

# CHOCOLATE

Palabras clave: Chocolate, polimorfismo, blanqueo.  
Key words: Chocolate, polymorphism, bloom.

Hay pocos alimentos tan apreciados por los consumidores como el chocolate. El árbol de cacao (*Theobroma cacao*) es nativo de América Central y Sudamérica. Hoy en día se cultiva alrededor del ecuador y se puede encontrar en la región del Caribe, África, al sureste de Asia y en islas del Pacífico sur como Samoa y Nueva Guinea. El chocolate se ha empleado desde aproximadamente el año 1100 A.C. Según estadísticas de 2012, el consumo mundial de chocolate está estimado en 2.800.000 toneladas al año. Este material tan valioso solidifica con un comportamiento muy complejo. Dependiendo de la velocidad de enfriamiento empleada y la temperatura de cristalización seleccionada se pueden obtener 6 formas polimórficas distintas cada una de las cuales tiene propiedades físicas características como distinto punto de fusión y distinta morfología cristalina. El color y la textura del producto final dependen de la forma polimórfica en la que haya cristalizado la manteca de cacao. La forma V es la forma preferida porque confiere al producto un color marrón uniforme, brillo y una textura adecuada. La forma VI posee cristales grandes y está siempre presente cuando se produce el fenómeno de blanqueo del chocolate. Este fenómeno es indeseable y termina con la vida útil del producto. Las mejores estrategias para evitar este problema es realizar un templado adecuado e impedir que el producto sufra variaciones térmicas durante el almacenamiento.

■ Jaime A. Rincón Cardona<sup>a</sup>  
María Lidia Herrera<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup> Universidad de San Martín, Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental.

<sup>b</sup> Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

\* lidia@di.fcen.uba.ar

There are few foods that people feel as passionate about, a passion that goes beyond a love for the "sweetness" of most candies or desserts. The cacao tree (*Theobroma cacao*) is a native of Central and South America. Today, it is cultivated around the equator and can be found in the Caribbean, Africa, South-East Asia and even in the South Pacific Islands of Samoa and New Guinea. Chocolate has been employed since approximately 1100 B.C. According to 2012 statistics its consumption worldwide is about 2.800.000 tons per year. This valuable material solidifies with a complex crystallization behavior. Depending on cooling rate and selected crystallization temperature, six different polymorphic forms may be obtained, each of which has different physical properties such as different melting points and different crystal morphology. Color and texture of final product depends on polymorphic form of crystalline cocoa butter. Form V is the preferred form because it gives the product a uniform brown color, bright and desired texture. Form VI develops big crystals and it is always present when chocolate blooming occurred. This phenomenon is undesired because it ends product life. The best strategy to avoid this problem is to perform an appropriate template during chocolate processing or to maintain a constant temperature during storage.

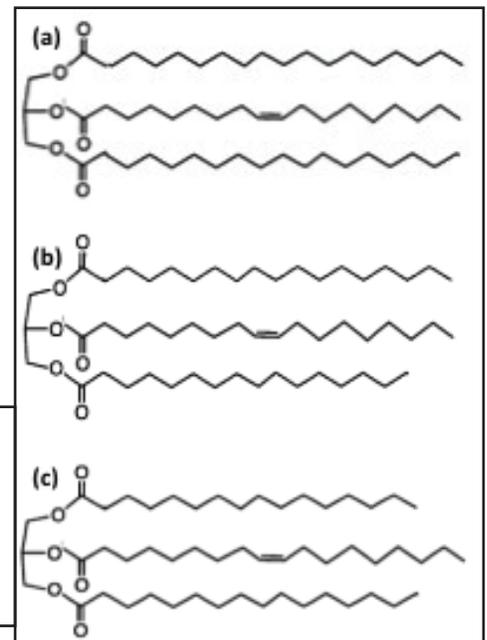
## ■ INTRODUCCIÓN

La manteca de cacao es una materia grasa de origen vegetal que se emplea en la producción de chocolate y productos de chocolatería. Esta industria tiene una gran demanda que crece año a año independientemente de las crisis económicas mundiales. El motivo por el cual es tan valiosa es que posee las propiedades óptimas para producir confituras. La manteca de cacao está formada fundamentalmente por tres triglicéridos. Los mismos son ésteres del glicerol y de los ácidos grasos esteárico (S), palmítico (P) y oleico (O). El glicerol es un trialcohol de tres carbonos. El ácido oleico se ubi-

ca generalmente en la posición 2 y los ácidos saturados en la posición 1 o 3. Las estructuras de estos triglicéridos se representan habitualmente con las siguientes siglas: SOS, POP y SOP (figura 1).

Esta estructura es una ventaja desde el punto de vista nutricional porque las enzimas digestivas atacan preferente-

**Figura 1:** Triglicéridos mayoritarios presentes en manteca de cacao (*Theobroma cacao*L.). (a) SOS, (b) SOP, (c) POP. (S: Esteárico, O: Oleico, P: Palmítico).



mente la posición 2 y el ácido graso que se absorbe más es el insaturado que es más beneficioso para la salud. La manteca de cacao posee distinta composición química dependiendo de cuál sea su procedencia. En la Tabla 1 se resumen las composiciones en triglicéridos de mantecas de cacao de diversas regiones geográficas (Luccas, 2001). La manteca de cacao de Indonesia, por ejemplo, tiene mayor porcentaje de los triglicéridos POS, SOS y POP que la manteca de cacao proveniente de Brasil.

