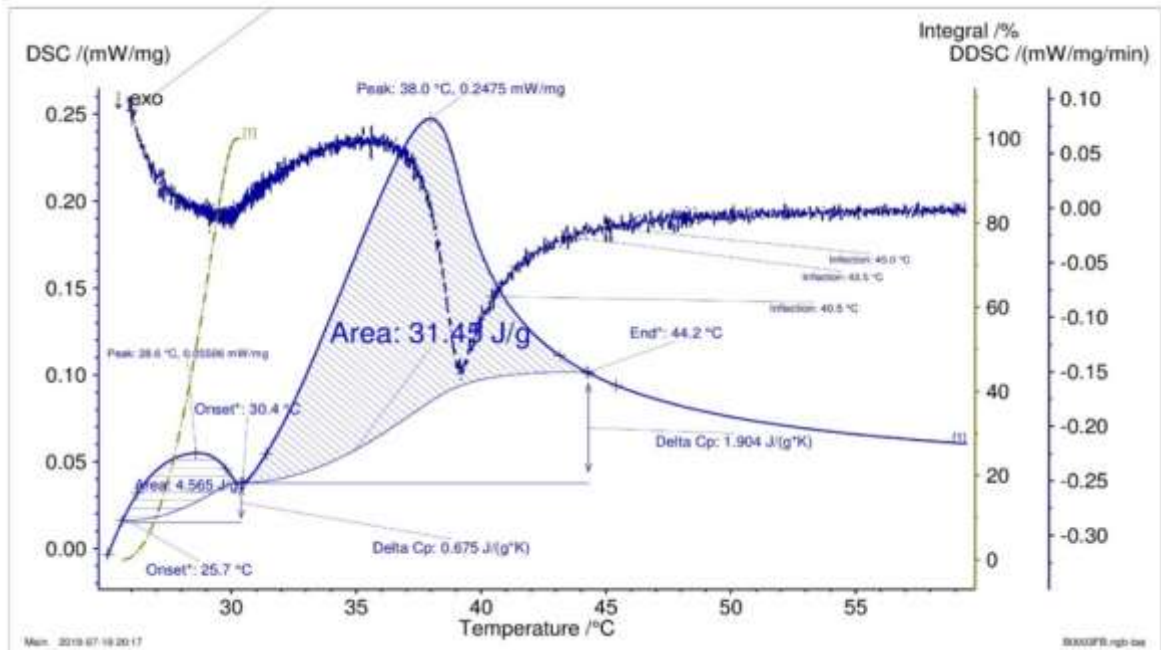


Figura 22. Chocolate comercial 60% cacao (Caso C).

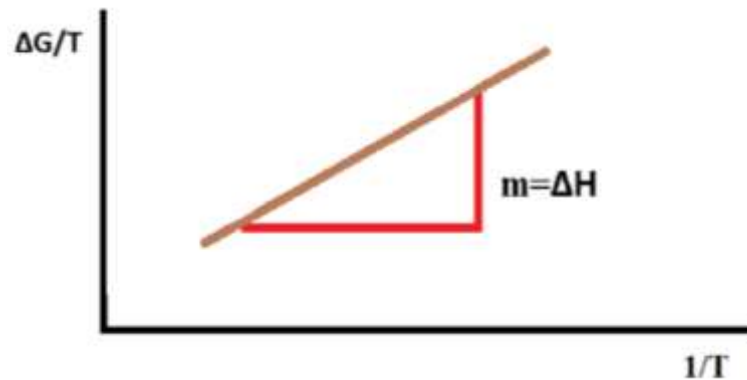


A través de la ecuación Gibbs–Helmholtz se pueden relacionar dos polimorfos cuando se grafica $\Delta G/T$ Vs $1/T$ siendo $\Delta G/T$ la variable dependiente y $1/T$ la variable independiente (Ecuación 6); donde T es la temperatura inicial de la transición del estado sólido cristalino a líquido en cada polimorfo y ΔG es el cambio de energía libre de Gibbs en el punto inicial de cada polimorfo, donde al hallar la pendiente de la recta en gráfica, se obtiene ΔH para la transición entre estos dos polimorfos. (Figura 23)

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = \frac{-H}{T^2} \text{ (Gibbs-Helmholtz)}$$

$$\left\{\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right\}_p = \Delta H \quad \text{(Ec 6)}$$

Figura 23. La pendiente de la recta (m) es equivalente a ΔH para la transición entre estos dos Grafica G/T Vs $1/T$ entre dos polimorfos donde polimorfos.



En la *Tabla 21* se selecciona una muestra producida en los laboratorios GIFTEX a la que se le identificaron todos los polimorfos estables a temperatura ambiente en las muestras que se sometieron a cuatro diferentes tratamientos térmicos especificados en la tabla, estos datos calculados para cada polimorfo se utilizan para calcular las propiedades termodinámicas de diferentes transformaciones entre los polimorfos aplicando la *Ecuación 6*. Estos cálculos se presentan en la *Tabla 23*.

En la transformación entre los polimorfos III y IV que va del chocolate atemperado al chocolate fundido sin *fat bloom* No 1 de la *Tabla 22* aunque ΔG es negativo y podría considerarse espontáneo; este valor tiende a cero y está casi en equilibrio así que con poca probabilidad se producirá esta transformación exotérmica a 25°C , las transformaciones No 2 y 3 pertenecen a los polimorfos IV y V son las transformaciones exotérmicas hacia los polimorfos VI y III presentes en la muestra con *fat bloom*; la No 4 es relativamente espontánea y va hacia el polimorfo III, y entre la transformación No 5 y 10 que ambas están dirigidas al polimorfo VI la No 10 que empieza en el polimorfo V es mucho menos espontánea; es por ello que se deben disminuir a su menor proporción los polimorfos III y IV y aumentar la del V en el proceso de atemperado. En las transformaciones del polimorfo V hacia los

polimorfos III y IV No 11 y 12 de la tabla se aprecia como la espontaneidad disminuye de manera significativa comparado con las transformaciones No 3 y 4, por último, las transformaciones No 7 y 10 que pertenecen a los polimorfos IV y V del chocolate templado no son espontaneas pues presentan un ΔG positivo y son de carácter endotérmico impidiendo así la formación del fenómeno *fat bloom* si el chocolate es almacenado a 25°C.

Tabla 21. Datos y cálculos necesarios para hacer uso de la Ecuación 6.

Características e historia térmica:	Nombre:	Identificación polimorfos	T _i (°K)	ΔG_i (J/g)	1/T	$\Delta G/T$
Atemperado.	G0001-2	Mezcla III y IV	299,75	0,0735559	0,00333611	0,0002454
		V	305,15	1,0809284	0,00327708	0,0035423
Fundido y con 9 días de reposo temperatura ambiente selección parte color café oscura (Hay presencia de Fat bloom).	G0001F	III	299,15	0,0199797	0,0033428	6,679E-05
		IV	302,45	0,0388015	0,00330633	0,0001283
		VI	305,55	0,2866445	0,00327279	0,0009381
Masa chocolate mezcla de Fat bloom y pequeños cuerpos esféricos color café oscuro.	G0001PVI	III	298,65	0,0147563	0,0033484	4,941E-05
		IV	302,05	0,0308995	0,00331071	0,0001023
		VI	305,05	0,9812419	0,00327815	0,0032167
Fundido y solidificado 1 noche a temperatura ambiente (No hay presencia de Fat bloom).	G0001F-1	Mezcla III y IV	299,65	0,0847525	0,00333723	0,0002828
				T _i (°K)		
		Transición vítrea	306,65			

Tabla 22. Cálculos de propiedades termodinámicas de las transformaciones entre polimorfos ΔG se calcula 25°C.

No	Transformación	Pendiente de la Recta (m) = $\Delta H(J/g)$	Cp	ΔS	ΔG
1	III y IV(atemperado)--> III y IV(fundido sin <i>fat bloom</i>)	-0,014557216	0,14557216	-4,85726E-05	-7,52874E-05
2	III y IV(atemperado)--> III (fundido con 9 días de reposo y con <i>fat bloom</i>)	-0,056765092	0,09460849	0,001202204	-0,415202346
3	III y IV(atemperado)--> VI (fundido con 9 días de reposo y con <i>fat bloom</i>)	-0,21500136	0,0370692	0,000710418	-0,426812421
4	III y IV(fundido sin <i>fat bloom</i>)--> III (fundido con 9 días de reposo y con <i>fat bloom</i>)	-0,067968584	0,13593717	-0,000227016	-0,000283754
5	III y IV(fundido sin <i>fat bloom</i>)-->VI (fundido con 9 días de reposo y con <i>fat bloom</i>)	0,043405674	0,00735689	0,000143447	0,000636964
6	III y IV(atemperado)-->III(<i>fat bloom</i>)	-0,061865772	0,05624161	0,00107785	-0,383226772
7	III y IV(atemperado)-->VI (<i>fat bloom</i>)	0,903049281	0,17038666	0,002986351	0,012668872
8	V(atemperado)-->III y IV(fundido sin <i>fat bloom</i>)	-0,979970441	0,17817644	-0,003240732	-0,013746097
9	V(atemperado)-->III (fundido con 9 días de reposo y con <i>fat bloom</i>)	-1,042972075	0,17382868	-0,003451949	-0,013773521
10	V(atemperado)-->VI (fundido con 9 días de reposo y con <i>fat bloom</i>)	0,792423821	1,98105955	0,002595133	0,018684846
11	V(atemperado)-->III(<i>fat bloom</i>)	-1,046424307	0,16098835	-0,003466263	-0,01295806
12	V(atemperado)-->VI (<i>fat bloom</i>)	-0,10260938	1,0260938	-0,000336314	-0,10260938

8. CONCLUSIONES

- La técnica de calorimetría diferencial de barrido brindó información concisa para la identificación de los cuatro polimorfos estables presentes en la manteca de cacao a temperatura ambiente III, IV, V y VI y en muestras de manteca de cacao puras.
- Los datos de DCS de las muestras sometidas a diferentes tratamientos térmicos, demuestran la robustez de esta técnica para la identificación de los diferentes polimorfos y el cálculo de sus propiedades térmicas.
- Los termogramas de los tres ciclos de muestras, el primero en su estado inicial y las respectivas modificaciones, brindaron información sobre las estructuras polimórficas presentes donde mediante las Ecuaciones 1, 5 y 4 se calculó el ΔS , C_p y ΔG para el punto inicial, final y medio de la fusión de todos los polimorfos identificados.
- Entre todos los datos obtenidos y calculados en las diferentes muestras se seleccionó la muestra de código 18 (*Tabla 4*) producida en el grupo de investigación GIFTEX para desarrollar con esta los cálculos que se obtienen a partir de la (*Ecuación 6*) y a partir de estos; los valores de ΔS , C_p y ΔG para las transiciones de interés entre todos los polimorfos que se identifican en las muestras permitiendo conocer completamente la naturaleza de todas las transiciones que se pueden presentar con el objetivo de identificar plenamente las características termodinámicas que debe poseer la cristalización de un chocolate atemperado correctamente.

9. RECOMENDACIONES

La técnica analítica DCS se podrá emplear como control de calidad durante la producción masiva de chocolates asociados al proyecto de regalías UIS-Gobernación de Santander con el fin de determinar los polimorfos presentes en los productos comerciales. Los mismos análisis de equilibrio y cinética de transformaciones entre polimorfos pueden aplicarse en otras áreas donde se presente este fenómeno de polimorfismo; como en la industria farmacéutica.

BIBLIOGRAFÍA

ALMEIDA, S., & ALLEMANN, N. Polymorphism of chocolate. 2014 Recuperado de <http://www.stk-online.ch/Fribourg%202014/Poster%20et%20Abstract%20Almeida.pdf>

BAKALIS, S., LE RÉVÉREND, B. J., ANWAR, N. Z. R., & FRYER, P. J. Modelling crystal polymorphisms in chocolate processing. *Procedia Food Science*, 1, 2011 340-346.

BAYÉS-GARCÍA, L., CALVET, T., CUEVAS-DIARTE, M. A., ROVIRA, E., UENO, S., & SATO, K. New Textures of Chocolate Are Formed by Polymorphic Crystallization and Template Effects: Velvet Chocolate. 15(8), 4045-4054., s.l.: *Crystal Growth & Design*, 2015.

CEBULA, D. J., & ZIEGLEDER, G. Studies of bloom formation using X-ray diffraction from chocolates after long-term storage. *Lipid/Fett*, 95(9), 1993 340-343.

