



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**DESARROLLO DE UNA SOLUCIÓN PARA
REDUCIR LOS EFECTOS DE LA MIGRACIÓN
DE ACEITE EN LA ESTABILIDAD DE UN
CHOCOLATE CON LECHE CON RELLENO
GRASO.**

Jonathan Alexis Rúa Torres

Universidad de Antioquia

Facultad de Ciencias Farmacéuticas y Alimentarias

Medellín, Colombia

2022



Desarrollo de una solución para reducir los efectos de la migración de aceite en la estabilidad de un chocolate con leche con relleno graso.

Jonathan Alexis Rúa Torres

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias Farmacéuticas y Alimentarias

Director:

PhD. Juan Diego Torres Oquendo

Doctor en Ingeniería de Alimentos

Co-Director:

PhD. Elly Vanessa Acosta Otalvaro

Doctora en técnicas avanzadas en investigación y desarrollo agrario y alimentario.

Línea de Investigación:

Investigación de la correlación sensorial, fisicoquímica e instrumental de materias primas, materiales y productos del sector agroalimentario, cosmético, farmacéutico y Fito terapéutico

Grupo de Investigación:

Análisis Sensorial

Universidad de Antioquia

Facultad de Ciencias Farmacéuticas y Alimentarias

Medellín, Colombia

2022

A todas y cada una de las personas que aportaron de una u otra manera su granito de arena para hacer posible éste trabajo, toda mi gratitud.

En Dedicatoria especial a mis padres y a toda mi familia.

CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.	Planteamiento del problema.....	1
1.2.	Objetivos	2
1.2.1	Objetivo General	2
1.2.2	Objetivos Específicos.....	2
2.	MARCO TEÓRICO	3
2.1	El Chocolate.....	3
2.1.1.	Componentes del chocolate.....	3
2.1.2.	Procesamiento industrial del chocolate.....	6
2.1.3.	Tipos de chocolate	7
2.2	Chocolates con rellenos	9
2.2.1.	Tipos de rellenos utilizados en chocolates	10
2.2.2.	Procesamiento industrial de chocolates con rellenos	10
2.3	Propiedades químicas y físicas de las grasas utilizadas en la elaboración de rellenos	11
2.3.1.	Propiedades químicas.....	12
2.3.2.	Propiedades físicas	14
2.3.3.	Factores a considerar en la elección de grasas para rellenos	17
2.4.	Migración de aceite en chocolates con rellenos grasos	19
2.4.1.	Factores que influyen en la migración de aceite	19
2.4.2.	Alternativas para retardar la migración de aceite.....	21
2.4.3.	Técnicas utilizadas para medir la migración de aceite.....	22
2.5	Estabilidad y vida útil en productos de chocolate.....	23
2.5.1.	Estudios de vida útil	24
3.	METODOLOGÍA.....	25
4.	DESARROLLO DE LA PROPUESTA METODOLÓGICA PARA EVALUAR LA MIGRACIÓN DE ACEITE EN CHOCOLATES CON RELLENOS GRASOS.	26
4.1	Materiales y métodos	27
4.1.1.	Químicos y reactivos.....	27
4.1.2.	Selección de la formulación de relleno.	27

4.1.3. Composición de ácidos grasos.	28
4.1.4. Análisis de dureza.	29
4.1.5. Montaje experimental para medir la migración de aceite.....	29
4.1.5.1. Preparación de muestras.....	29
4.1.5.2. Medición de triglicéridos.	31
4.1.5.3. Identificación y selección de los marcadores de migración de aceite.....	32
4.2. Resultados y Discusión.....	32
4.2.1. Análisis de composición lipídica.....	32
4.2.2. Análisis de dureza.....	37
4.2.3. Selección de la formulación de relleno y chocolate.....	38
4.2.4. Identificación y selección de los marcadores de migración de aceite.....	38
4.3 Importancia de los resultados obtenidos.....	41
5. EFECTO DE LA COMPOSICIÓN LIPÍDICA DE DIFERENTES GRASAS VEGETALES SOBRE LA MIGRACIÓN DE ACEITE, ENTRE UN RELLENO Y UN CHOCOLATE CON LECHE.....	42
5.1. Materiales y métodos.....	43
5.1.1. Químicos y reactivos.....	43
5.1.2. Selección de las grasas.....	43
5.1.3. Caracterización de las propiedades químicas y físicas de las grasas.....	44
5.1.3.1. Composición de ácidos grasos.....	44
5.1.3.2. Punto de Fusión.....	44
5.1.3.3. Contenido de sólidos grasos (SFC).....	44
5.1.4. Fabricación de los rellenos.....	45
5.1.5. Caracterización física de los rellenos.....	45
5.1.5.1. Tamaño de partícula.....	45
5.1.5.2. Reología.....	46
5.1.6. Caracterización sensorial.....	46
5.1.7. Medición de la migración de aceite y sus efectos en la textura del chocolate.....	47
5.1.7.1. Preparación de muestras.....	47
5.1.7.2. Medición de triglicéridos.....	47
5.1.7.3. Medición de textura.....	47
5.1.8. Diseño experimental y análisis estadístico.....	47
5.2. Resultados y discusión.....	48

5.2.1. Caracterización de las grasas	48
5.2.2. Caracterización de las propiedades químicas y físicas de las grasas	49
5.2.2.1. Composición de ácidos grasos	49
5.2.2.2. Punto de Fusión.....	50
5.2.2.3. Contenido de grasa sólida (SFC).....	51
5.2.3. Caracterización física de los rellenos.....	52
5.2.3.1. Tamaño de partícula.....	52
5.2.3.2. Reología	53
5.2.3.3. Caracterización sensorial	55
5.2.4. Medición de la migración de aceite y sus efectos en la textura del chocolate.....	56
5.2.4.1. Medición de triglicéridos en el chocolate	56
5.2.4.2 Medición de textura.....	58
5.2.5. Importancia de los resultados obtenidos	60
6. EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL CHOCOLATE SOBRE LA MIGRACIÓN DE ACEITE, ENTRE UN RELLENO GRASO Y UN CHOCOLATE CON LECHE.....	61
6.1. Materiales y métodos	62
6.1.1. Químicos y reactivos.....	62
6.1.2. Preparación de muestras.....	62
6.1.2.1 Chocolates	62
6.1.2.2 Rellenos.....	63
6.1.2.3. Medición de tamaño de partícula en los chocolates.....	63
6.2 Medición de la migración de aceite y sus efectos en la apariencia y en la microestructura	64
6.2.1. Montaje experimental para medir migración de aceite	64
6.2.2. Medición de triglicéridos en el chocolate	64
6.2.3. Apariencia y color del chocolate.....	64
6.2.4. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	65
6.2.5. Diseño experimental y análisis estadístico.....	65
6.3. Resultados y discusión.....	65
6.3.1. Tamaño de partícula del chocolate.....	65
6.3.2. Medición de triglicéridos en el chocolate	67
6.3.3. Apariencia y color del chocolate.....	70