Estos triglicéridos son solubles entre sí a todas las temperaturas y en los porcentajes que se encuentran habitualmente presentes. Las mezclas de SOS, POP y SOP se comportan como una sustancia pura. Esta compatibilidad entre triglicéridos brinda a la manteca de cacao atributos muy importantes desde el punto de vista tecnológico. Entre ellos podemos mencionar sus propiedades de fusión, cristalización, contenido de sólidos y estabilidad. Al ingresar un chocolate a la boca se produce la fusión de la manteca de cacao a alrededor de 34 °C. Esta fusión es abrupta, es decir, el producto pasa de contener 25% de grasa sólida a no contener materia sólida. En este

proceso el material toma energía de la cavidad bucal y produce esa sensación de frescura tan placentera que es típica del chocolate. Como el producto está líquido no se detectan cristales y no se siente ni una textura arenosa ni se pega al paladar como ocurre cuando las confituras se preparan con un chocolate formulado con una grasa más económica que no tiene la funcionalidad de la manteca de cacao. Por otro lado al fundirse rápidamente en la boca libera los aromas y sabores característicos del chocolate que son muy apreciados por el consumidor. La manteca de cacao alcanza los estándares de fusión que la mayoría de los consumidores relacionan con confituras de alta calidad. Si el producto de chocolatería se va a fabricar empleando un molde es deseable que el material solidifique en un tiempo óptimo que dependerá del tipo de producto deseado. Si la solidificación es muy rápida la capa esparcida en el molde puede no tener el mismo espesor en todo el producto o algunas zonas curvas del molde pueden no llenarse perdiéndose así las características buscadas para el producto. Si el tiempo es muy largo podrían incrementarse los costos de producción. Una receta para chocolate debe contener una cantidad de

sólidos mínima para formar una red cristalina que incluya todos los otros componentes del chocolate. Esta red debe tener además la suficiente rigidez para mantener la integridad de la estructura del producto durante la distribución y permitir que el consumidor pueda cortarlo fácilmente con un golpe seco. Es deseable además que el producto permanezca estable en el tiempo.

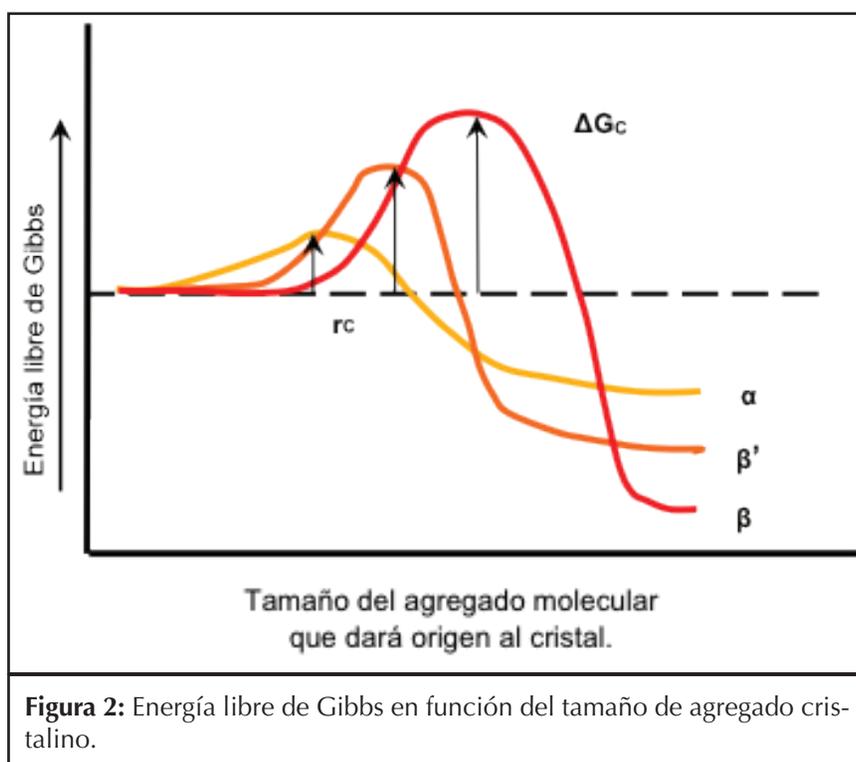
El procesamiento de confituras requiere el control de tres procesos físicos: la cristalización de la materia grasa, la morfología de los cristales que determina su habilidad para la formación de redes tridimensionales y las propiedades reológicas (textura, brillo, crocancia) de la pasta de chocolate. El chocolate consiste en una base grasa de manteca de cacao que es un sistema policristalino en el cual partículas finas de polvo de cacao (pasta), azúcar y leche en polvo están homogéneamente distribuidas. También contiene una pequeña cantidad de agua y emulsionantes. El factor más relevante involucrado en estos tres procesos físicos es el polimorfismo de la materia grasa. El comportamiento polimórfico determina la apariencia final del producto y su vida útil de estantería (Sato y Koyano, 2001).