CHAPMAN, D. The Polymorphism of Glycerides. *Chemical Reviews*, 62(5), 1962 433-45.

CHAPMAN, G. M., AKEHURST, E. E., & WRIGHT, W. B. Cocoa butter and confectionery fats. Studies using programmed temperature X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 48(12), 1971 824-830.

ESTHER, E. Fat-bloom. Tu chocolate se vuelve blanquecino. 2012 Recuperado de <http://www.stk-online.ch/Fribourg%202014/Poster%20et%20Abstract%20Almeida.pdf>

FÜGLEIN, E. Dr., & NETZSCH. The Chocolate Side of Thermal Analysis Relationship between Cocoa Content and Melting Enthalpy. Recuperado de <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/landing-pages/nl-3-article-chocolate/>

GARTI, N., & SATO, K. S.L.: M. DEKKER., Crystallization and polymorphism of fats and fatty acids. 1988

HITACHI HIGH-TECH SCIENCE CORPORATION. Estimating the Solid Fat Content of Chocolate and Butter Products Using DSC to investigate of the taste of edible fats. 2008, agosto Recuperado de https://www.hitachi-hightech.com/file/global/pdf/products/science/appli/ana/thermal/application_TA_085e.pdf Characterization of Chocolate Using Power. Sichina, Phil Robinson and Bill. Norwalk, CT 06859-0010 USA: PerkinElmer Instruments, 2000, Vol. Thermal Analysis.

INSTITUTO COLOMBIANO AGROPECUARIO, ICA. Dos nuevas variedades de cacao que cambiarán el rumbo de estos cultivos en el país. 2014 Recuperado de [https://www.ica.gov.co/noticias/agricola/2013-\(1\)/dos-nuevas-variedades-de-cacao-que-cambiaran-el-ru.aspx](https://www.ica.gov.co/noticias/agricola/2013-(1)/dos-nuevas-variedades-de-cacao-que-cambiaran-el-ru.aspx) Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch. Principios de análisis. s.l.: Cengage Learning™, 2008. SEXTA EDICIÓN.

INTERNATIONAL STANDARD ISO 11357 -1. (2019, 15 septiembre). Differential scanning calorimetry (DSC). Recuperado de <http://td.chem.msu.ru/uploads/files/courses/special/specprac-ta/lit/ISO%2011357-1-2016.pdf>

KOYANO, T., HACHIYA, I., & SATO, K. Fat polymorphism and crystal seeding effects on fat bloom stability of dark chocolate. Food structure, 9(3), 1990 6.

LARSSON, K. Molecular arrangement in glycerides. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 74(3), 1972 136-142.

LIPP, E. M., & ANKLAM, E. Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate—part A. Compositional data. *Food chemistry*, 62(1), 1998 73-97.

MacMILLAN, S. D., ROBERTS, K. J., ROSSI, A., WELLS, M. A., POLGREEN, M. C., & SMITH, I. H. In situ small angle X-ray scattering (SAXS) studies of polymorphism with the associated crystallization of cocoa butter fat using shearing conditions. *Crystal Growth & Design*, 2(3), 2002 221-226.

MOJICA-PIMIENTO, A., & PAREDES-VEGA, J. E. Características del cultivo del cacao en Santander. *Ensayos Sobre Economía Regional*; No. 40. 2006

PERKINELMER INSTRUMENTS. Characterization of Chocolate Using Power Compensated DSC. 2000 Recuperado de <https://thermalsupport.com/wp-content/uploads/2018/05/PETech-43.pdf>

PESCHAR, R., POP, M. M., DE RIDDER, D. J., VAN MECHELEN, J. B., DRIESSEN, R. A., & SCHENK, H. Crystal structures of 1, 3-distearoyl-2-oleoylglycerol and cocoa butter in the β (V) phase reveal the driving force behind the occurrence of fat bloom on chocolate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(40), 2004 15450-15453.

RIAÑO, H. N., CHICA, M. M., ECHEVERRI, G. L., AGUIRRE, M. J., ORTIZ, A., PINEDA, R. S. D. P., & Olarte, N. H. Contenido de grasa total, perfil de ácidos grasos y triglicéridos proveniente de cacaos finos de aroma: Colombia, Ecuador, Perú, Venezuela. 2016 Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/314687800_CONTENTIDO_DE_GRASA_

TOTAL_PERFIL_DE_ACIDOS_GRASOS_Y_TRIGLICERIDOS_PROVENIENTE_DE_CACAOS

RODRIGUEZ, M. S., LUNA, J., CARLUCCI, A., & BREGNI, C. Relación de estabilidad termodinámica relativa entre polimorfos de glibenclamida. Acta Farmacéutica Bonaerense, 23(2), 2004 169-175.

SATO, K., UENO, S., & YANO, J. Molecular interactions and kinetic properties of fats. Progress in lipid research, 38(1), 1999 91-116.

SCHENK, H., & PESCHAR, R. Understanding the structure of chocolate. Radiation physics and chemistry, 71(3-4), 2004 829-835.

SKOOG, A. AND CROUCH, R. Principios de Análisis Instrumental. 6th ed. Cengage Learning™.2008

SMITH, M. J. Supporting information Using Differential Scanning Calorimetry To Explore the Phase Behavior of Chocolate. Journal of Chemical Education, 93(5), 2016 898-902.

SMITH, M. J. Using Differential Scanning Calorimetry To Explore the Phase Behavior of Chocolate. Journal of Chemical Education, 93(5), 2016 898-902.

TALHAT, A. M., LISTER, V. Y., MOGGRIDGE, G. D., RASBURN, J. R., & WILSON, D. I. Development of a single droplet freezing apparatus for studying crystallisation in cocoa butter droplets. Journal of food engineering, 156, 2015 67-83.

TIMMS, R. E. Phase behaviour of fats and their mixtures. Progress in Lipid Research, 23(1), 1984 1-38.

VAN MALSSSEN, K., VAN LANGEVELDE, A., PESCHAR, R., & SCHENK, H. Phase behavior and extended phase scheme of static cocoa butter investigated with real-time X-ray powder diffraction. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(6), 1999 669-676.

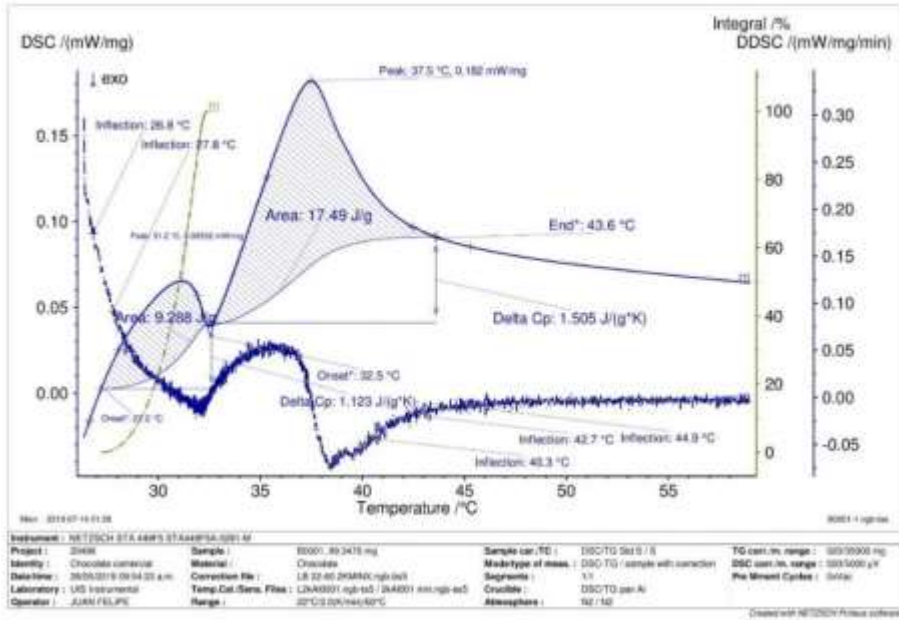
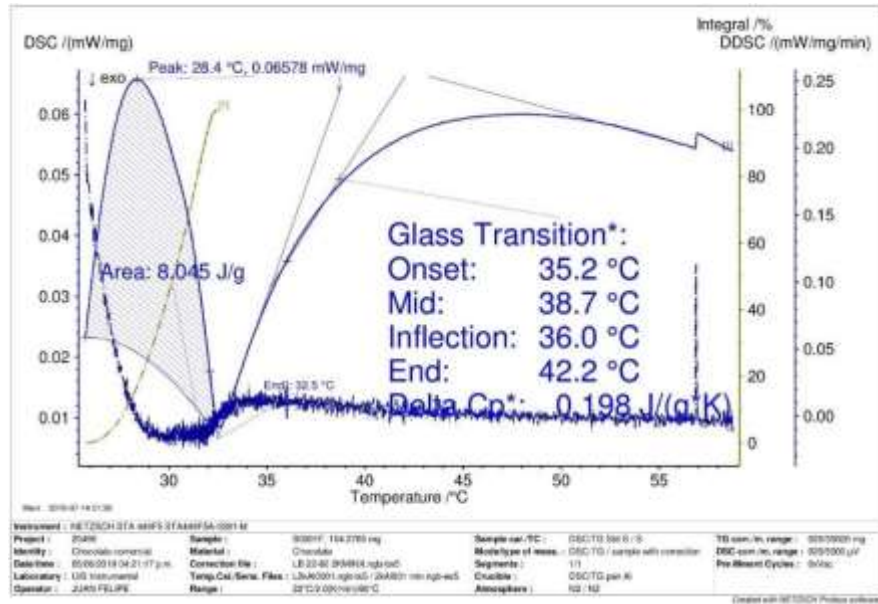
VENEGAS, D. v. Calorimetria diferencial de barrido. 2017 Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/316860989_CALORIMETRIA_DIFERENCIAL_DE_BARRIDO

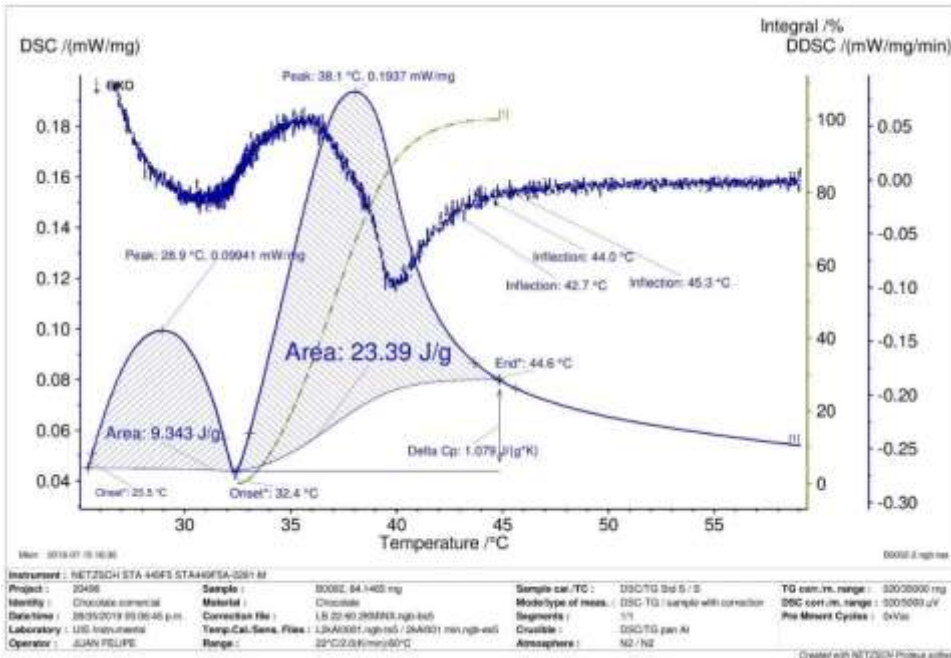
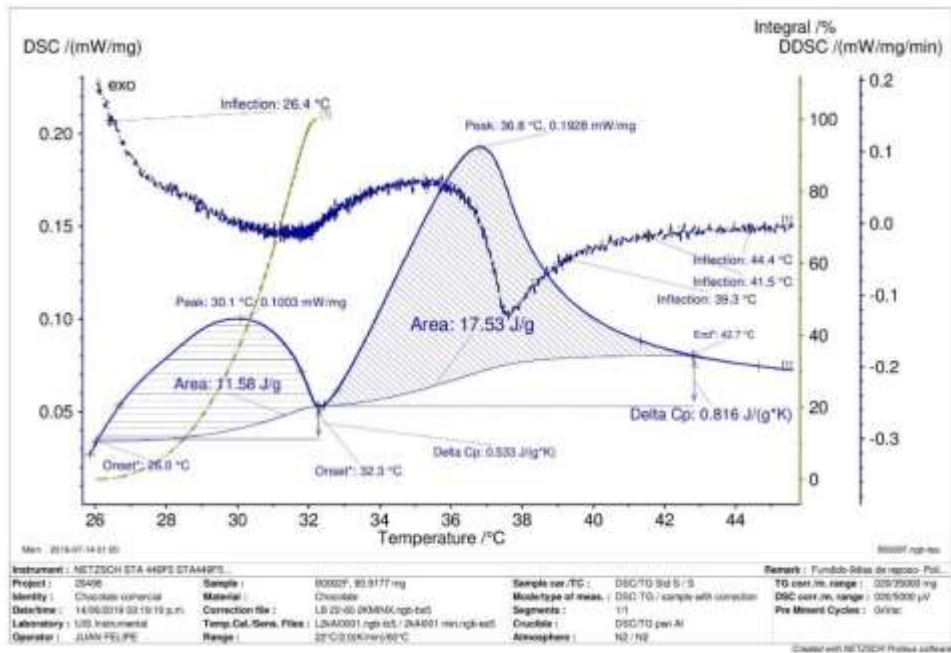
WILLE, R. L., & LUTTON, E. S. Polymorphism of cocoa butter. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 43(8), 1966 491-496.