6.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	72
6.4. Importancia de los resultados obtenidos.....	74
7.EVALUACIÓN DE LA EFICACIA DE LA SOLUCIÓN APLICADA, MEDIANTE EL ANÁLISIS SENSORIAL DE BOMBONES RELLENOS, DURANTE EL ALMACENAMIENTO.....	75
7.1. Materiales y métodos.....	76
7.1.1 Preparación de muestras.....	76
7.1.2. Moldeo.....	76
7.1.3. Condiciones definidas para la evaluación.....	77
7.1.3.1. Almacenamiento.....	77
7.1.3.2. Diseño experimental.....	77
7.1.3.3. Evaluación sensorial.....	77
7.2. Resultados y discusión.....	78
7.3. Importancia de los resultados obtenidos.....	81
8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	82
9. REFERENCIAS.....	84
10.ANEXOS.....	90

Lista de tablas

Tabla 1. Principales componentes de chocolate oscuro, leche y blanco (Afoakwa et al., 2007).....	7
Tabla2. Composición de los tipos de chocolate según (Codex Stand, 2016).....	9
Tabla 3. Composición de los tipos de chocolate según Resolución 1511 de 2011 (Ministerio Protección Social, 2011).....	9
Tabla 4. Efecto de la longitud de cadena y del grado de insaturación en el punto de fusión de los ácidos grasos (Talbot & Smith, 2006).....	15
Tabla 5. Criterios para seleccionar el tipo de grasa a utilizar en el relleno (Fuente: Elaboración propia).....	18
Tabla 6. Composición de los rellenos de maní, chocolate y lácteo.....	28
Tabla 7. Composición lipídica de los chocolates de coberturas en los tres productos... ..	32
Tabla 8. Composición lipídica de las tres formulaciones de relleno evaluados.....	33
Tabla 9. Composición del chocolate y del relleno seleccionados para el estudio.....	38
Tabla 10. Características generales de las grasas vegetales seleccionadas para el estudio... ..	48
Tabla 11. Punto de fusión de las grasas y del chocolate de leche.....	50
Tabla 12. Tamaño de partícula de los rellenos en el tiempo 0.....	53
Tabla 13. Valores P obtenidos en el análisis de varianza para la migración de aceite y la textura, en función del tiempo y el tipo de grasa	56
Tabla 14. Condiciones de proceso y tamaño de partícula obtenido en las muestras de chocolate	66
Tabla 15. Tamaños de partícula del chocolate en las condiciones de proceso seleccionadas.....	66

Tabla 16. Valores P obtenidos en el análisis de varianza para la migración de aceite en función del tiempo, tamaño de partícula del chocolate y el tipo de grasa del relleno	68
Tabla 17. Índice de blancura (WI) en las láminas de chocolate con distinto tamaño de partícula.....	71
Tabla 18. Atributos sensoriales evaluados	78

Lista de figuras

Figura 1. Esquema del proceso de obtención de licor de cacao, manteca de cacao y cocoa (Fuente: Elaboración propia).

Figura 2. Diagrama procesamiento industrial de chocolate (Fuente: Elaboración propia).

Figura 3: Estructura química de un triglicérido (Talbot 2009).

Figura 4: Estructura química de los ácidos grasos (a) Ácido graso saturado: ácido esteárico; (b) Ácido graso cis- mono insaturados: ácido oleico; (c) Ácido graso cis poli-insaturados: ácido linoleico;(d) Ácido graso mono- insaturados trans: ácido elaídico (Talbot 2009).

Figura 5. Curva de sólidos de grasas parcialmente láuricas con diferentes grados de dureza (Birkett, 2009).

Figura 6. Esquema general de las etapas experimentales.

Figura 7. Esquema del modelo de dos capas utilizado para la medir migración de aceite. (Fuente: Eolaboración propia).

Figura 8: Cambios en la composición de ácidos grasos del chocolate y del relleno entre el mes 1 y el mes 9 de vida útil. (A) Chocolate con relleno Maní, (B) Chocolate con relleno de cocoa, (C) Chocolate con relleno Lácteo.

Figura 9. Fuerza de penetración (gf) en el chocolate y en el relleno de los tres productos evaluados al inicio y final de la vida útil. (A) Chocolate con relleno Maní, (B) Chocolate con relleno de cocoa, (C) Chocolate con relleno Lácteo.

Figura 10. Comparativo de los triglicéridos del chocolate con leche y del relleno lácteo en el tiempo 0.

Figura 11. Diferencia de concentración entre los triglicéridos del chocolate puro y del chocolate después de estar en contacto con el relleno graso.

Figura 12. Composición de ácidos grasos de las grasas utilizadas en el estudio.

Figura 13. Variación del contenido de sólidos (SFC) las grasas utilizadas en el estudio.

Figura 14. Caracterización reológica de los rellenos fabricados en el tiempo 0.

Figura 15. Caracterización sensorial de los rellenos recién fabricados.

Figura 16. Cambios de concentración en los triglicéridos en función del tipo de grasa y el tiempo. (A) Triglicérido [POO/SOS] y (B) Triglicérido [PLO/SOS].

Figura 17. Cambios de dureza en el chocolate y en los rellenos en función del tipo de grasa y el tiempo. (A) Chocolate (B) Rellenos.

Figura 18. Distribución de tamaño de partícula en los chocolates utilizados en el estudio.

Figura 19. Interacciones del tamaño de partícula y del tipo de grasa en la migración de aceite. (A) Migración de [POO/SOS] y (A) Migración de [PLO/SOS].

Figura 20. Imágenes de las láminas de chocolate almacenadas 8 semanas a 25 °C.

Figura 21. Imágenes SEM de la superficie del chocolate almacenado 8 semanas a 25 °C.

Figura 22. Análisis sensorial por aproximación multidimensional para las muestras patrón y propuesta durante el almacenamiento. (A) 0 meses, (B) 3 meses, (C) 6 meses.

RESUMEN

El objetivo principal de la investigación fue desarrollar una solución para reducir los efectos de la migración de aceite en la calidad sensorial de los chocolates con leche que contienen rellenos a base de grasa vegetal, fabricados en la Compañía Nacional de Chocolates S.A.S. El estudio se realizó en cuatro etapas: En la primera se desarrolló una propuesta metodológica para medir migración de aceite, que incluyó la selección de una formulación de relleno, la adecuación del método analítico y la selección de los marcadores de migración. En la segunda se determinó el efecto de la composición lipídica de distintas grasas en la migración de aceite. Se utilizaron cuatro grasas vegetales, un control y tres más con diferentes contenidos de ácidos grasos insaturados. Se planteó un diseño multifactorial categórico, con el tiempo y el tipo de grasa como factores, considerando la concentración de triglicéridos y la dureza como variables respuesta. En la tercera etapa, se evaluó el efecto de distintos tamaños de partícula del chocolate en la migración de aceite y el efecto combinado con 2 tipos de grasa vegetal. Se planteó un diseño multifactorial categórico con tres factores, el tamaño de partícula del chocolate, tipo de grasa y el tiempo, tomando como variable respuesta la concentración de triglicéridos en el chocolate. Finalmente, se evaluó la eficacia de la solución aplicada mediante el análisis sensorial comparativo de bombones rellenos fabricados bajo condiciones actuales (patrón) y la solución propuesta a partir de los hallazgos del estudio.