**Tabla 1.** Principales triglicéridos (TAG) presentes en mantecas de cacao de distintos orígenes

TAG	País de Origen						
	Brasil	Costa de Marfil	Malasia	Gana	Ecuador	Indonesia	Costa Rica
POS	34,6	36,6	36,6	37,3	36,3	40,6	38,7
SOS	23,7	23,8	28,4	26,8	26,9	28,1	27,4
POP	14,0	15,9	13,8	15,2	15,3	19,9	17,8
SOO	8,4	6,0	3,8	4,5	4,8	3,6	5,5
PLiS	3,4	3,6	2,8	3,2	2,8	3,0	3,5
POO	5,5	4,4	2,7	2,6	3,5	1,6	2,6
SOA	1,6	1,6	2,5	2,2	2,1	0,5	0,4
PLiP	1,7	1,9	1,5	1,9	1,9	1,1	1,0
SLiS	2,1	1,8	2,0	2,1	1,5	1,7	3,0

## ■ POLIMORFISMO

Es la propiedad que tienen las materias grasas y otros materiales de formar más de un tipo de celda unidad (Walstra, 2003). Un sólido cristalino puede describirse como la repetición en el espacio de una celda unidad. Estas celdas pueden tener distintas geometrías y poseer distintas propiedades como punto de fusión y entalpía de fusión. La mejor técnica para estudiar las geometrías es la difracción de rayos X. Las muestras se colocan en un portamuestra y se someten a la acción de los rayos X. De acuerdo al orden que posea la estructura cristalina del material en estudio se obtiene un difractograma con distintos picos. Cada tipo de celda cristalina posee difractogramas con picos particulares. En el caso de materias grasas el estudio se realiza barriendo ángulos de  $0.88^\circ$  a  $30^\circ$ . En esta región aparecen dos tipos de señales: las señales que aparecen a ángulos altos e indican el tipo de ordenamiento de corto alcance y las señales que aparecen a ángulos bajos e indican cómo se organizan las moléculas en una capa, es decir cuál es el ordenamiento de largo alcance. Cada celda cristalina se caracteriza con estos dos grupos de señales. Las señales a ángulos altos permiten calcular lo que se llama espaciamientos cortos que son distancias características de cada celda cristalina. Las celdas cristalinas principales en las materias grasas son tres:  $\alpha$ ,  $\beta'$  y  $\beta$  (Sato et al., 1988). La celda  $\alpha$  tiene geometría hexagonal, el menor punto de fusión y la menor entalpía de las tres formas polimórficas más comunes. Esta celda es la primera que se obtiene cuando una materia grasa cristaliza (figura 2). Si bien la energía de activación de formación es la más baja de las tres formas polimórficas más comunes se transforma en tiem-