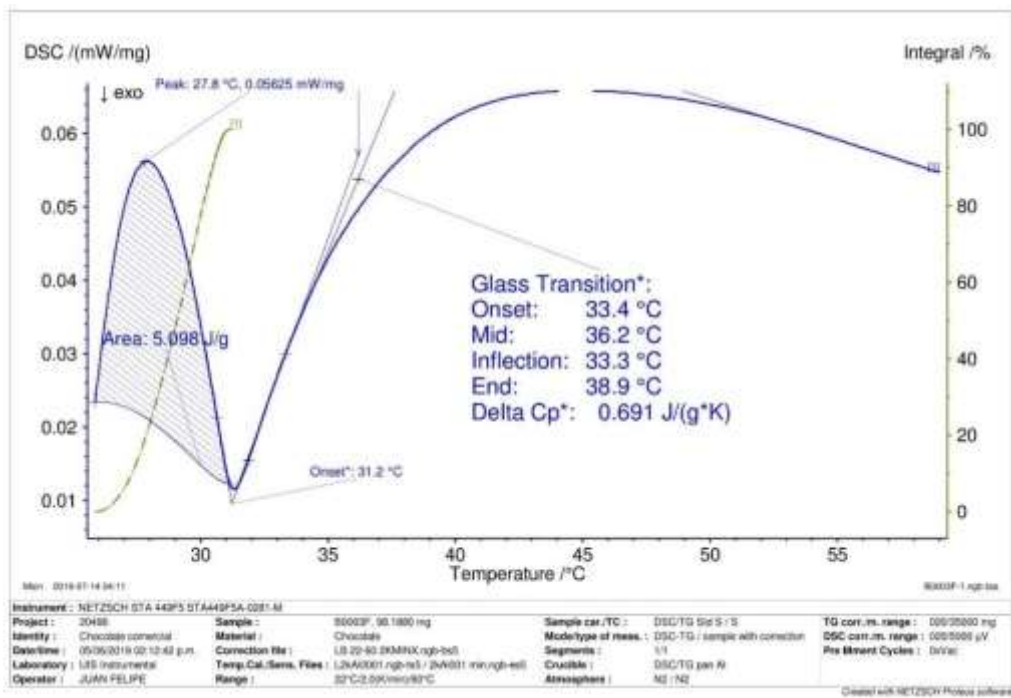
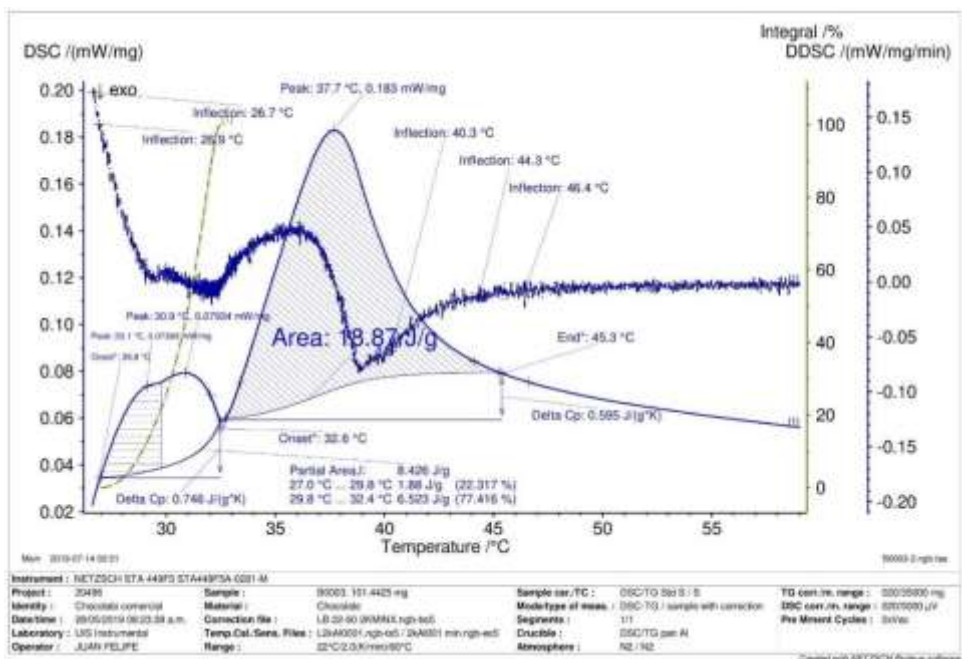
YURKANIS, P Química organica. México: Pearson. 2008

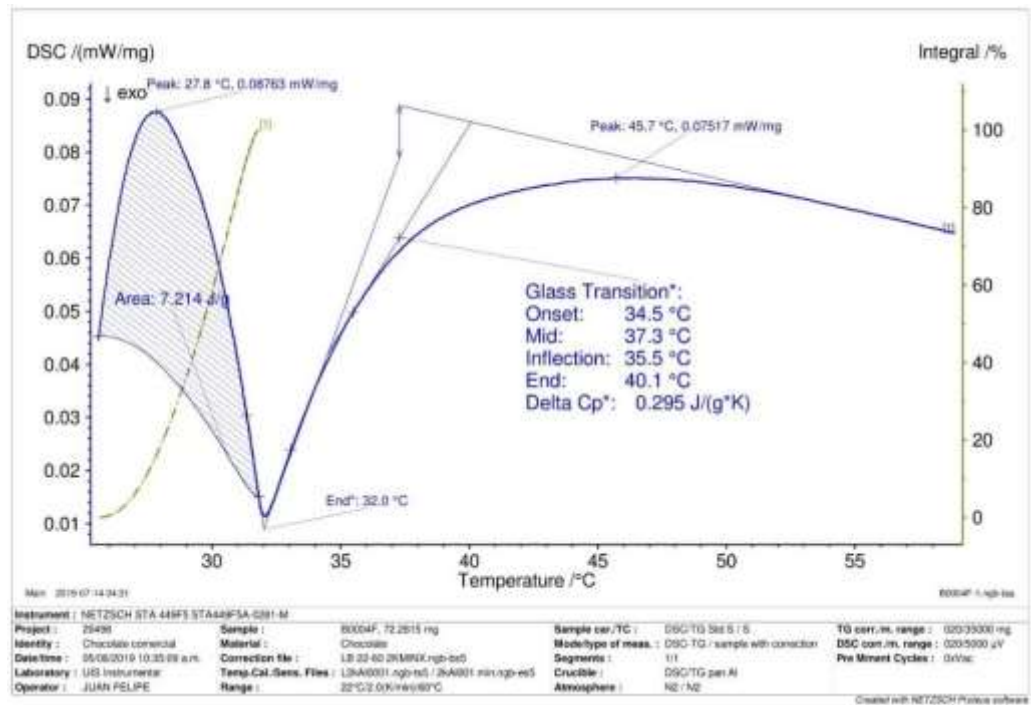
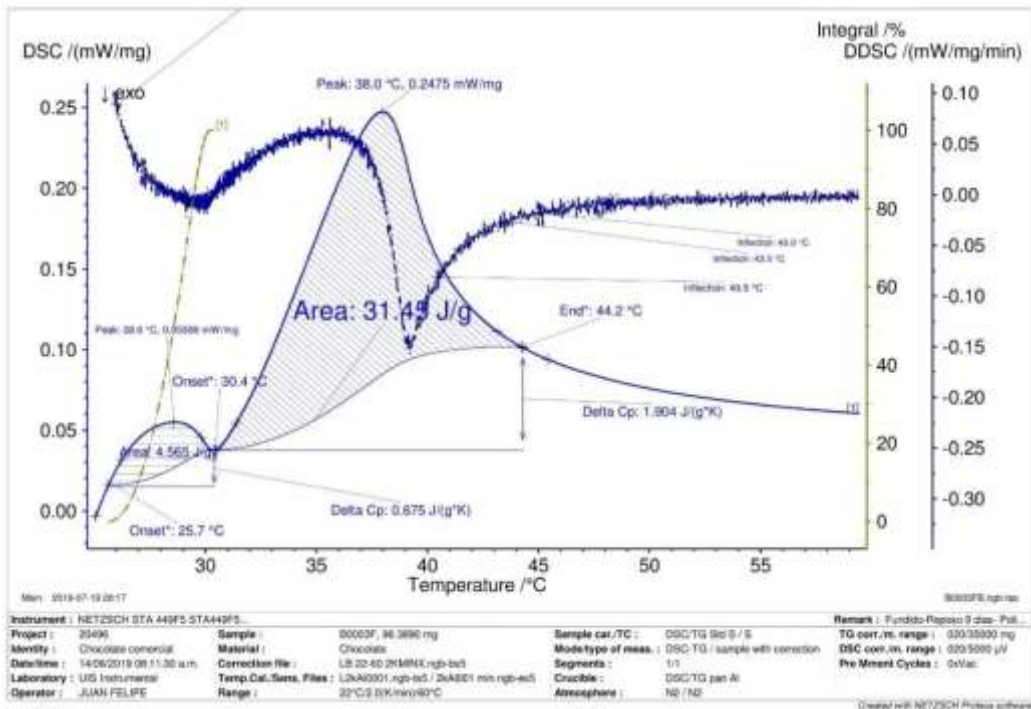
ANEXOS

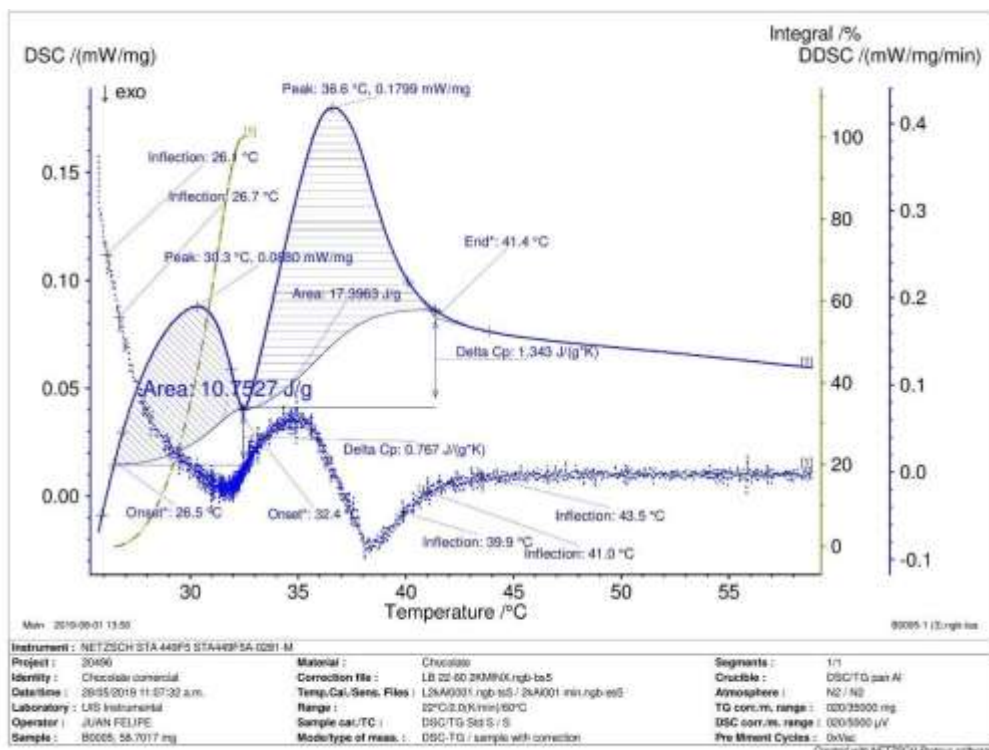
Anexo A Termogramas.