Para el estudio se seleccionó una formulación de relleno lácteo, se utilizó un sistema modelo de dos capas para ponerlo en contacto con láminas de chocolate y medir los cambios de concentración de triglicéridos en la grasa extraída del chocolate por cromatografía de gases. Se evidenció el aumento de concentración de los triglicéridos POO y el PLO en el chocolate, por lo que fueron seleccionados como los marcadores de migración de aceite. La composición lipídica de las grasas tuvo un efecto significativo en la migración de aceite y en los cambios de dureza, grasas con menos del 30% de AG insaturados permiten reducir la migración de aceite. El tamaño de partícula del chocolate influyó significativamente en la migración de aceite, a mayor tamaño se reduce ésta y los efectos negativos en la apariencia, el color y la microestructura del chocolate.

El uso combinado de alternativas desde composición (tipo de grasa) y procesamiento del chocolate (tamaño de partícula) permitió reducir la migración de aceite y los efectos negativos en la calidad sensorial. La validación de la eficacia, a través de la comparación del desempeño sensorial entre el patrón y la solución propuesta mostró que, en ésta última, los atributos sensoriales se mantienen con menor variación en el tiempo, lo que permitió concluir que la propuesta desarrollada configura una solución apta para ser aplicada en los chocolates con rellenos grasos fabricados en la Compañía Nacional de Chocolates S.A.S.

Palabras clave: Chocolate, rellenos grasos, tamaño de partícula, migración de aceite.

ABSTRACT

The main objective of the research was to develop a solution to reduce the effects of oil migration on the sensory quality of milk chocolates containing vegetable fat-based fillings manufactured at Compañía Nacional de Chocolates S.A.S. The study had four stages: First, a methodological proposal was developed to measure oil migration, which included the selection of a filling formulation, the adequacy of the analytical method, and selection of migration markers. Second, the effect of the lipid composition of different fats on oil migration with four vegetable fats was determined, one control and three others with different unsaturated fatty acid contents were used. A categorical multifactorial design was used, with time and type of fat as factors, considering triglyceride concentration and hardness as response variables. In the third stage, the effect of different chocolate particle sizes on oil migration and the combined effect with 2 types of vegetable fat were evaluated. A multifactorial categorical design with three factors, chocolate particle size, type of fat, and time, was proposed, taking triglyceride concentration as the response variable. Finally, the efficacy of the applied solution was evaluated through the comparative sensory analysis of filled chocolates manufactured under current conditions (pattern) and the solution proposed from the study findings.

For the study, we selected a dairy filling formulation that allowed clear visualization of the effects associated with oil migration. A two-layer model system was adapted to measure by gas chromatography the migration of oil through changes in triglyceride concentration in cocoa butter. Two triglycerides were selected as the oil migration markers, POO and PLO. The lipid composition of the fats had a significant effect on oil migration and hardness changes, mainly of the filler. Less oil migration was evidenced in fats containing lauric fatty acid. However, its presence in percentages close to 30% increased the hardness of the filling. The particle size of the chocolate had an influence on oil migration; the larger the particle size, the lower the oil migration and its sensory effects.

For the study, a dairy filling formulation was selected, a two-layer model system was used to put it in contact with chocolate sheets and measure the changes in triglyceride concentration in the fat extracted from the chocolate by gas chromatography. The increase in

the concentration of OOP and PLO triglycerides in chocolate was evidenced, which is why they were selected as oil migration markers. The lipid composition of the fats had a significant effect on oil migration and hardness changes, fats with less than 30% unsaturated fatty acids allow to reduce oil migration. The particle size of the chocolate significantly influenced the migration of oil, the larger the size the latter and the negative effects on the appearance, color and microstructure of the chocolate are reduced.

The combined use of alternatives from composition (type of fat) and chocolate processing (particle size) allowed to reduce oil migration and the negative effects on sensory quality. The validation of the efficacy, through the comparison of the sensory performance between the pattern and the proposed solution, showed that, in the latter, the sensory attributes are maintained with less variation over time, which allowed us to conclude that the proposal developed configures a solution suitable to be applied to chocolates with fatty fillings manufactured by Compañía Nacional de Chocolates S.A.S.

Keywords: Chocolate, fat fillers, particle size, oil migration.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Planteamiento del problema

El sector industrial de la chocolatería y confitería en Colombia está en crecimiento constante desde hace varios años (Nieto, 2019), lo que representa una gran oportunidad para que el sector chocolatero del país se desarrolle a nivel nacional e internacional. En este contexto la Compañía Nacional de Chocolates S.A.S., tiene una participación cercana al 70% en el mercado nacional, y es el cuarto fabricante más importante en Latinoamérica, lo que le demanda cumplir estándares internacionales, donde son comunes las problemáticas en términos de producto. Este es el caso del tiempo de vida útil y la estabilidad de los chocolates con rellenos grasos, debido a que los procesos logísticos y de comercialización requieren periodos de tiempo mayores y condiciones más exigentes, comparadas con la comercialización en el mercado nacional.

Entre los productos de mayor demanda para ser llevados a mercados internacionales están los chocolates con rellenos grasos, donde la diversidad de formatos e ingredientes (de los productos que actualmente se fabrican en la Compañía Nacional de Chocolates S.A.S), limitan la vida útil para su comercialización. En éstos, la interacción entre los componentes del relleno y el chocolate generan un proceso conocido como migración de aceite, causando ablandamiento del chocolate, floración de grasa (fat bloom) y endurecimiento del relleno, afectando la calidad sensorial y ocasionando rechazo del producto (Wang & Maleky, 2018), problemática que aún se está investigando.

Aunque en la literatura se plantean diversas alternativas para reducir la migración de aceite, (Brake y Fennema, 1993; Doan et al., 2018; Kevin. Smith, Imro't Zand, 2008; Peyronel et al., 2016; Ribeiro et al., 2015; Si et al., 2016; Torbica et al., 2014), no se encuentran estudios detallados con información del comportamiento físico de rellenos grasos, con materias primas de uso constante en la compañía, ni procedimientos encaminados a una solución práctica, y con evidencia científica.