**Figura 2:** Energía libre de Gibbs en función del tamaño de agregado cristalino.

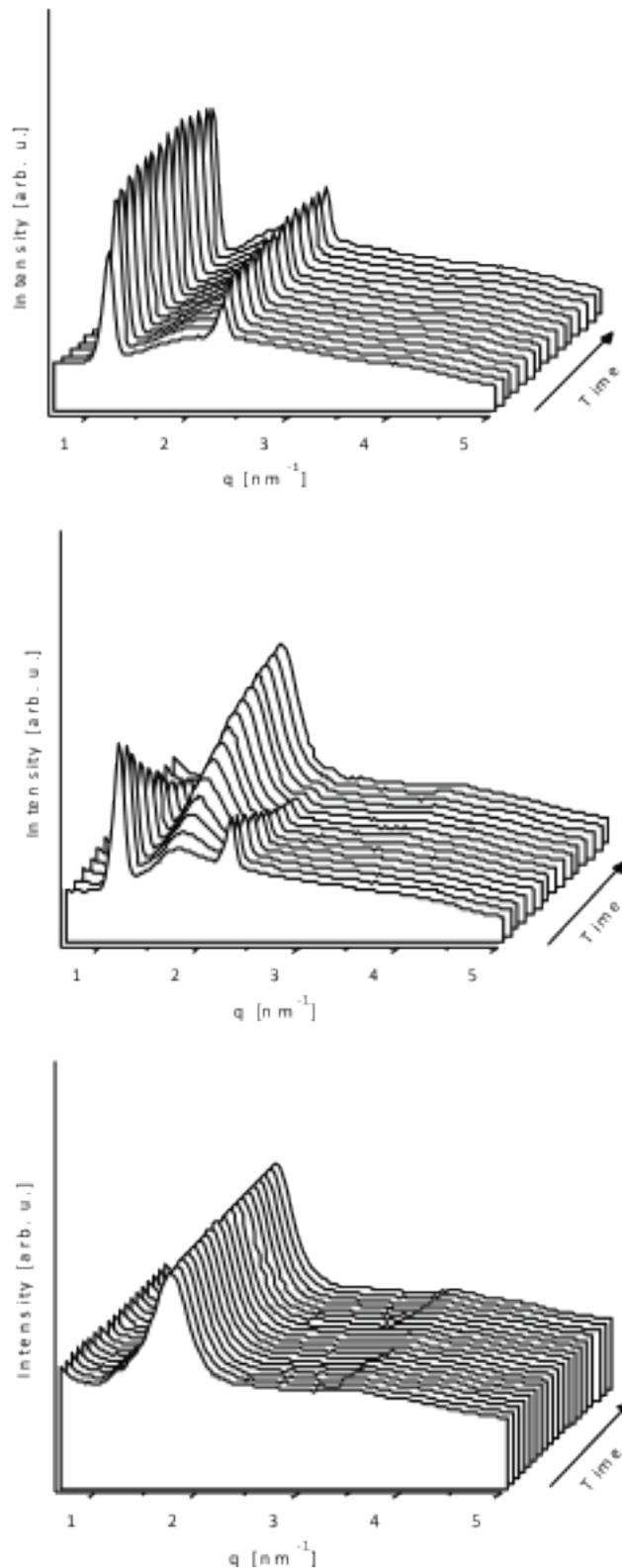
pos relativamente cortos en la forma  $\beta'$ . Esta última celda tiene geometría ortorrómbica. El punto de fusión, la entalpía de fusión y la energía de activación tienen valores intermedios entre la forma  $\alpha$  y la  $\beta$ . Una vez formada tiende a transformarse en la forma más estable que es la celda  $\beta$ . La misma tiene una geometría triclinica y posee los valores mayores de punto de fusión, energía de fusión y energía de activación de formación. Es decir que en una materia grasa siempre ocurre la transformación irreversible  $\alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$ . Las celdas  $\beta'$  y  $\beta$  poseen subtipos caracterizados por las señales a bajo ángulo. Estas señales permiten calcular los espaciamientos largos. De acuerdo a estos valores las celdas se pueden denominar  $\beta'_2$  o  $\beta'_1$  y  $\beta_2$  o  $\beta_1$  con el subíndice 2 indicando la menor estabilidad termodinámica. Existen además otros tipos de celdas menos comunes como la celda  $\gamma$ , la celda  $\delta$  y la celda sub- $\alpha$  de menor estabilidad que la celda  $\alpha$ .

La figura 3 muestra los resultados obtenidos al estudiar el comporta-

miento polimórfico de una estearina de girasol que se emplea como sustituto de manteca de cacao con dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS). Esta técnica emplea una fuente de luz muy intensa llamada luz sincrotrón que permite seguir un proceso en tiempo real. La muestra se coloca líquida en la celda de medida y se enfría rápidamente a  $5^\circ\text{C}$ . Luego se registran los difractogramas cada 1 minuto. Esta es una técnica muy poderosa que permite describir y cuantificar las formas polimórficas de una materia grasa según se vayan transformando unas en otras. La primera forma polimórfica que aparece es la forma  $\alpha$  y es la única presente durante los primeros 15 minutos de cristalización a  $5^\circ\text{C}$  (a). A los 16 min comienza a aparecer la forma  $\beta'_2$  (b). La forma  $\alpha$  tiene una vida de 30 minutos; a partir de ese tiempo solo la forma  $\beta'_2$  está presente (c).

## ■ CHOCOLATE.

La manteca de cacao presenta 6 formas polimórficas diferentes. Ellas son  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta'_2$ ,  $\beta'_1$ ,  $\beta_2$  y  $\beta_1$ .



**Figura 3:** Gráficos 3D en los que se muestran las medidas realizadas empleando dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS), en la zona que comprende ángulos entre  $0.88^\circ$  y  $1.57^\circ$  (1 a 5 expresado en valores de  $q$ ). Se adquirió un difractograma cada 1 minuto. La fuente empleada fue luz sincrotrón. La muestra es una estearina de girasol cristalizada a  $5^\circ\text{C}$ . La cristalización se siguió por 50 min. Las curvas incluidas en cada parte son las siguientes: (a) 0 a 15 min, (b) 16 a 30 min, (c) 31 a 50 min.

Habitualmente en el caso particular del cacao se emplea otra nomenclatura para estas celdas. Las mismas se conocen como I, II, III, IV, V, VI en orden de estabilidad termodinámica creciente. Cada forma polimórfica tiene un punto de fusión y una celda cristalina que lo caracteriza. La Tabla 2 resume las diferentes formas polimórficas de la manteca de cacao junto con sus puntos de fusión. Las formas I a V pueden obtenerse fundiendo la manteca de cacao, enfriando la misma rápidamente a  $5^\circ\text{C}$  y calentando nuevamente hasta  $37^\circ\text{C}$  a  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  (Sato y Koyano, 2001). La forma VI se obtiene sólo después de un almacenamiento prolongado.