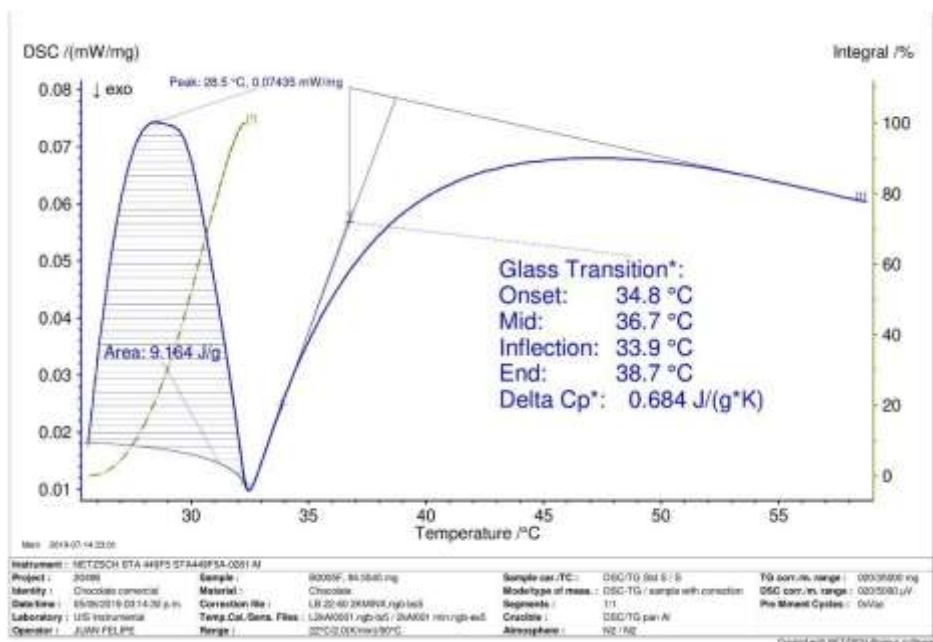


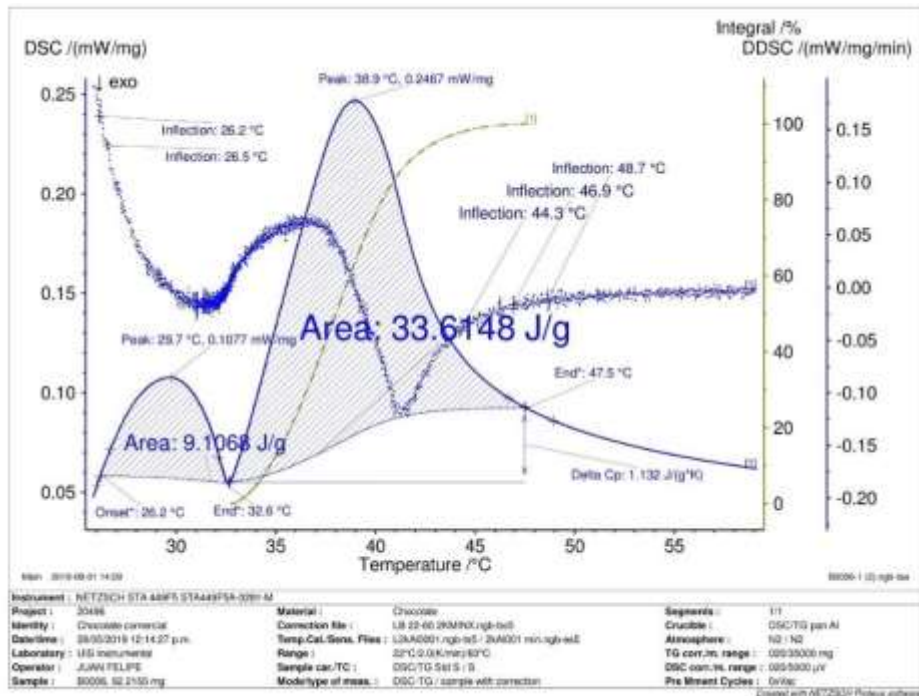




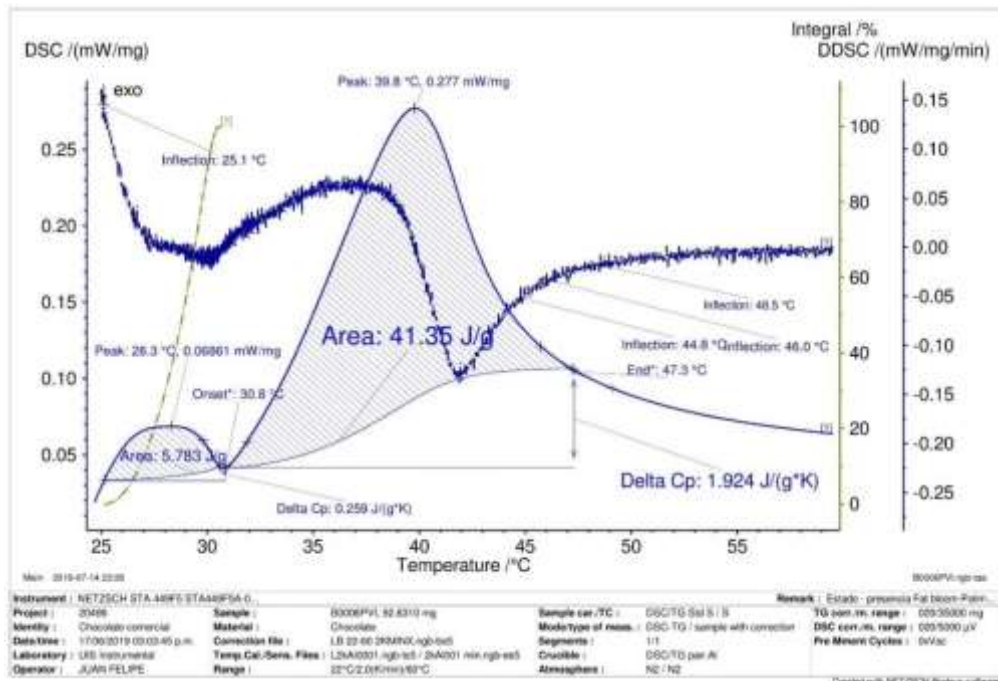


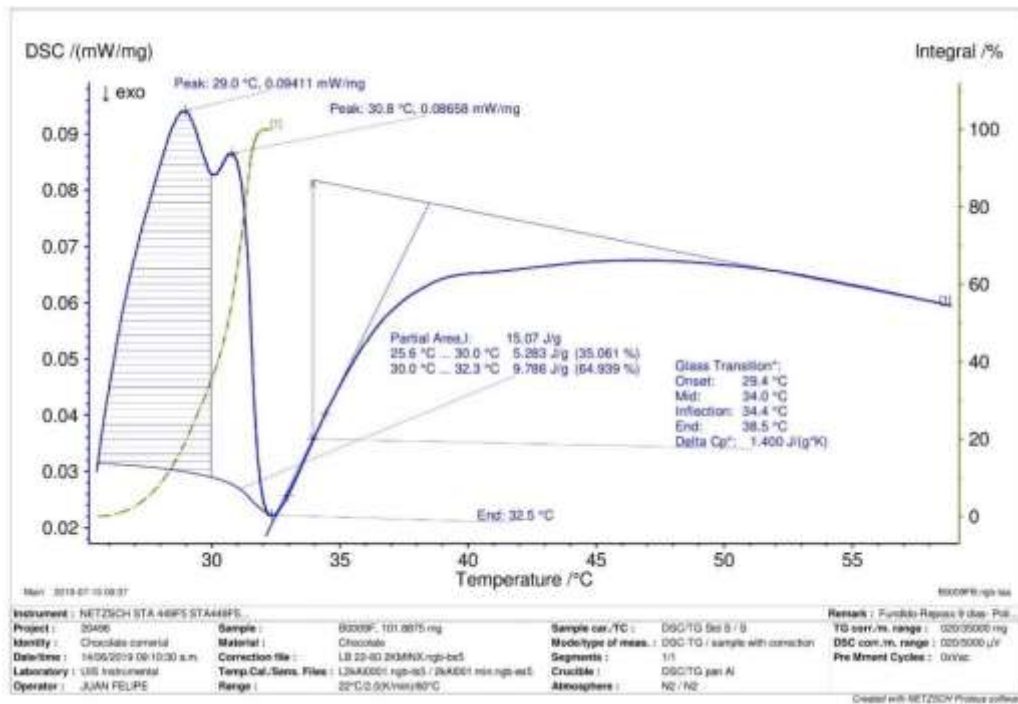
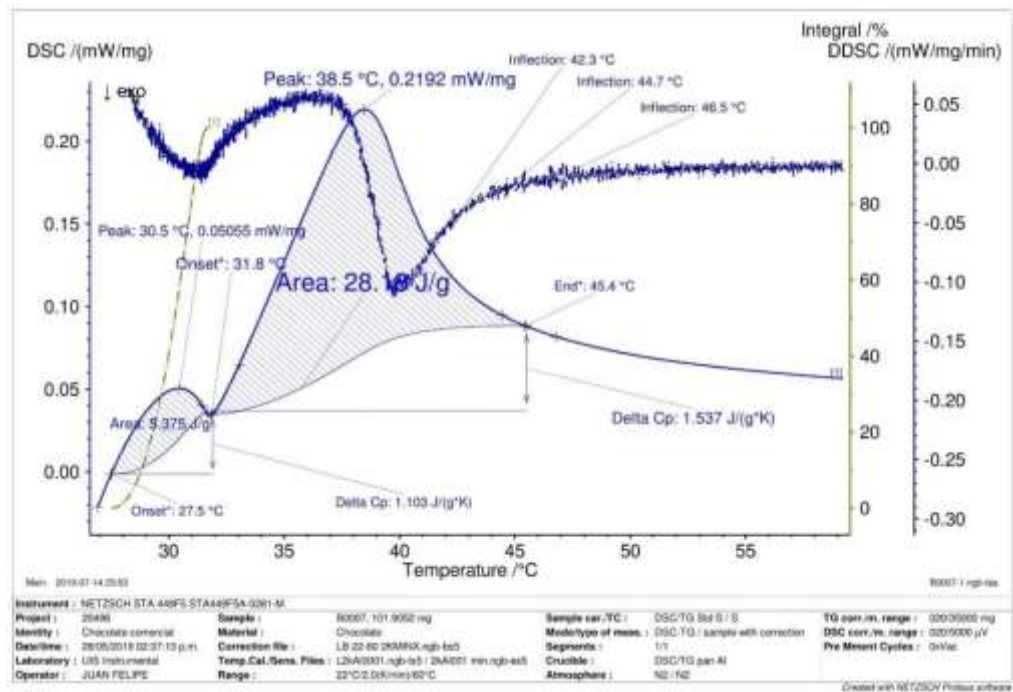
You created this PDF from an application that is not licensed to print to novaPDF printer (<http://www.novapdf.com>)