1.2. Objetivos

1.2.1 Objetivo General

- Desarrollar una solución que permita reducir los efectos de la migración de aceite, en la estabilidad de un chocolate con leche con relleno graso.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Desarrollar una propuesta metodológica para la evaluación de la migración de aceite en chocolates rellenos, mediante análisis químicos GC/FID de la fase lipídica, y las propiedades mecánicas con tres distintas formulaciones de relleno, para la selección de una formulación base.
- Determinar el efecto de la composición lipídica de diferentes grasas vegetales sobre la migración de aceite, entre un relleno graso y un chocolate de leche.
- Determinar el efecto de la variación del tamaño de partícula del chocolate sobre la migración de aceite, entre un relleno graso y un chocolate de leche.
- Evaluar la eficacia de la solución aplicada mediante el análisis sensorial de bombones rellenos, durante el almacenamiento.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 El Chocolate

El chocolate es el producto que se obtiene después de someter a un proceso de fabricación adecuado la mezcla de productos de cacao, azúcar, derivados lácteos y otros aditivos hasta obtener una suspensión de sólidos en grasa. Los sólidos incluyen las partículas finas de azúcar, cacao y de los lácteos (en chocolates de leche) y la fase grasa es la manteca de cacao (Codex Stand, 2016). Esta suspensión se puede transformar en un producto sólido mediante un proceso de moldeo para formar diferentes tipos de chocolates (Afoakwa, 2016). La fabricación de chocolate involucra procesos físicos y químicos que requieren varias operaciones tecnológicas, así como el uso de diferentes ingredientes para desarrollar las características sensoriales deseadas.

2.1.1. Componentes del chocolate

Cacao: es la materia prima fundamental para la elaboración de productos de chocolate, éste proviene de la fruta del árbol de cacao, *Theobroma cacao* (Linnaeus), del cual se obtienen los insumos principales para la fabricación de productos de chocolate (licor de cacao, manteca de cacao y cocoa). Para lograrlo los granos deben ser sometidos a una serie de operaciones previas, que incluyen la recolección de los frutos (mazorcas), la fermentación y el secado de los granos.

El procesamiento industrial inicia con la limpieza de los granos de cacao para retirar materiales extraños, continúa con el tostado a temperaturas entre 130°C y 150°C para reducir la carga microbiana, eliminar compuestos no deseados, desarrollar color y los sabores específicos de chocolate (Frauendorfer y Schieberle, 2008; Xiao et al., 2014).

Una vez tostados los granos se someten a un proceso de descascarillado para obtener nibs de cacao, éstos se llevan a un proceso de molienda que permite convertirlos en *licor o masa de cacao*. Posteriormente la masa o licor de cacao se puede aplicar directamente en la fabricación de golosinas de chocolate o puede ser sometida a un prensado hidráulico para separar los sólidos (*cocoa*) y la grasa (*manteca de cacao*). En la figura 1 se resume el proceso antes descrito.

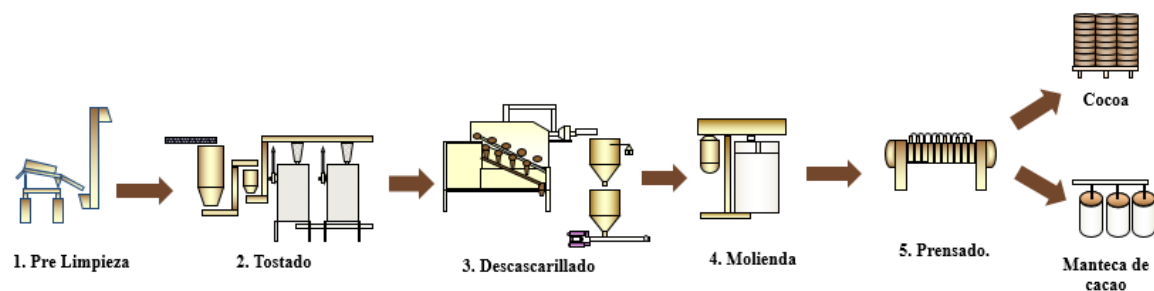


Figura 1. Esquema del proceso de obtención de licor de cacao, manteca de cacao y cocoa
(Fuente: Elaboración propia).

Cocoa: Es el producto obtenido de la molienda y pulverizado de los sólidos de cacao resultantes del proceso de prensado del licor de cacao, ésta puede contener entre 10 y 24 % de grasa (manteca de cacao), además de una variedad de compuestos fenólicos, hidrocoloides, azúcares, proteínas, fibras y metilxantinas (teobromina y cafeína) (Joseph et al., 2019). Este producto es ampliamente utilizado en la industria alimentaria para conferir color y sabor a chocolate en una gran variedad de aplicaciones como la fabricación de productos sucedáneos de chocolate (coberturas sabor a chocolate), confitería, panadería, postres, bebidas, entre otros (Beckett, 2008).

Manteca de cacao: Es la fracción grasa que compone el licor de cacao, su proporción es cercana al 50% y está compuesta aproximadamente por un 95% de triglicéridos (TG), 2% de diglicéridos, 1% de monoglicéridos, 1% de lípidos polares y 1% de ácidos grasos libres (Biehl, B. and Ziegleder, 2003). Los TG presentes en la manteca de cacao son principalmente simétricos, esto quiere decir que el ácido graso oleico (O) insaturado se ubica entre los ácidos grasos saturados (Quast, B. L., Lucas, V. and Kieckbusch, 2011). La composición promedio de los tres principales triglicéridos de la manteca de cacao es: 35% de POS (palmítico-oleico-esteárico), 23% de SOS (esteárico – oleico – esteárico) y 15% de POP (palmítico-oleico-palmítico). La manteca de cacao también contiene pequeñas fracciones de otros TG como PLP (palmítico-linoleico-palmítico), POO (palmítico-oleico-oleico), PLS (palmítico-

linoleico-esteárico) y SOO (esteárico-oleico-oleico) (Rodríguez, P., Perez, E. and Guzman, 2009). Esta configuración de TG le permite al chocolate ser duro a temperatura ambiente y presentar una fusión rápida y completa en boca (Saldaña et al., 2002), además la hace una grasa polimórfica lo que quiere decir que puede cristalizar en varias formas, en general se describen seis (I-VI), cada una de ellas con propiedades de fusión diferentes: La I es inestable y tiene un punto de fusión ente 16-18°C, ésta se convierte rápidamente en la forma II que funde entre 21-22°C la cual se transforma más lentamente en las formas III y IV que funden a 25.5 °C y 27-29°C respectivamente. La forma V es la forma más estable, le confiere al chocolate brillo, textura adecuada y resistencia a la floración de grasa con un punto de fusión entre 34-35°C , la forma VI que tiene un punto de fusión de 36°C en la cual los cristales que se forman son grandes y arenosos en la boca afectando el desempeño sensorial (Afoakwa, 2016; Beckett, 2008; Talbot, 2009).

Azúcar: La sacarosa es el azúcar más utilizado para la elaboración de chocolates, actúa como agente de volumen, modificador de textura, le confiere al chocolate sabor dulce y contribuye a potencializar el sabor a chocolate (Afoakwa et al., 2007; Aguilar-villa et al., 2019). Desde el aspecto tecnológico el hecho que presente una superficie amorfa favorece la adherencia de los componentes del cacao en los procesos de mezclado y refinado (Afoakwa, 2016). Puede obtenerse con diferentes tamaños de cristal, generalmente para la fabricación de chocolate se utiliza medianamente fina con un tamaño que oscila entre 0.6mm y 1mm (Beckett, 2008).