Los tratamientos térmicos que se aplican a la preparación que dará origen al chocolate (enfriamiento/calentamiento/posterior enfriamiento) son muy importantes en su fabricación ya que los mismos determinarán la forma polimórfica obtenida en el producto. En el proceso más empleado actualmente el chocolate a  $40^\circ\text{C}$  se enfría hasta  $26\text{-}28^\circ\text{C}$ , luego se calienta hasta  $30\text{-}31^\circ\text{C}$  empleando un intercambiador de calor con paletas que raspan la superficie del recipiente. Cuando el chocolate se enfría de  $40^\circ\text{C}$  a  $26^\circ\text{C}$ , cristalizan juntas distintas formas polimórficas con estabilidad menor que la forma V. Al calentar las formas polimórficas metaestables se convierten en la forma V. En la etapa posterior de enfriamiento estos cristales que se encuentran en la forma V actúan de semillas para la formación de nuevos cristales en esa misma forma polimórfica. El porcentaje de cristales que se tiene en la etapa de calentamiento hasta  $30\text{-}31^\circ\text{C}$  varía entre 0.5 y 5%. La cristalización de la manteca de cacao está gobernada por el polimorfismo de los cristales de grasa y la forma polimórfica deseada en el producto final es la forma V, que es la segunda forma en estabilidad de las 6 formas polimórficas.

**Tabla 2.** Formas cristalinas de la manteca de cacao con sus respectivas nomenclaturas sistemáticas y sus puntos o rangos de fusión.

Duck (1964)	Wille e Lutton (1966)	Chapman (1971)	Huyghebaert e Hendrickx (1971)	Merkens e Vaeck (1980)	Davis e Dimick (1986)
$\gamma$ 18,0	I 17,3		I 14,9-16,1	$\gamma$ 16,0-18,0	I 13,1
$\alpha$ 23,5	II 23,3		II 17,0-23,2	$\alpha$ 20,7-24,2	II 17,7
$\beta''$ 28,0	III 25,5	III 20,7	III 22,8-27,1		III 22,4
$\beta'$ 33,0	IV 27,5	IV 25,6	IV 25,1-27,4	$\beta'$ 26,0-28,0	IV 26,4
$\beta$ 34,4	V 33,9	V 30,8	V 31,3-33,2	$\beta$ 33,7-34,9	V 30,7
	VI 36,3	VI 32,3	VI 34,9		VI 33,8

ficas. Por eso estos tratamientos térmicos que habitualmente se conocen como proceso de templado son una etapa clave en la manufactura de chocolate.

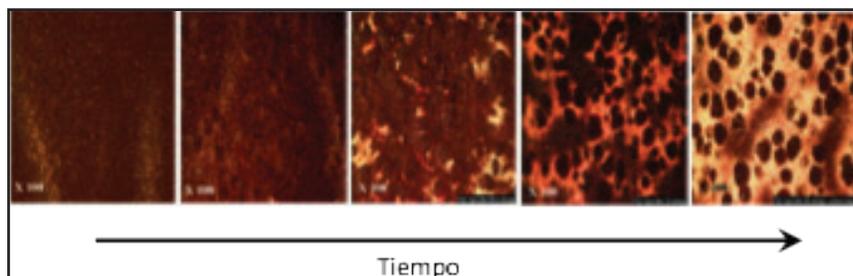
**■ BLANQUEO DEL CHOCOLATE.**

El blanqueo del chocolate o fat bloom como se lo denomina en Inglés está directamente relacionado con la fase grasa con la que se ha formulado. El impacto de este fenómeno es muy grande desde el punto de vista comercial. Entre los atributos sensoriales principales del chocolate se pueden mencionar su color y brillo. El consumidor espera que el color sea un marrón parejo y en general prefiere una superficie brillante a una mate. El comportamiento de cristalización de la materia grasa está directamente relacionado con la apariencia final del producto. Cuando los cristales son pequeños y forman una red cristalina homogénea la superficie refleja la luz en forma uniforme. Cuando los cristales son grandes el color es desparejo y la superficie es rugosa. Se llama blanqueo a las modificaciones en la estructura cristalina que tienen como consecuencia un cambio de apariencia en el producto. La superficie puede presentar zonas de colores que varían entre el gris oscuro

ro y el blanco y tener una apariencia de puntos, rayas, formas irregulares o marmoladas. En la figura 4 se muestra un ejemplo de blanqueo. Este cambio de apariencia hace que el producto sea rechazado por el consumidor quien frecuentemente lo asocia a contaminación microbiana. Si bien no existen estadísticas de las pérdidas que ocasiona el blanqueo del chocolate los fabricantes de confituras lo consideran un problema importante.

El blanqueo del chocolate es uno de los fenómenos más estudiados en la ciencia de alimentos (Sato et al., 1989; Hachiya et al., 1989a; Hachiya et al., 1989b; Hartel, 1996; Tietz and Hartel, 2000; Loisel et al., 1998; Cisneros et al., 2006; Sonwai and Mackley, 2006; Pore et

al., 2009; Le Révérend et al., 2010; Wang et al., 2010; Teles dos Santos et al., 2011). Estudios científicos han mostrado que solo una pequeña porción de la materia grasa está presente en la zona blanqueada. Widlak y Hartel (2012) determinaron que en confituras y chocolates severamente afectados por el blanqueo la porción de la materia grasa involucrada en el fenómeno era el 1.5% del total de la grasa de la formulación. El blanqueo del chocolate es el resultado de dos problemas en la estabilidad: no haber obtenido una cantidad adecuada de cristales de la forma polimórfica V por haber realizado el templado en una forma inapropiada o haber sufrido fluctuaciones térmicas durante el almacenamiento y distribución del producto que produjeran fusión y recristalización de la materia grasa