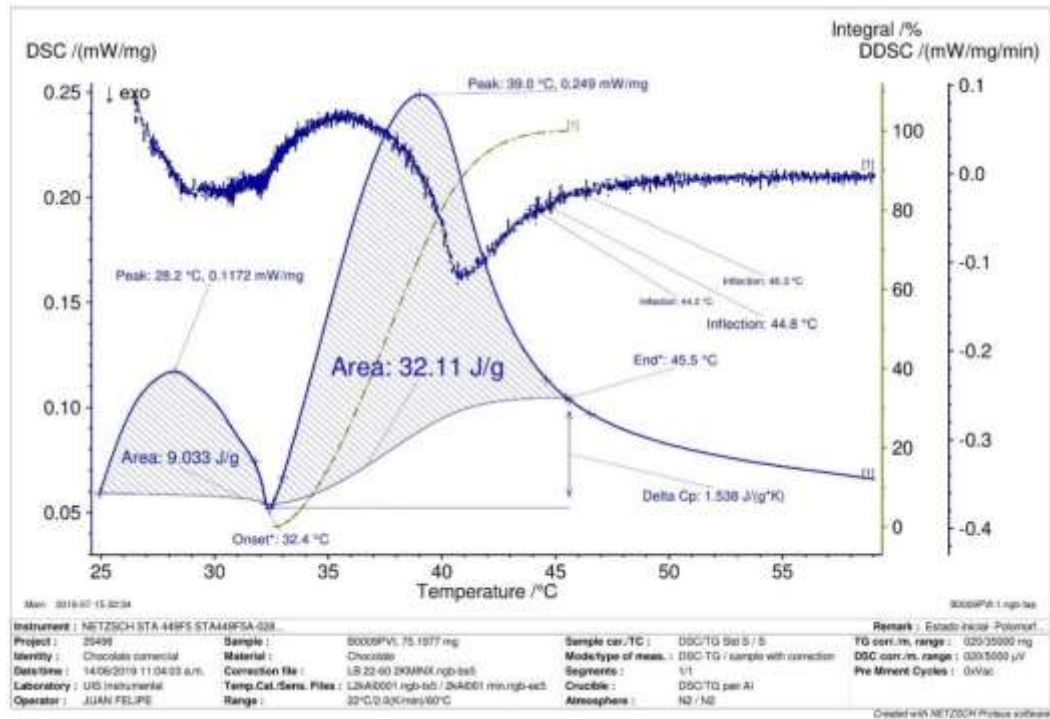
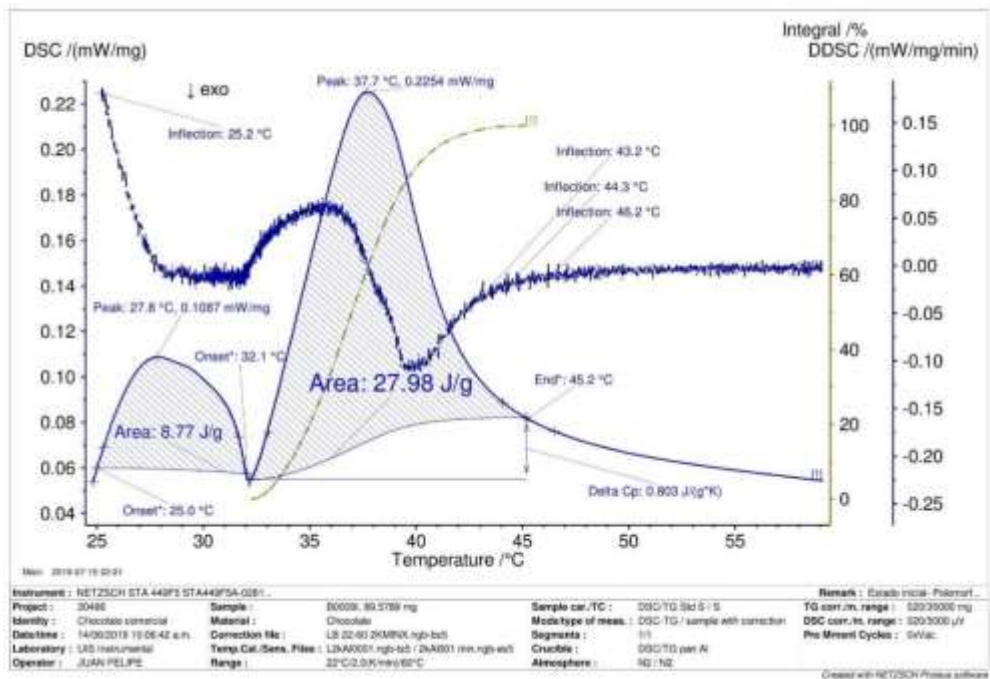


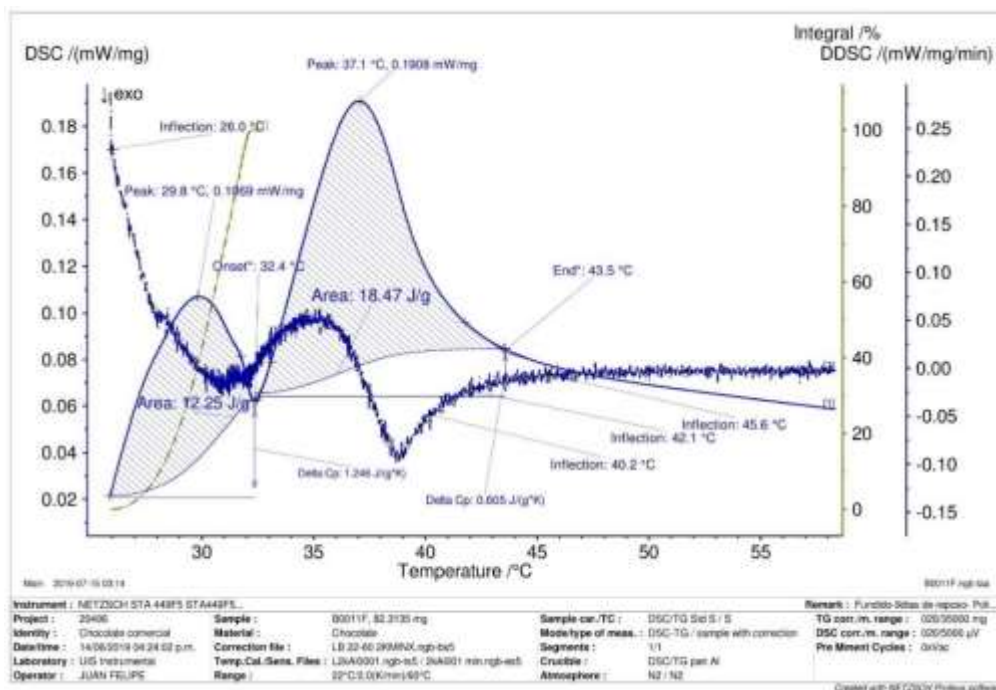
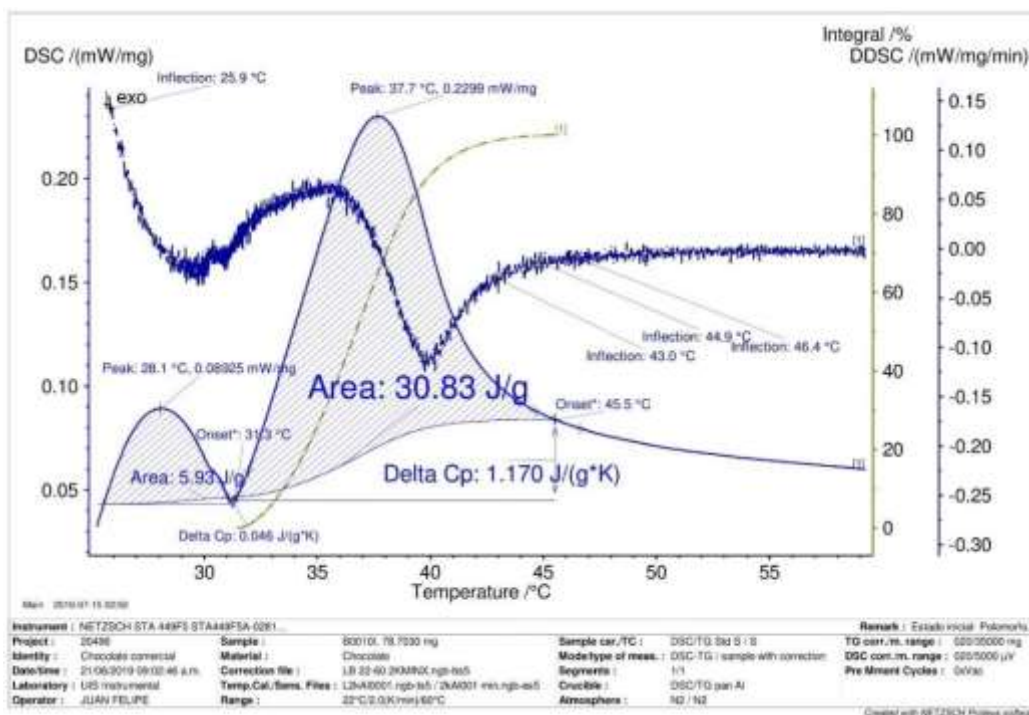


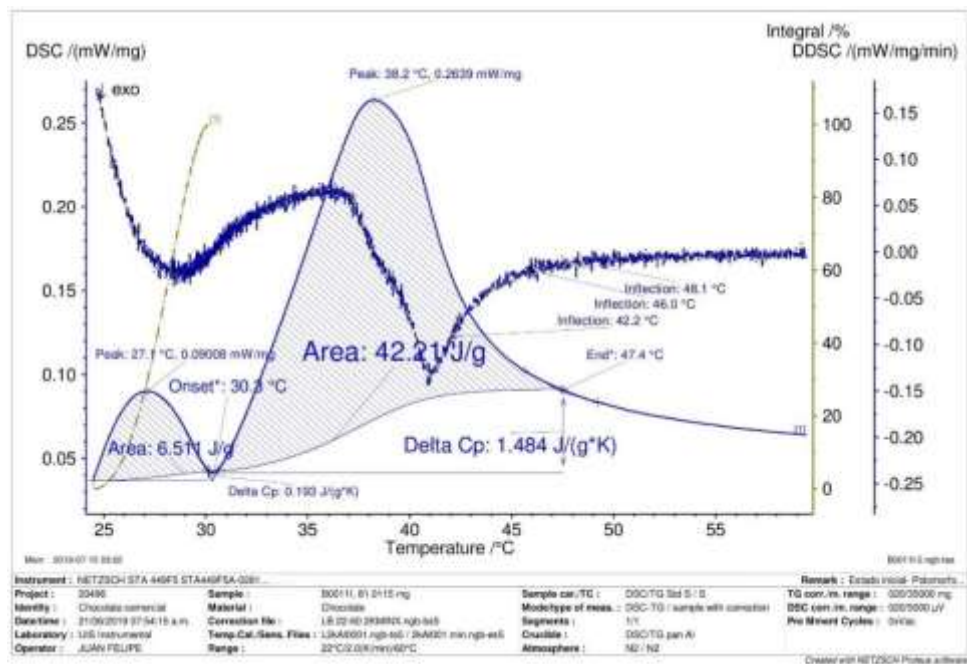
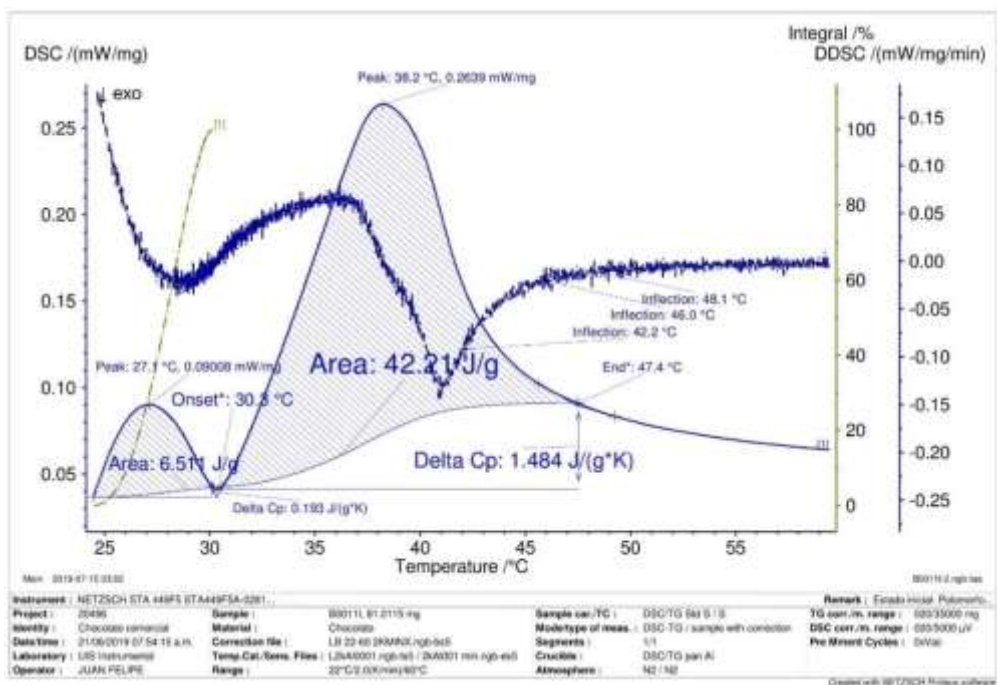
You created this PDF from an application that is not licensed to print to novaPDF printer (<http://www.novapdf.com/>)