Sólidos Lácteos: Los sólidos lácteos se utilizan en chocolates de leche y en chocolates blancos, generalmente se añaden como leche entera, leche descremada o suero de leche en polvo. La composición de estos materiales en cuanto a contenido de grasa, proteína, lactosa y minerales es diferente e impacta las características sensoriales del producto final. El efecto en las propiedades sensoriales se debe a que la grasa láctea suaviza la textura del chocolate, las proteínas aportan cremosidad y una fracción de ellas actúa como emulsificante reduciendo la viscosidad, la lactosa participa en las reacciones de Maillard para la generación de sabor y color, y la presencia de minerales impacta el sabor del chocolate (Afoakwa, 2016).

Emulsificantes: Como el chocolate es una suspensión de sólidos mayormente hidrofílicos en grasa, se requiere el uso de un emulsificante que facilite el recubrimiento de las partículas con grasa y así mejorar el flujo. La lecitina de soya es el emulsificante más utilizado ya que contiene una mezcla de fosfolípidos que al ser adicionados entre 0.1% y 0.3 % reduce la viscosidad plástica del chocolate. Otro agente comúnmente utilizado es el poliglicinoleato de poliglicerol (PGPR) que tiene un efecto considerable en modificar el esfuerzo de fluencia pero no modifica significativamente la viscosidad plástica, además su uso está limitado a máximo el 0.5% (Afoakwa, 2016; Beckett, 2008).

2.1.2. Procesamiento industrial del chocolate

Los procesos de fabricación presentan variaciones de acuerdo a las preferencias del consumidor y a las prácticas de cada industria (Afoakwa, 2016). Para el caso de Compañía Nacional de Chocolates S.A.S. las etapas que componen la fabricación de un chocolate de leche se presentan a continuación:

Se inicia con la mezcla de los ingredientes sólidos (azúcar, leche en polvo) y los ingredientes líquidos (licor de cacao y una fracción de manteca de cacao) hasta obtener una masa homogénea. La mezcla obtenida se pasa a través de un proceso de refinado que permite fragmentar las partículas a tamaños por debajo de 30 μ m. La mezcla refinada se lleva a un proceso de homogenización conocido como conchado, aquí se somete a una agitación intensa que se da en tres etapas: Seca, plástica y líquida. En la etapa seca se elimina humedad y compuestos volátiles indeseables. En la etapa plástica se da un cambio en la reología de la masa por el recubrimiento de las partículas sólidas con la manteca de cacao expuesta, haciendo que se convierta en una masa semifluida y en la etapa líquida se adiciona la fracción restante de manteca de cacao y de emulsificante para obtener una masa fluida que es almacenada a temperatura controlada (González et al., 2021). Para convertir la masa fluida en un producto sólido es necesario realizar un proceso conocido como temperado, esto debido a que la manteca de cacao es una grasa polimórfica. Este proceso tiene 4 etapas, la fusión completa de los cristales a 50°C, el enfriamiento al punto de cristalización a 32°C, la cristalización a 27°C y la conversión de cristales inestables a temperaturas entre 29°C y 31°C. A nivel industrial estas variaciones se logran con equipos diseñados específicamente para tal

fin conocidos como atemperadoras. Una vez el chocolate es temperado se realiza el proceso de moldeo, que consiste en depositarlo en moldes con una forma definida, someterlo a vibración constante para que ocupe de forma organizada el interior del molde y pasarlo a través de cavas de enfriamiento para reducir la temperatura hasta 12 °C aproximadamente para que cristalice y se pueda desmoldar para ser llevado a empaque (Afoakwa, 2016; Beckett, 2008). El proceso descrito anteriormente se muestra en la Figura 2.

2.1.3. Tipos de chocolate

Las categorías principales de chocolate son el oscuro, de leche y blanco, se diferencian en el contenido de sólidos de cacao, grasa láctea y manteca de cacao lo que genera diferencias en las proporciones de carbohidratos, grasa y proteína como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Principales componentes de chocolate oscuro, leche y blanco (Afoakwa et al., 2007)

Principales componentes de chocolate oscuro, leche y blanco				
Producto	Ingredientes	Carbohidratos (%)	Grasa (%)	Proteína (%)
Chocolate Oscuro	Sólidos de cacao, sacarosa, manteca de cacao y emulsificante	63.5	28	5
Chocolate de leche	Sacarosa, sólidos lácteos, grasa láctea, sólidos de cacao, manteca de cacao y emulsificante	56.9	30.7	7.7
Chocolate blanco	Sacarosa, manteca de cacao y sólidos lácteos y emulsificante.	58.3	30.9	8

Desde el aspecto normativo se regula la clasificación de los tipos de chocolate, el Codex (Codex Stand, 2016) entrega unos lineamientos de composición general para cada tipo (Tabla 2), sin embargo, cada país define las tolerancias, en Colombia el ministerio de la protección social estableció la Resolución 1511 de 2011 donde establece los lineamientos técnicos que debe cumplir el chocolate y los productos de chocolate (Tabla 3).

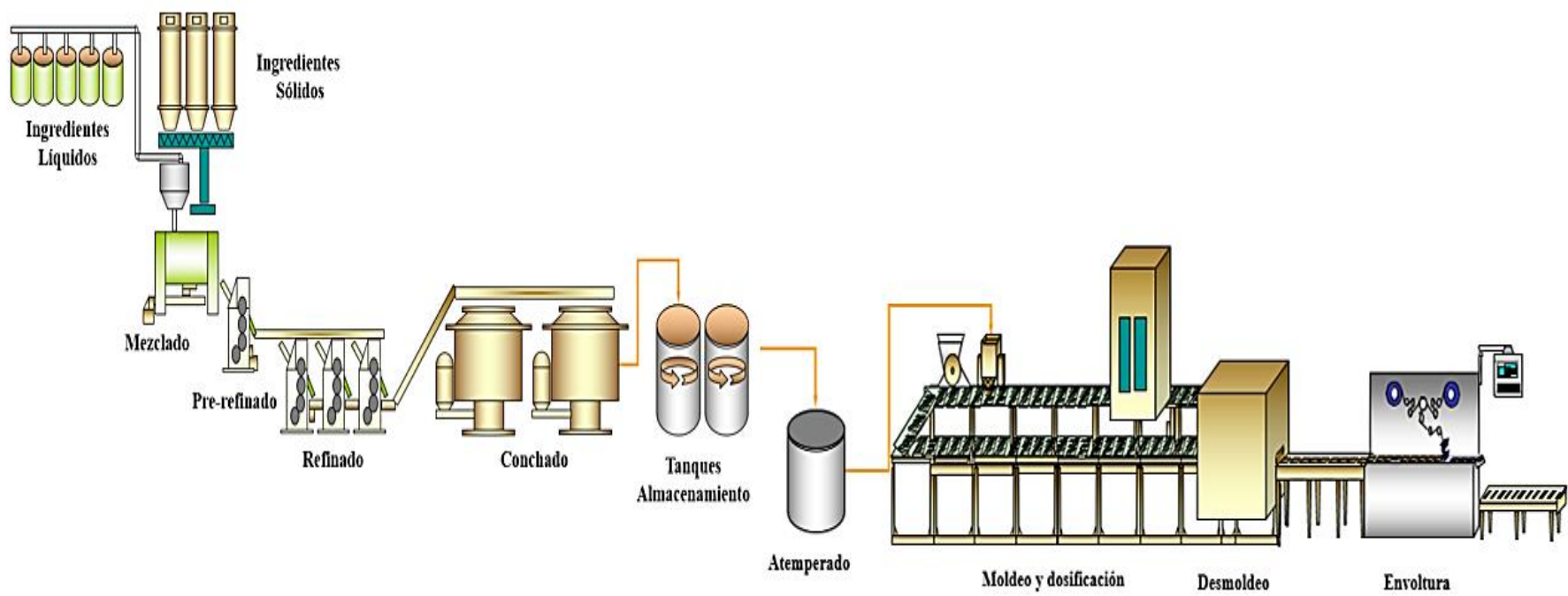


Figura 2. Diagrama procesamiento industrial de chocolate (Fuente: Elaboración propia).