**Figura 4:** Gráficos 3D en los que se muestran las medidas realizadas empleando Micrografías enseñando los cambios de apariencia en superficie para chocolate negro impropriadamente preparado, después de almacenar a 25 °C durante (a) recién enfriado (0 h), (b) 24 h, (c) 48 h, (d) 72 h y (e) 96 h.

en una forma polimórfica inadecuada. En los chocolates rellenos también puede producirse migración en la interfase formada entre el chocolate de la cobertura y el relleno que contiene materias grasas.

El fenómeno de blanqueo puede ser consecuencia de un solo factor o de una combinación de factores que interactúan entre sí. Es un fenómeno complejo que no siempre se produce por un único mecanismo. Por esta razón es un fenómeno difícil de controlar. Sin embargo, cuando se produce blanqueo siempre se encuentra presente la forma polimórfica VI. Es decir que el blanqueo está estrechamente relacionado con el polimorfismo de la materia grasa. Además de las causas mencionadas anteriormente, entre los factores internos involucrados en este fenómeno se pueden mencionar: incompatibilidad entre las materias grasas presentes (en el caso de mezclas), sensibilidad a las fluctuaciones de temperatura de la grasa empleada, la presencia de pequeñas cantidades de lípidos distintos a los triglicéridos y la obtención de productos con superficies defectuosas que estimulan cambios en la forma cristalina de la materia grasa. Entre los factores externos más importantes se puede mencionar la temperatura de almacenamiento y, como ya se mencionó, son particularmente importantes las fluctuaciones térmicas durante el almacenamiento y distribución. Todo factor químico, físico o ambiental que produzca una modificación de la estructura cristalina del chocolate puede ocasionar blanqueo del mismo.

#### ■ ALGUNOS FACTORES QUE CONTRIBUYEN AL BLANQUEO

Cuando se tiene una mezcla de grasas las mismas pueden resultar incompatibles. Si se mezclan dos grasas compatibles de distintos pun-

tos de fusión se observa que el punto de fusión disminuye en forma lineal con el incremento del componente de menor punto de fusión. Por ejemplo, cuando se mezcla manteca de cacao de Malasia con manteca de cacao de la región de Bahía en el norte de Brasil el contenido de sólidos resultante es el esperado teniendo en cuenta la proporción de cada una en la mezcla. La manteca de cacao de Malasia tiene un contenido de triglicéridos compuestos por dos ácidos grasos saturados y uno insaturado y un contenido de grasa sólida a una dada temperatura superior al de la manteca de cacao de Bahía. En contraste con lo que ocurre con las grasas compatibles, cuando se mezclan dos grasas incompatibles se produce la formación de un eutéctico, es decir que hay una disminución del contenido de sólidos con respecto al esperado a partir de los contenidos de las grasas individuales considerando las proporciones de cada una en la mezcla. Las grasas incompatibles tienden a separarse, es decir, tienden a formar cristales que no contienen triglicéridos de ambas fuentes y la concentración a la cual se separan definitivamente indica el límite de solubilidad. En este tipo de sistemas frecuentemente se observa blanqueo. Un ejemplo es una mezcla de 30% de manteca de cacao de Ghana y 70% de una mezcla de aceite de palmiste y la fracción media de grasa de palma.

Algunos rellenos poseen aceites en su formulación. Los mismos pueden migrar desde el relleno a la cobertura. También puede ocurrir que lípidos de la cobertura migren al aceite dependiendo de la diferencia de concentraciones. Además del gradiente de concentraciones el líquido puede moverse por capilaridad del centro a la periferia. Una vez que el líquido llega a la cobertura las dos materias grasas se mezclan y de acuerdo con la compatibilidad

o incompatibilidad que tengan ocurrirá o no blanqueo. Por otro lado, la migración de aceite diluirá los cristales de manteca de cacao. Los mismos tendrán mayor movilidad y se producirá re-cristalización en la forma VI que se verá en la superficie del producto como blanqueo. La velocidad con que el líquido migre dependerá de la dureza de la grasa, cuáles sean los otros componentes presentes (azúcar, sólidos de cacao, sólidos de leche, emulsionantes) y porosidad de la confitura. En un chocolate poroso se produce rápidamente migración de materia grasa en estado líquido a la superficie. En un producto de estas características la aparición de blanqueo es muy rápida.