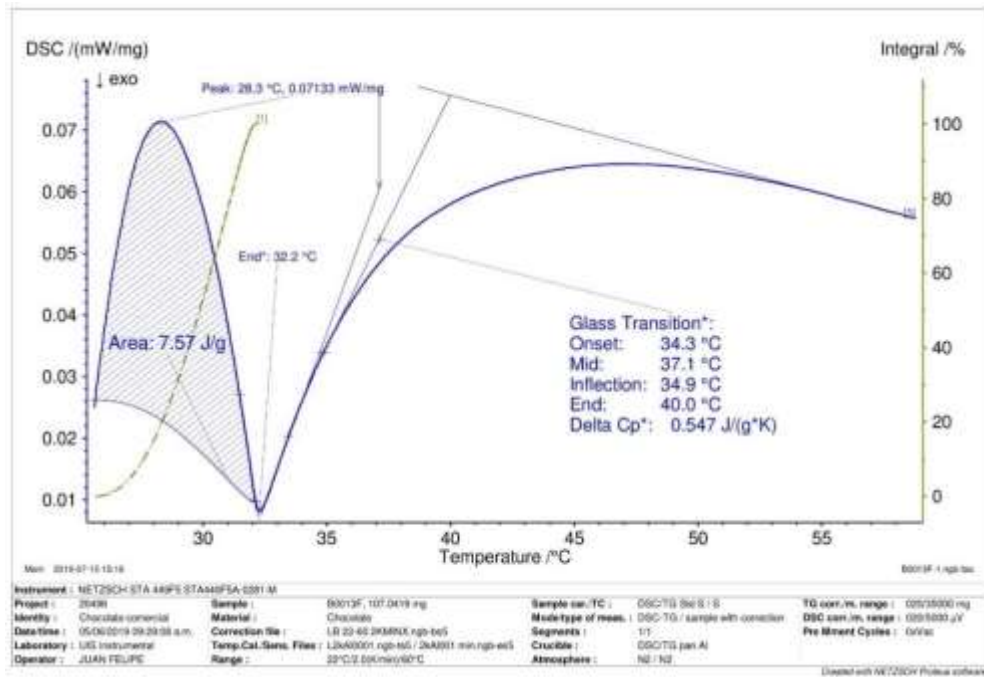
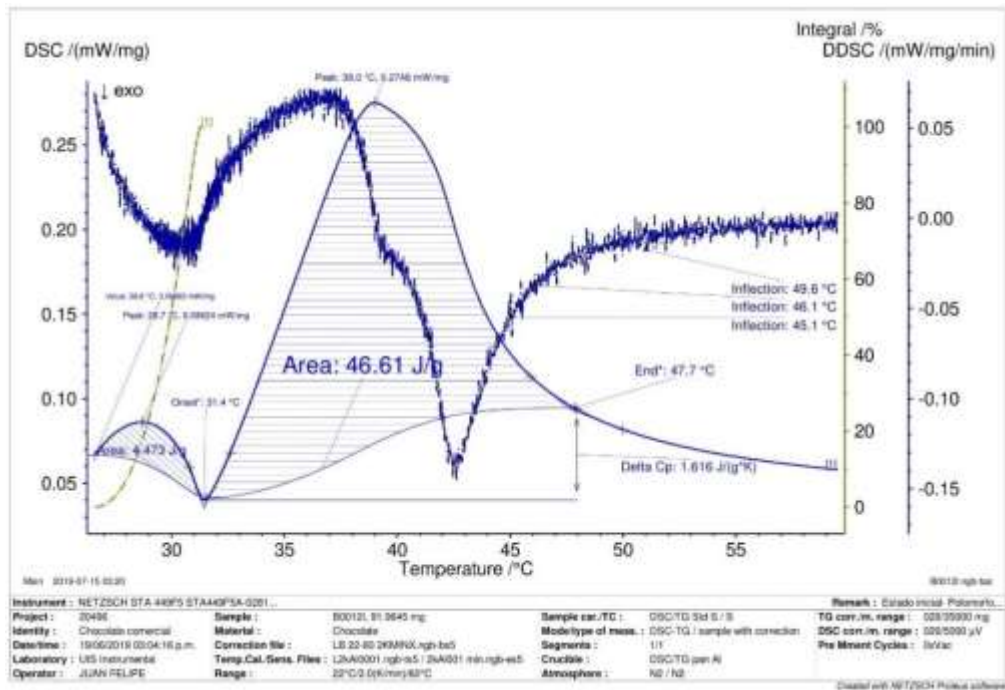


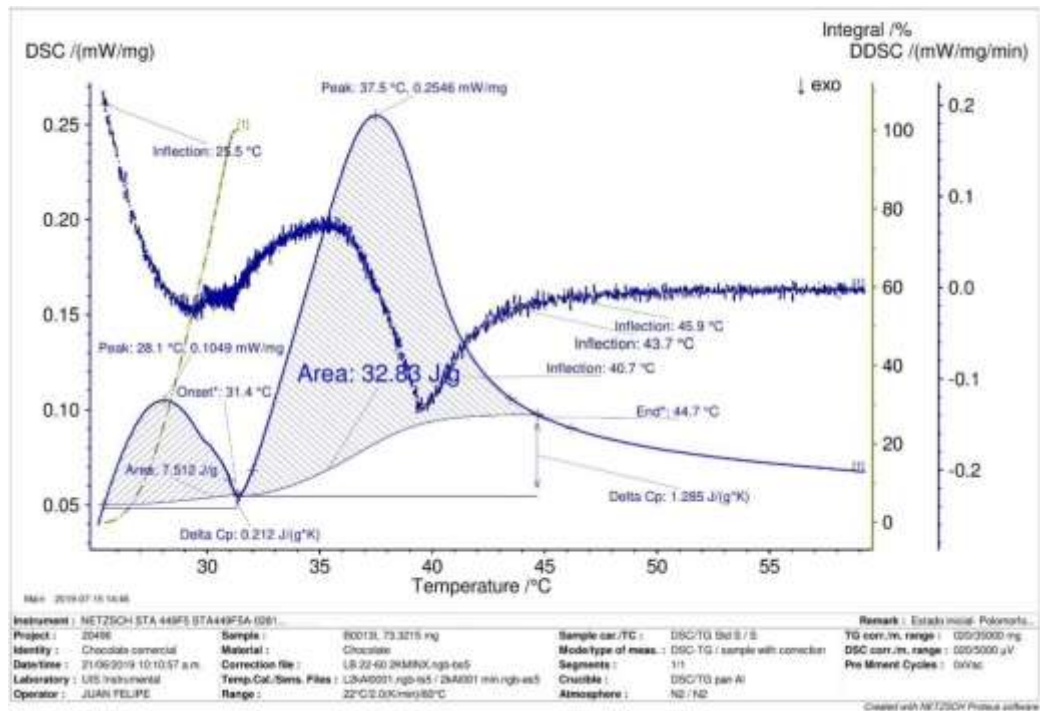
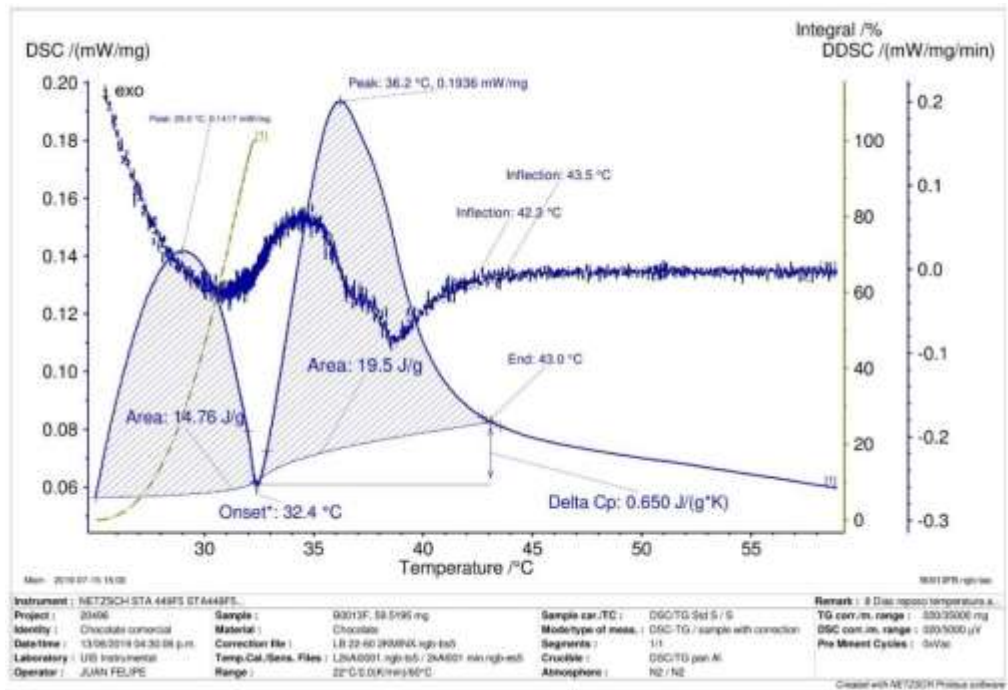


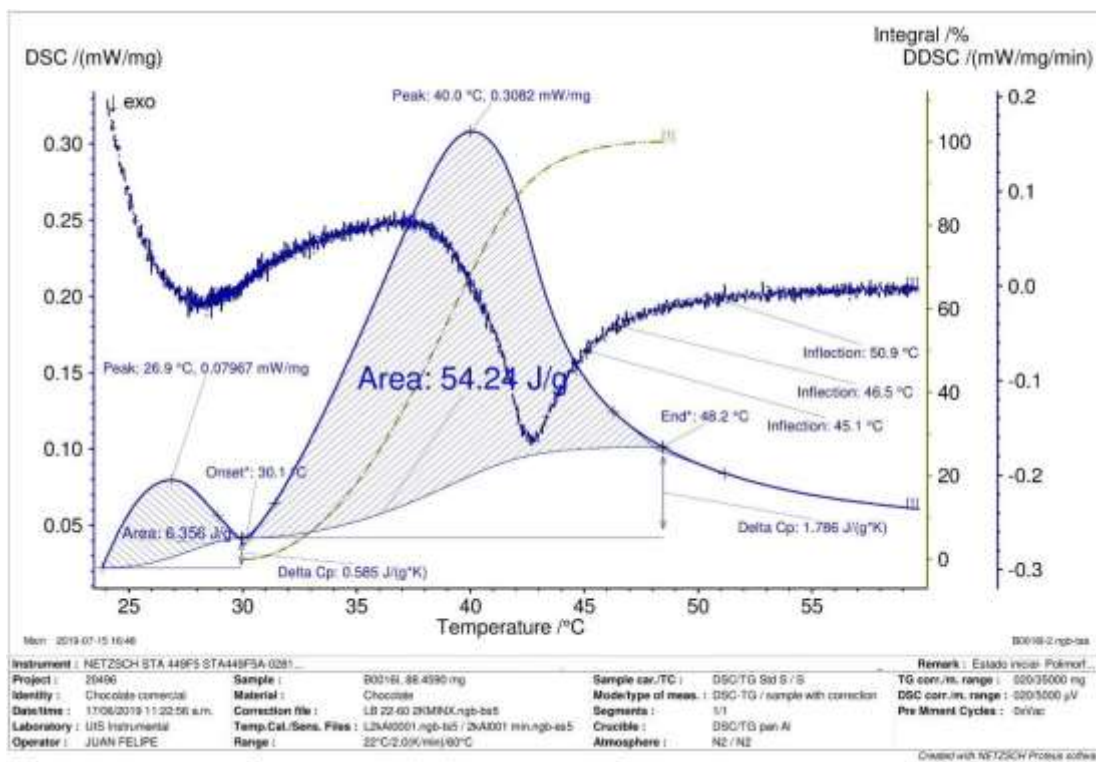
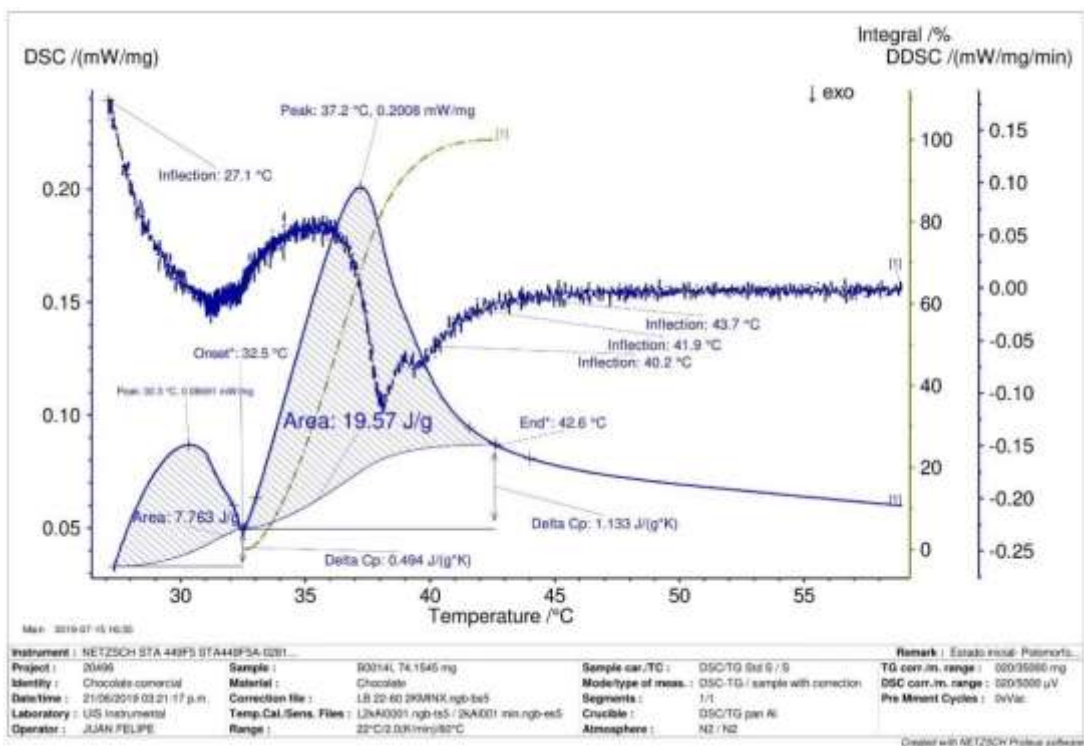