Tabla 2. Composición de los tipos de chocolate según (Codex Stand, 2016).

Composición de los tipos de chocolate según Codex					
Producto	Sólidos totales de cacao (%)	Manteca de cacao (%)	Sólidos de cacao desengrasados (%)	Sólidos lácteos (%)	Grasa láctea (%)
Chocolate Oscuro	≥35	≥18	≥14		
Chocolate de leche	≥25		≥2.5	≥12-14	≥2.5-3.5
Chocolate blanco		≥20		≥14	≥2.5-3.5
% calculado sobre la materia seca en el producto					

Tabla 3. Composición de los tipos de chocolate según Resolución 1511 de 2011 (Ministerio Protección Social, 2011)

Composición de los tipos de Chocolate según Resolución 1511							
Producto	Sólidos totales de cacao (%)	Sólidos de cacao no grasos (%)	Manteca de cacao (%)	Sólidos lácteos totales (%)	Sólidos lácteos no grasos (%)	Grasa láctea (%)	Azúcares (%)
Chocolate Oscuro	>35	>14	>18				
Chocolate de leche	≥25	>2.5		≥14	≥10.5	≥ 3.5	<55
Chocolate blanco			>20	≥14		≥ 3.5	
% calculado sobre la materia seca en el producto							

2.2 Chocolates con rellenos

Un chocolate relleno es un producto cubierto por una capa de uno o más tipos de chocolate, que contiene un centro que se diferencia claramente de la cobertura en su composición. La

coquilla (capa externa) debe representar como mínimo el 25 % del total del producto (Codex Stand, 2016).

2.2.1. Tipos de rellenos utilizados en chocolates

En la industria de chocolates existen diversos tipos de rellenos, sin embargo, es posible clasificarlos en dos categorías, rellenos grasos y rellenos acuosos. Los primeros pueden ser suspensiones de azúcar y otras partículas finas en una matriz de grasa continua o emulsiones de agua en aceite. En los acuosos se incluyen los líquidos (rellenos de licor), las suspensiones (fondant), los geles (rellenos de fruta con pectina) y las emulsiones aceite en agua (ganache) (Delbaere, C., 2016).

Este trabajo se centra en el estudio de los rellenos grasos tipo suspensiones de partículas finas en grasa, en éstos la grasa es la fase continua en la que se distribuyen los demás ingredientes del relleno como azúcares, lácteos, cocoa, nueces, sabores, entre otros. En ellos el contenido de grasa tiene un efecto importante en las propiedades sensoriales y reológicas, generalmente la grasa es el 30% pero puede llegar hasta el 60%. La naturaleza de la grasa influye directamente en el diseño del producto, el procesamiento, las propiedades sensoriales, la migración de aceite hacia la cubierta de chocolate y la floración de grasa (Fat bloom) (Talbot, 2009).

2.2.2. Procesamiento industrial de chocolates con rellenos

La producción industrial de chocolates con rellenos presenta mayor complejidad técnica que la producción de chocolates moldeados como las tabletas, en éstos, se debe considerar de manera conjunta el proceso de elaboración del relleno y del chocolate, así como la interacción entre los componentes después de ser fabricado (Delbaere, 2016).

El proceso de fabricación de los rellenos grasos incluye la mezcla de los ingredientes sólidos con una fracción de grasa vegetal hasta obtener una masa homogénea, seguida del refinado para reducir el tamaño de las partículas sólidas. Finalmente, a la mezcla refinada se le incorpora la fracción restante de grasa vegetal y una cantidad de emulsificante hasta obtener una masa con características de fluidez similares a las del chocolate fundido.

Para la inclusión del relleno en el chocolate se han desarrollado diferentes métodos, los tres más conocidos son: el moldeo de conchas que consiste en llenar el molde completamente con chocolate, luego invertirlo para eliminar el exceso y así crear una concha en la que posteriormente se deposita el relleno, el relleno allí depositado puede ser cubierto con chocolate y llevado a enfriamiento, también puede ser acoplado a otra mitad o puede acoplarse a otra mitad utilizando el relleno como punto de contacto. El segundo método es el moldeo “one –shot” que consiste en tener el chocolate y el relleno en dos tolvas adyacentes y depositar el chocolate en el molde seguido rápidamente por el relleno que deja de depositarse justo antes de la finalización en la adición del chocolate, lo que garantiza que el relleno quede atrapado en el chocolate. El prensado en frío que consta de un émbolo a temperaturas entre -5°C a -20°C el cual se inserta en el molde que contiene una cantidad precisa de chocolate haciendo que éste ocupe el espacio entre el molde y el émbolo formando una coquilla con dimensiones precisas en la que posteriormente se deposita el relleno (Birkett, 2009).

Para el proceso de moldeo, las propiedades de cristalización de la grasa que compone el relleno juegan un papel muy importante. En moldeo en conchas, por ejemplo, la grasa del relleno idealmente debe ser fluida a una temperatura $\leq 30^{\circ}\text{C}$, con esto se evita que al dosificar el relleno a temperaturas superiores se afecte el temperado del chocolate, además debe presentar una cristalización inicial rápida para facilitar un buen recubrimiento con el chocolate, en el caso de llevar tapa, y una buena adherencia en el caso que éste actúe como punto de contacto de dos mitades. Cuando se utilizan rellenos aireados se requiere que inicialmente la grasa presente una cristalización lenta, mientras se incorpora aire, y una cristalización rápida posterior a la incorporación de aire para mantener la estructura aireada (Talbot, 2014).