#### ■ MECANISMOS INVOLUCRADOS EN EL BLANQUEO

La causa principal del blanqueo es la transformación polimórfica de la forma V a la VI. Existen dos tipos de transformación polimórfica: una transformación en el estado sólido y una mediada por líquido. El líquido se forma cuando triglicéridos de menor punto de fusión como SLS, PLS, SOO, POO (Tabla 1) presentes en la manteca de cacao se funden. L representa al ácido linoleico. A temperaturas por debajo de 22 °C, el contenido de sólidos de la materia grasa es alto. En estas circunstancias la transformación ocurre en el estado sólido y la nucleación de la forma VI ocurre en el seno del cristal de la forma V. Sin embargo, como el porcentaje de líquido es pequeño los cristales no crecen formando las agujas largas características de la forma VI y este tipo de transformación es menos evidente en el producto. En contraste la transformación mediada por líquido ocurre a temperaturas superiores a 22 °C en las que el contenido de sólidos de la manteca de cacao es bajo. En este tipo de transformación polimórfica

la transferencia de masa juega un rol muy importante. La nucleación de la forma VI se puede iniciar tanto en el líquido como en la superficie de los cristales de la forma V. En esta matriz con un contenido de líquido alto los cristales de la forma VI crecen con su morfología característica que es la de agujas planas de tamaño grande.

Si bien la transformación polimórfica de la forma V a la VI es la causa más importante del blanqueo del chocolate también se puede producir cuando la cristalización ocurre en condiciones no controladas y se forman las formas III y IV. Éstas se transforman en el seno del líquido en la forma V la que crece dando cristales de mayor tamaño que los que se obtienen durante el correcto templado y producen blanqueo de la superficie. En todos los casos cuando se produce blanqueo se produce un incremento de las concentraciones de POP y SOS en los cristales y una disminución de POS.

Estos mecanismos descriptos nos dan pistas de cómo reducir el blanqueo en el chocolate. Una de las estrategias empleadas es disminuir la velocidad de nucleación de la forma VI. Para esto la temperatura de almacenamiento del chocolate debe ser menor a 22 °C. La mezcla con grasas especiales es otra estrategia para evitar la formación de la forma VI. Estas grasas se incorporan en la forma V y ayudan a impedir la transformación de la forma V a la VI. Otro enfoque habitualmente usado es disminuir la velocidad de crecimiento de los cristales de la forma VI presentes en la matriz líquida. Para esto podrían emplearse impurezas como por ejemplo emulsionantes. También podría disminuirse la velocidad de difusión de los triglicéridos en el medio lo que se logra aumen-

tando la viscosidad.

### ■ CONTROL DE LA CRISTALIZACIÓN DE LA MANTECA DE CACAO

El objetivo central de controlar la cristalización de la manteca de cacao es lograr que la misma cristalice en la forma V y que no se produzca blanqueo. Algunos componentes menores de la manteca de cacao como glicolípidos, fosfolípidos y ácidos grasos saturados actúan como semillas que inducen la cristalización de la manteca de cacao. Las moléculas de fosfolípidos poseen cabezas polares grandes y ácidos grasos similares a los de los triglicéridos. La interacción entre las moléculas de triglicéridos de la manteca de cacao y los ácidos grasos que forman los fosfolípidos está estéricamente impedida por las cabezas polares de los fosfolípidos. Por esta razón en este contexto los triglicéridos cristalizan más lentamente y la forma VI aparece con más dificultad.

El agregado de cristales de grasa como semillas es una forma muy apropiada de controlar la cristalización de las materias grasas. Hay acuerdo en la literatura científica que estas semillas deben reunir algunas características para ser efectivas como estar en la misma forma polimórfica, tener ácidos grasos similares y estabilidad térmica es decir que no funda a la temperatura seleccionada para sembrar. Estas semillas tampoco deben ser solubles en la fase líquida de la manteca de cacao. Un triglicérido que ha tenido gran éxito como semilla es el formado por el ácido behénico (B) y el oleico (O) llamado BOB (Hachiya et al., 1989b; Koyano et al., 1990). Este triglicérido tiene el mismo comportamiento polimórfico que SOS, los puntos de fusión de las correspondientes formas polimórficas son 10 a 15 °C mayores que los de SOS y el ácido behénico tiene 4 carbonos

más que el esteárico. Las semillas de BOB en la forma polimórfica  $b_2$  reúnen 4 condiciones muy importantes desde el punto de vista tecnológico: 1) aceleran la cristalización, 2) no es necesario emplear templado, 3) la manteca de cacao sembrada cristaliza en la forma V y 4) los cristales formados son pequeños y no crecen en mucho tiempo con lo que se retarda considerablemente el fenómeno de blanqueo. Otros triglicéridos como SSS combinado con un emulsionante (tristearato de sorbitan) se han empleado para controlar la cristalización de la manteca de cacao. Si bien han tenido algún efecto no han resultado tan eficientes como BOB.

La sonicación se emplea en varios procesos en tecnología de alimentos. La aplicación de este tipo de energía permite modificar el proceso de cristalización. En el caso del chocolate se ha empleado para cristalizar la manteca de cacao en la forma V directamente del líquido sin necesidad de realizar un templado. Este tratamiento se aplica por muy cortos tiempos (3 segundos). El empleo de tiempos más largos trae aparejado un aumento de temperatura que produce la fusión de la forma V. Otra forma de acelerar la transformación de las formas inestables en la forma V es el empleo de fuerzas de cizalladura. Los sistemas en los que se emplea este tratamiento sufren una transformación de la forma III directamente a la V.