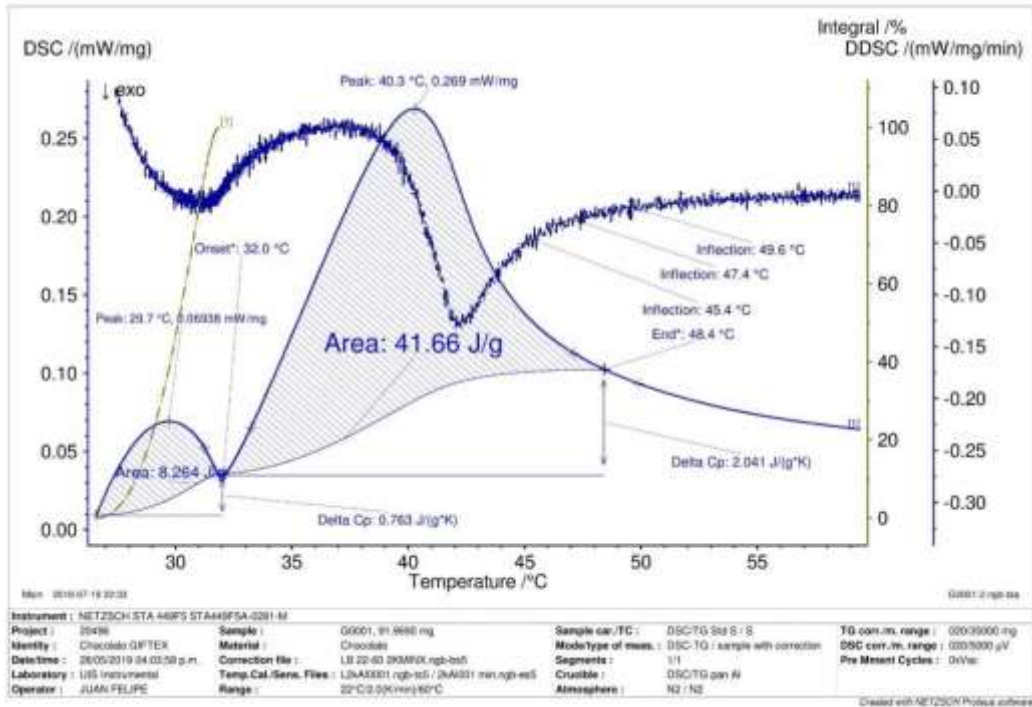
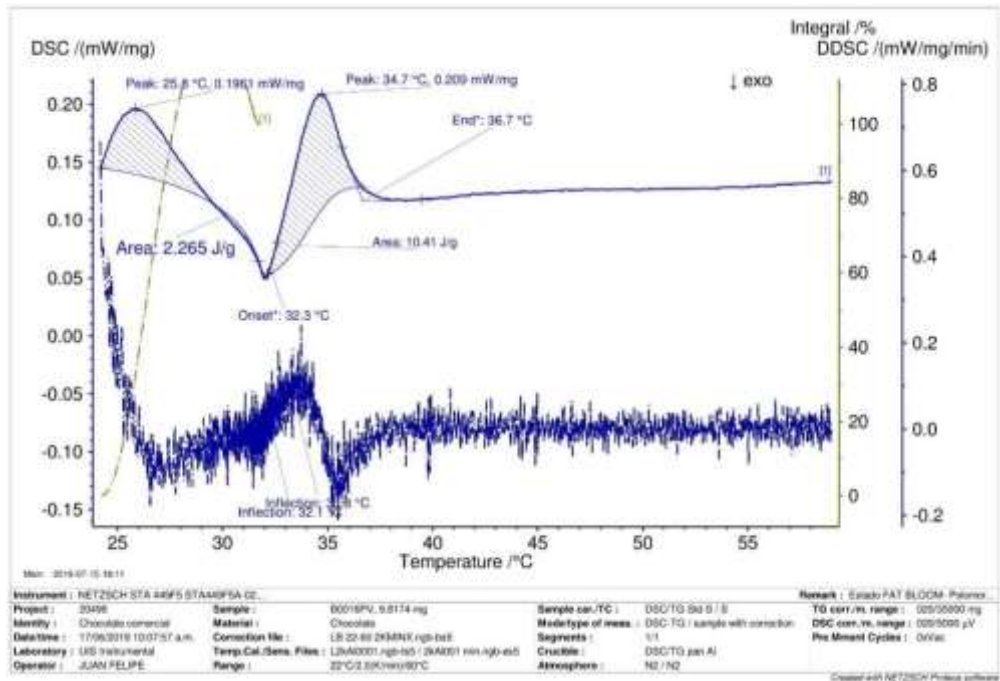


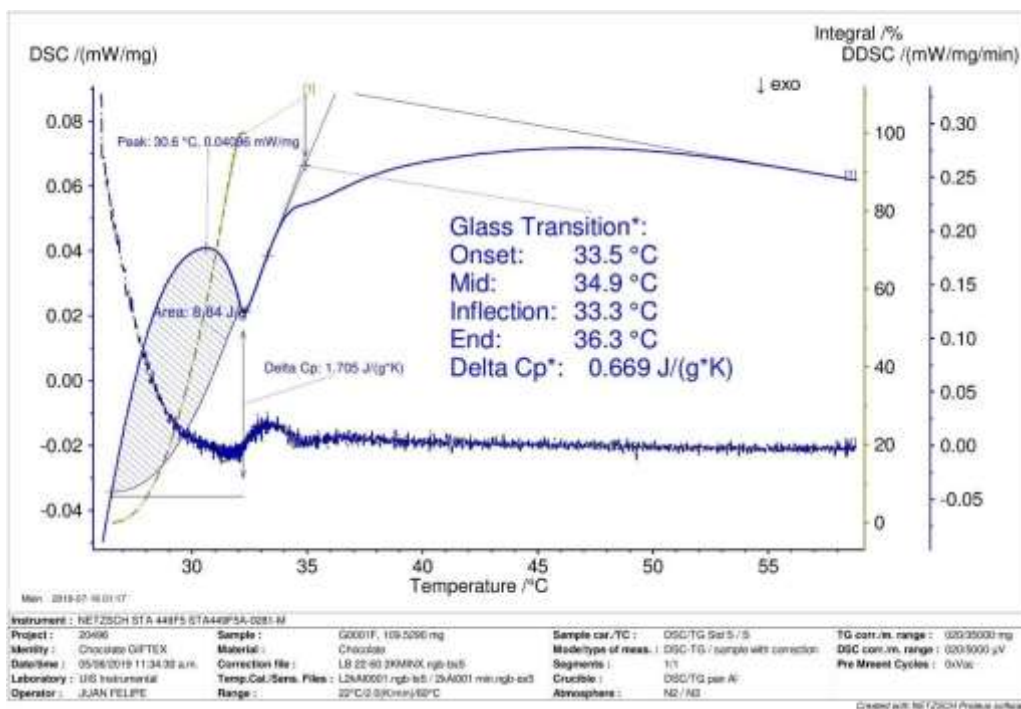
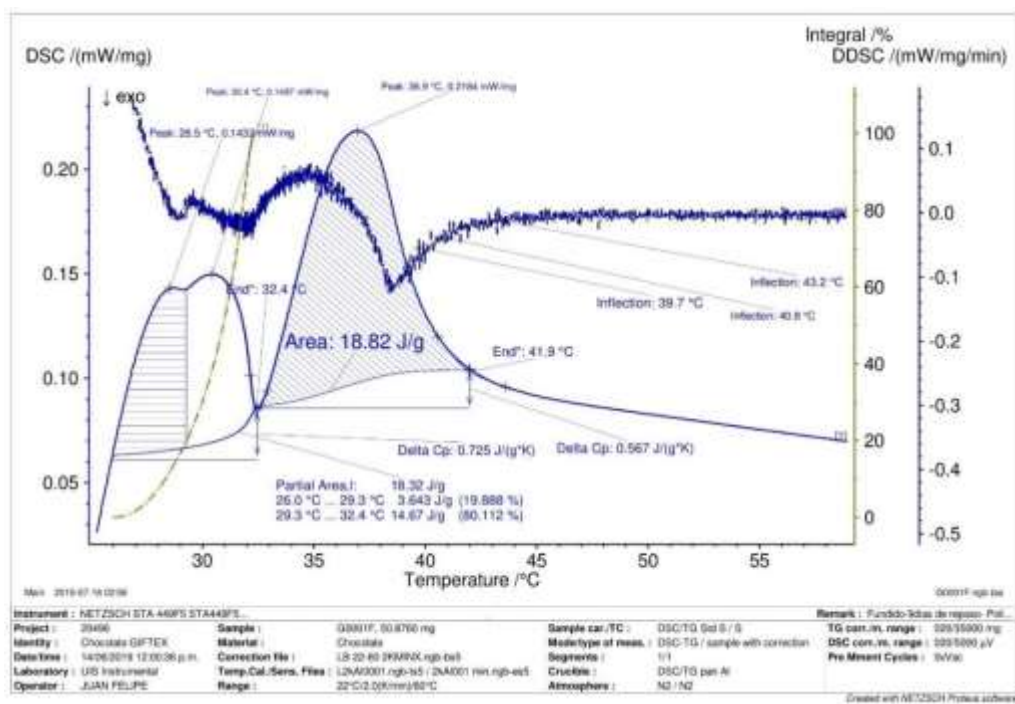