2.3 Propiedades químicas y físicas de las grasas utilizadas en la elaboración de rellenos

Las propiedades químicas y físicas de la grasa vegetal son de gran importancia para determinar su uso en productos de chocolate, debido a que de ellas depende el desempeño tecnológico y funcional, así como la vida útil del producto terminado. Una grasa es un material que se compone de una mezcla de triglicéridos líquidos (en adelante aceites) y

sólidos (en adelante grasas) que están íntimamente ligados (Devi y Khatkar, 2016). Para la elaboración de rellenos grasos generalmente se utilizan grasas de origen vegetal, las cuales presentan una serie de características químicas y físicas que se discutirán a continuación:

2.3.1. Propiedades químicas

La estructura química básica de una grasa son los triglicéridos, los cuales están formados por un glicerol unido a tres ácidos grasos (Figura 3). Los factores más importantes para definir sus propiedades son: La naturaleza de los tres ácidos grasos y la posición en la que se encuentran. Los ácidos grasos (AG) pueden ser saturados o insaturados y de acuerdo a la posición de los triglicéridos pueden ser simétricos o no simétricos. Un triglicérido simétrico es aquel en el que el AG insaturado está ubicado entre dos ácidos grasos saturados (ejemplo: POP) y el no simétrico es cuando el AG insaturado se encuentra en un extremo (ejemplo: POO). Cada configuración le confiere unas propiedades físicas específicas a la grasa que los contiene, por ejemplo, como se mencionó anteriormente, la manteca de cacao es rica en TG simétricos como POS y SOS, los cuales le confieren una forma de cristalización especial que le permite ser sólida a temperatura ambiente y fundir fácilmente a temperatura corporal, mientras que en las grasas utilizadas para rellenos, si bien hay presencia de algunos simétricos como POP, suelen contener en mayor medida TG no simétricos como POO, el cual le confiere una textura semi-blanda (Talbot, 2014).

Las propiedades funcionales de las grasas vegetales dependen directamente de la composición de triglicéridos y de ácidos grasos (de Man JM, 1998). Los ácidos grasos son cadenas de hidrocarburos que tienen un grupo metilo ($-CH_3$) y un grupo carboxilo final ($-COOH$) y se clasifican de acuerdo su estructura molecular en 4 grupos:

Ácidos grasos saturados: Son los que presentan cadenas largas carbono-carbono con un grupo metilo (CH_3) en un extremo y un grupo ácido carboxílico (graso) ($COOH$) en el otro (Figura 4a). Las grasas vegetales comúnmente utilizadas en confitería contienen cadenas de carbono que van de 8 a 10 átomos de carbono como el aceite de coco, hasta cadenas de 18 átomos de carbono como la manteca de cacao (Talbot, 2009).

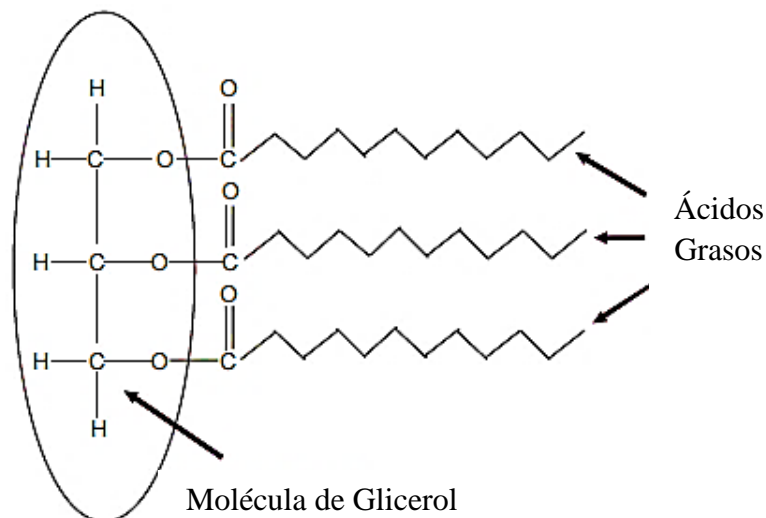


Figura 3: Estructura química de un triglicérido (Talbot 2009).

Ácidos grasos cis- mono insaturados: Son aquellos que presentan un doble enlace en la cadena del ácido graso, el cual se forma entre 2 átomos de carbono (Figura 4 b). El cis -mono insaturado más común en las grasas para confitería es el ácido oleico, que tiene 18 átomos de carbono en la cadena, y el doble enlace se encuentra entre C9 y C10, gracias a su amplia disponibilidad en la naturaleza y a sus propiedades físicas las cuales le confieren texturas suaves a los productos en los cuales se aplica (Talbot, 2009).

Ácidos grasos poli-insaturados cis: Estos contienen más de un doble enlace en la cadena de ácido graso (Figura 4c), en confitería los cis-poliinsaturados más comunes son el ácido linoleico y el ácido linolénico. El ácido linoleico contiene dos enlaces dobles C6-C7 y C9-C10 y el ácido linolénico contiene tres enlaces dobles: dos están en la misma posición que en el ácido linoleico (C6-C7 y C9-C10) y el tercero está entre C3 y C4.

Ácidos grasos insaturados trans: En los AG insaturados trans las cadenas de carbono que salen de los dobles enlaces están en lados opuestos del doble enlace (Figura 4d), esta configuración limita el uso de éste tipo de grasas en confitería debido a que se ha demostrado que tienen efectos adversos sobre los niveles de colesterol en sangre (Talbot, 2014).

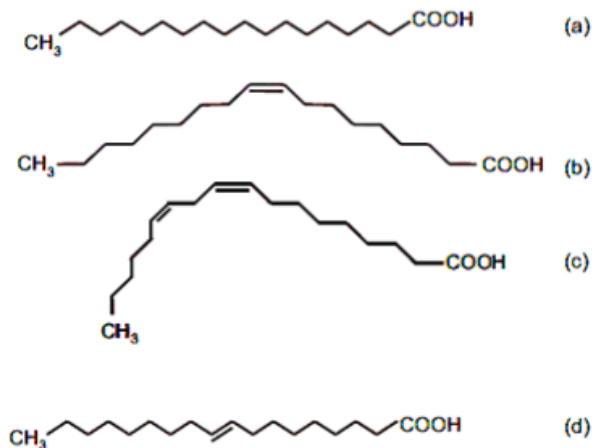


Figura 4: Estructura química de los ácidos grasos (a) Ácido graso saturado: ácido esteárico; (b) Ácido graso cis- mono insaturados: ácido oleico; (c) Ácido graso cis poli-insaturados: ácido linoleico; (d) Ácido graso mono- insaturados trans: ácido elaídico (Talbot 2009).

2.3.2. Propiedades físicas

Las propiedades físicas de las grasas proporcionan información relevante para establecer la conveniencia de ser utilizadas o no en un proceso tecnológico específico (Devi & Khatkar, 2016), en el caso de la aplicación en rellenos grasos para chocolates, se consideran principalmente el punto de fusión, el contenido de grasa sólida y el polimorfismo.

Punto de fusión

El punto de fusión hace referencia a la temperatura en la cual la grasa pasa del estado sólido al estado líquido, esta característica depende principalmente del grado de hidrogenación, la composición de ácidos grasos y la posición en las moléculas de triglicéridos que componen la grasa (Belitz HD, Grosch W, 2004). Esta propiedad tiene un impacto relevante en la percepción de textura del relleno. Como se revisó en el numeral 2.3.1. los ácidos grasos presentan diferentes longitudes de cadena y pueden ser saturados o insaturados (cis /trans), siendo los ácidos grasos insaturados cis los que presentan puntos de fusión más bajos. En la Tabla 4 se puede observar el efecto de la longitud de cadena y del grado de insaturación en el punto de fusión de los principales ácidos grasos presentes en grasas vegetales destinadas

al uso en rellenos. Por lo general las grasas vegetales utilizadas en confitería contienen una mezcla proporcional de estos ácidos grasos, de la cual dependerán las propiedades físicas y el desempeño sensorial y la vida útil.