### ■ CONCLUSIÓN.

El polimorfismo de una materia grasa está estrechamente ligado a las propiedades macroscópicas de los productos formulados con la misma. La manteca de cacao posee seis formas polimórficas cada una de las cuales posee propiedades físicas características. La forma V es la forma deseada porque le confiere al chocolate un color marrón homogé-

neo y un brillo muy apreciado por el consumidor. El proceso de templado es la estrategia más empleada en la industria para cristalizar la manteca de cacao en la forma V. Para mantener la calidad del producto es muy importante que el mismo no esté sujeto a fluctuaciones térmicas.

### ■ GLOSARIO.

**Ácido graso esteárico:** es una molécula con una cadena saturada de 18 carbonos.

**Ácido graso palmítico:** es una molécula con una cadena saturada de 16 carbonos.

**Ácido graso oleico:** es una molécula con una cadena de 18 carbonos y una insaturación.

**Ácido graso behénico:** es una molécula con una cadena saturada de 22 carbonos.

**Eutéctico:** (del griego: bajo punto de fusión) Componente formado por dos fases que tienen bajo punto de fusión.

**Sonificación:** aplicación de la energía sónica (generalmente ultrasónicos) para agitar las partículas de una muestra, con diversos fines científicos o industriales.

### ■ REFERENCIAS

Cisneros A., Mazzanti G., Campos R., Marangoni A.G. (2006) Polymorphic Transformation in Mixtures of High- and Low-Melting Fractions of Milk Fat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54, 6030–6033.

Hachiya I., Koyano T., Sato K. (1989a) Seeding Effects on Solidification Behavior of Cocoa Butter and Dark Chocolate. I. Kinetics of Solidification. *Journal of American Oil Chemists' Society* 66, 1757-

1762.

Hachiya I., Koyano T., Sato K. (1989b) Seeding Effects on Solidification Behavior of Cocoa Butter and Dark Chocolate. II. Physical Properties of Dark Chocolate. *Journal of American Oil Chemists' Society* 66, 1763-1770.

Hartel R.W. (1996) Applications of Milk-Fat Fractions in Confectionery Products. *Journal of American Oil Chemists' Society* 73, 945-953.

Koyano T., Hachiya I., Sato K. (1990) Fat Polymorphism and Crystal Seeding. Effects on Fat Bloom Stability of Dark Chocolate. *Food Structure* 9, 231-240.

Le Révérend B.J.D., Fryer P.J., Coles S., Bakalis S. (2010) A Method to Qualify and Quantify the Crystalline State of Cocoa Butter in Industrial Chocolate. *Journal of American Oil Chemists' Society* 87, 239–246.

Loisel C., Keller G., Lecq G., Bourgaux C., Ollivon M. (1998) Phase Transitions and Polymorphism of Cocoa Butter. *Journal of American Oil Chemists' Society* 75, 425-439.

Luccas, V. In *Fracionamento Termico e Obtenção de Gorduras de Cupuaçu Alternativas a Manteiga de Cacao para uso na Fabricação de Chocolate*, Ph.D. thesis, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 2001,

<http://libdigi.unicamp.br/document/?code=vtls000235715>.

Pore M., Seah H.H., Glover J.W.H., Holmes D.J., Johns M.L., Wilson D.I., Moggridge G.D. (2009) In-Situ X-Ray Studies of Cocoa Butter Droplets Undergoing Simulated Spray Freezing 86, 215-225.

Sato K., Arishima T., Wanga Z.H.,

Ojima K., Sagi N., Mori H. (1989) Polymorphism of POP and SOS. I. Occurrence and Polymorphic Transformation. *Journal of American Oil Chemists' Society* 66, 664-674.

Sato K., Koyano T. Crystallization Properties of Cocoa Butter. In: *Crystallization Processes in Fats and Lipid Systems*. Edited by N. Garti and K. Sato. Marcel Dekker, Inc. New York. 2001.

Sonwai S., Mackley M.R. (2006) The Effect of Shear on the Crystallization of Cocoa Butter. *Journal of American Oil Chemists' Society* 83, 583–596.

Teles dos Santos M., Le Roux G.A.C., Gerbaud V. (2011) Phase Equilibrium and Optimization Tools: Application for Enhanced Structured Lipids for Foods. *Journal of American Oil Chemists' Society* 88, 223–233.

Tietz R.A., Hartel R.W. (2000) Effects of Minor Lipids on Crystallization of Milk Fat-Cocoa Butter Blends and Bloom Formation in Chocolate. *Journal of American Oil Chemists' Society* 77, 763-771.

Walstra P. Crystallization. In: *Physical chemistry of foods*. Marcel Dekker Inc., New York. 2003, 583-649.

Wang F., Liu Y., Shan L., Jin Q., Wang X., Li L. (2010) Blooming in Cocoa Butter Substitutes Based Compound Chocolate: Investigations on Composition, Morphology and Melting Behavior. *Journal of American Oil Chemists' Society* 87, 1137–1143.

Widlak N. R., Hartel R. W. Causes and Best Manufacturing Practices to Minimize Bloom in Confections. In: *Cocoa Butter and Related Compounds*. Edited by N. Garti, N.R. Widlak. AOCS Press. Urbana. 2012.