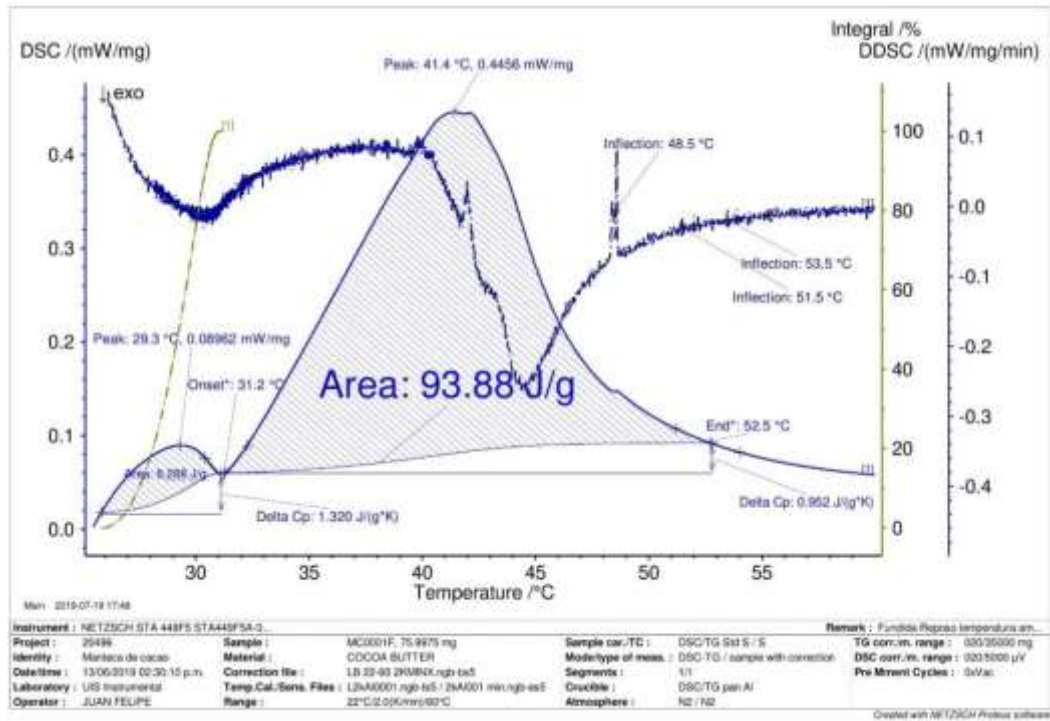
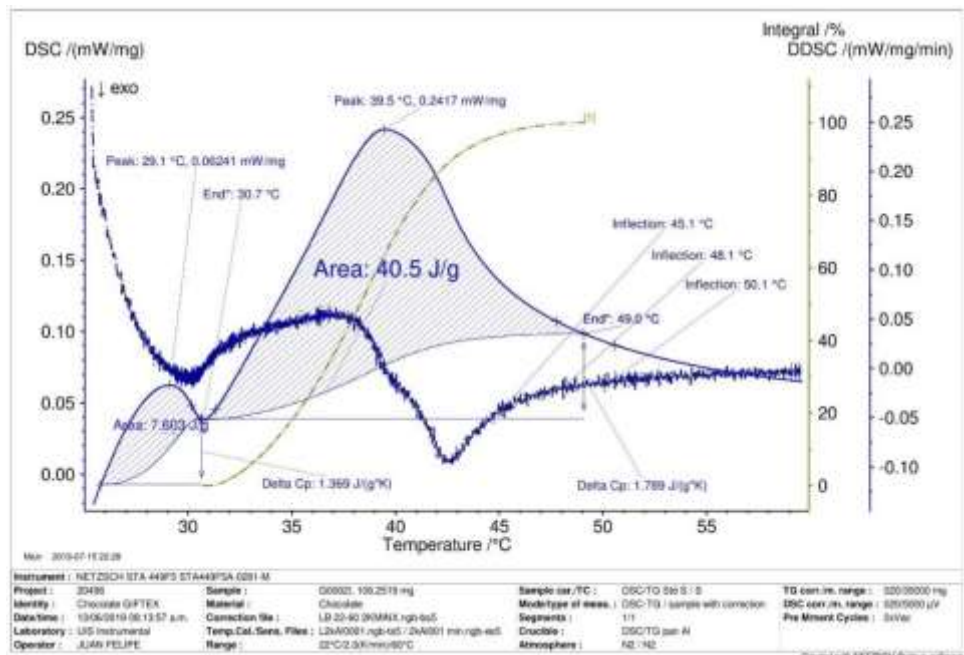


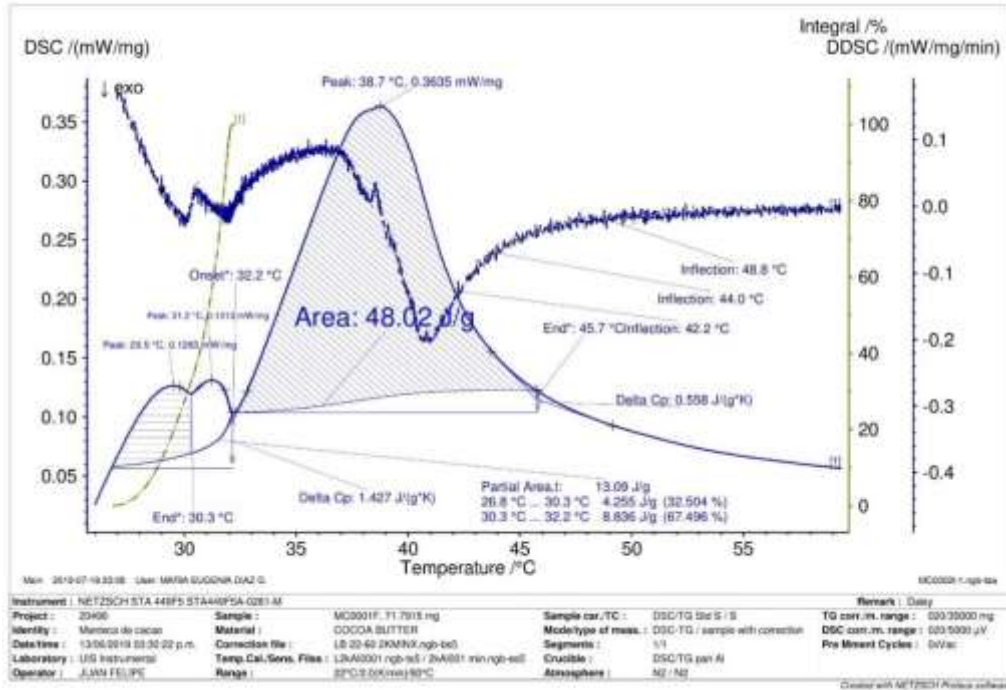
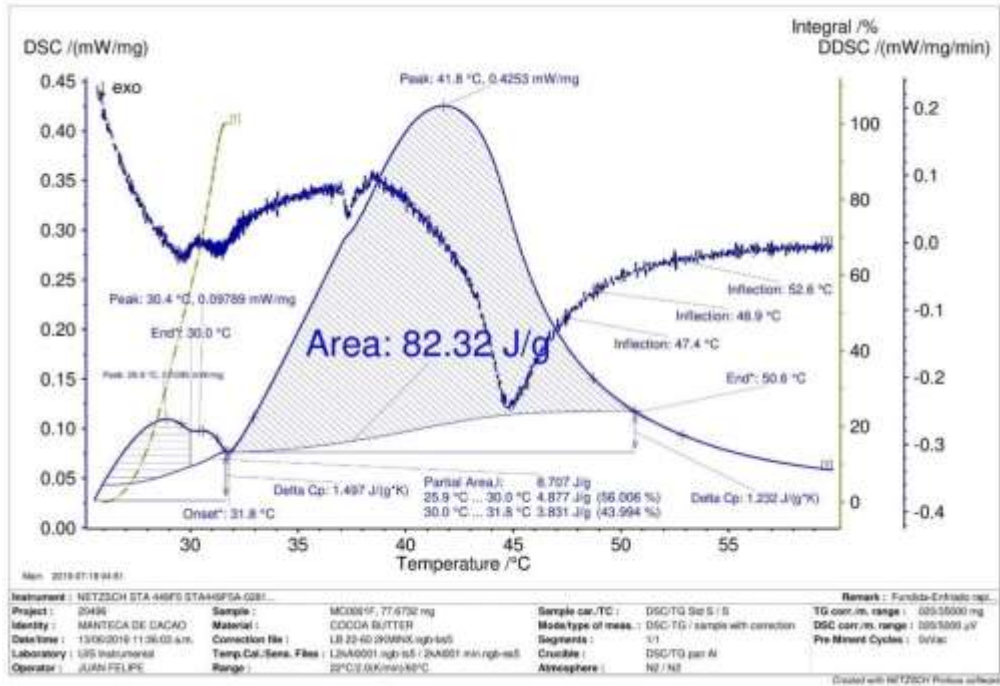












Anexo B. tabla de datos muestras de chocolate

Tabla A. Información de los productos de chocolate seleccionados como muestras para los análisis térmicos utilizando la técnica DSC desarrollada.

Código	Lugar de fabricación	Origen del cacao	Fabricante	Marca	Tipo de chocolate
1	Colombia Cundinamarca	Tolima	Cabuyaro SAS	Suagu	Chocolate oscuro artesanal
2	Colombia Cundinamarca	Tolima	Cabuyaro SAS	Suagu	Chocolate oscuro artesanal
3	Colombia Cundinamarca	Tolima	Cabuyaro SAS	Suagu	Chocolate oscuro artesanal
5	Colombia Cundinamarca	Tolima	Cabuyaro SAS	Suagu	Chocolate oscuro artesanal
6	Colombia Cundinamarca	Tolima	Cabuyaro SAS	Suagu	Chocolate oscuro artesanal
7	Colombia Cundinamarca	Tolima	Cabuyaro SAS	Suagu	Chocolate oscuro artesanal
9	Colombia Antioquia	Urabá-Antioquia	Chocolate Colombia	PARAMILLO	Chocolate oscuro
10	Colombia Antioquia	Bajo Cauca-Antioquia	Chocolate Colombia	PARAMILLO	Chocolate oscuro

Código	Lugar de fabricación	Origen del cacao	Fabricante	Marca	Tipo de chocolate
11	Colombia Cundinamarca	Viota- cundinamarca- Tequendama	BACATÁ chocolates	BACATÁ	Chocolate oscuro amargo
12	Colombia Cundinamarca	Arauca Saravena	BACATÁ chocolates	BACATÁ	Chocolate oscuro amargo
13	Colombia Cundinamarca	Pauna Boyacá	BACATÁ chocolates	BACATÁ	Chocolate oscuro amargo
14	Colombia Cundinamarca	Arauca Arauquita	Comestible ITALO SA	Gran Cacao	Chocolate Oscuro fino tipo gourmet
16	Colombia Cundinamarca	Arauca	Lok Foods SA	Lok premium chocolate	Chocolate Oscuro
17	Colombia Santander	Santander	GIFTEX	-	Chocolate oscuro Endulzado con mucilago
18	Colombia Santander	Santander	GIFTEX	-	Chocolate oscuro Endulzado con mucilago
19	-	-	Nacional de chocolates	-	Manteca de cacao
20	Colombia Santander	Santander	GIFTEX- Daisy	-	Manteca de cacao

Anexo C. Datos nutricionales y de composición de las muestras

Tabla B. Información nutricional y de composición suministrada por el fabricante de las muestras con alto contenido de cacao. seleccionadas para utilizar la técnica DSC desarrollada.

Código	Contenido de cacao (%)	Calorías (Cal/g)	Grasas totales (%p/p)	Grasas saturadas (%p/p)	Colesterol (%p/p)	Sodio (%p/p)	Carbohidratos totales (%p/p)	Fibra dietética (%p/p)	Azúcar (%p/p)	Azúcar añadido (%p/p)	Proteína (%p/p)
1	80	5	40	32	0	0	36	16	0	0	12
2	70	4,84	40	28	0	0	44	12	0	0	8
3	60	6,6	56	32	0	0	20	8	0	36	4
5	60	4,72	36	24	0	0	52	8	0	0	4
6	90	-	32	20	-	0	48	24	10	-	16
7	70	6	84	28	0	0	28	12	0	24	8
9	75	6,1	44,4	22,2	0,0	0,0	44,4	11,1	27,8	-	11,1
10	80	6,1	44,4	27,8	0,0	0,0	44,4	11,1	22,2	-	11,1
11	65	5,94	41,6	-	-	-	43,3	-	-	-	11,6
12	89	7,02	54	-	-	-	28	-	-	-	11,6
13	75	5,94	41,6	-	-	-	42,3	-	-	-	11,6
14	70	3,3	36,4	18,2	15151,5	75757,6	54,5	0,0	51,5	-	3,0
16	100	6,8	56	36	0	20000	28	16	0	0	12
17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	100	8,84	100	-	-	-	-	-	-	-	-
20	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-