Tabla 4. Efecto de la longitud de cadena y del grado de insaturación en el punto de fusión de los ácidos grasos (Talbot & Smith, 2006).

Ácido Graso	Longitud de Cadena	Número de dobles enlaces	Punto de Fusión (°C)
Cáprico	10	0	31.6
Láurico	12	0	44.8
Mirístico	14	0	54.4
Palmítico	16	0	62.9
Estearico	18	0	70.1
Araquídico	20	0	76.1
Oleico	18	1- <i>Cis</i>	16
Elaídico	18	1- <i>Trans</i>	44
Linoleíco	18	2- <i>Cis</i>	-6.5
Linolénico	18	3- <i>Cis</i>	-12.8

Contenido de grasa sólida (SFC)

El contenido de grasa sólida (Solid Fat Content - SFC) es considerada una de las propiedades físicas más importantes en las grasas utilizadas para rellenos. Como se mencionó anteriormente las grasas están compuestas por una mezcla de triglicéridos líquidos y sólidos, el SFC se define como la proporción de grasa sólida y se reporta a una temperatura específica (Ghotra et al., 2002). Por lo general cuando las grasas contienen menos del 50% de sólidos a 20°C son destinadas a ser aplicadas en rellenos, mientras que las utilizadas para coquillas generalmente contienen más del 60% de sólidos a 20°C, lo que indica la relación directa de éste parámetro con la dureza de la grasa (Talbot, 2009). Comúnmente las grasas se caracterizan en un rango determinado de temperaturas y se presentan los datos de forma gráfica como se muestra en la Figura 5, en la cual se presentan ejemplos de los rangos de dureza que se pueden obtener con mezclas de grasas parcialmente láuricas.

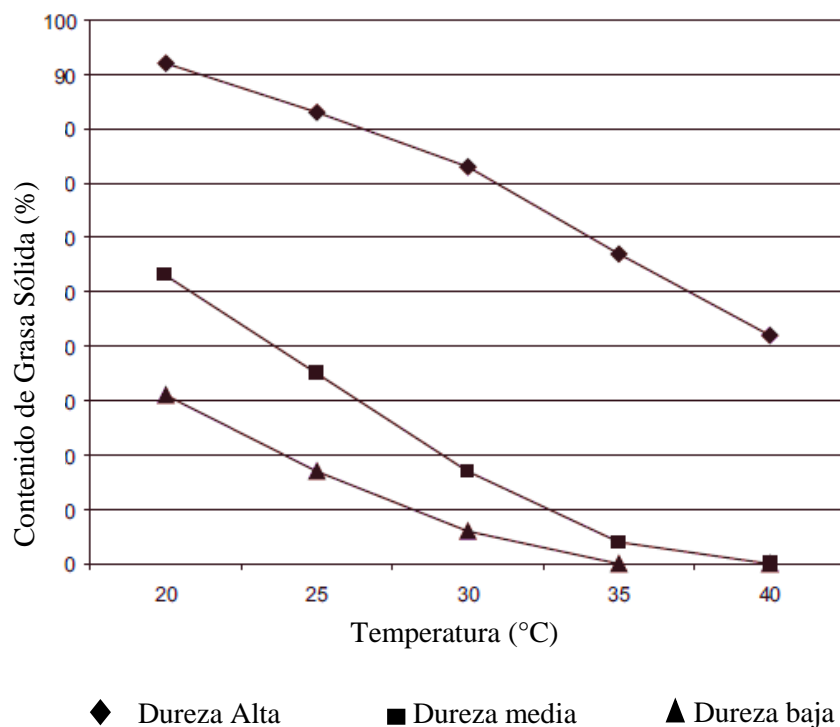


Figura 5. Curva de sólidos de grasas parcialmente laúricas con diferentes grados de dureza (Birkett, 2009).

Cristalización y polimorfismo

La posición de los ácidos grasos en la molécula del triglicérido influye en las propiedades físicas de las grasas, en especial en las interacciones que se dan para la formación de cristales. El polimorfismo es la capacidad que tienen una grasa para cristalizar de distintas formas. En general se conocen tres formas, que en el orden de menor a mayor estabilidad son: alfa (α), beta-prima (β') y beta (β). Las grasas que alcanzan rápidamente una forma estable se consideran “no polimórficas”, mientras que otras requieren procesos específicos para permitan lograr una cristalización estable, éstas se consideran polimórficas, ya que presentan una mayor cantidad de formas de cristalización, entre ellas está la manteca de cacao. (Talbot, 2009)

Este parámetro es utilizado para clasificar las grasas utilizadas en confitería, en general existen 3 grupos, que consideran además del polimorfismo la presencia o no de ácido graso Láurico en su composición.

Grasas polimórficas no Láuricas: Se obtienen a partir de aceites no Láuricos que presentan polimorfismo, en éste grupo se incluye la manteca de cacao y las grasas desarrolladas con un perfil de triglicéridos similar a ésta conocidas como equivalentes de manteca de cacao (CBE). En los rellenos las grasas utilizadas poseen una composición de TG similar a la manteca de cacao, sus diferencias radican en que las grasas del relleno suelen ser más ricas en POP y suelen contener triglicéridos más suaves e insaturados como POO a diferencia de la manteca de cacao y algunas CBE que se utilizan para revestimiento que contienen POS y SOS en mayor proporción. Este tipo de grasas requieren un proceso de temperado para cristalizar en una forma estable (Talbot, 1995).

Grasas no polimórficas no Láuricas: Estas son las grasas que tradicionalmente se obtienen a partir de aceites parcialmente hidrogenados y frecuentemente fraccionados como el aceite de palma, aceite de soya, aceite de colza y aceite de semilla de algodón. Este tipo de grasas se conocen como reemplazantes de la manteca de cacao (CBR) y se utilizan por ser más económicas y por su facilidad de procesamiento, además no requieren un proceso de temperado porque cristalizan de forma rápida generando una estructura cristalina estable (Talbot, 1995).

Grasas Láuricas no polimórficas: Son mezclas de triglicéridos obtenidos a partir de aceite de semilla de palma y/o aceite de coco las cuales presentan altos contenidos de ácido Láurico (C12:0). En dichas mezclas el ácido Láurico constituye aproximadamente el 50%, lo que les confiere un bajo punto de fusión y una buena textura en boca. Cuando se utilizan en chocolates, se conocen como sustitutos de la manteca de cacao (CBS). Se pueden obtener diferentes grados de dureza, lo que permite que sean aptas para diferentes tipos de aplicación, ya sea como revestimiento o para rellenos, esto se logra preferiblemente mediante procesos de fraccionamiento. Su composición de triglicéridos les permite ser consideradas no polimórficas lo que las hace idóneas en procesos en los que no se cuenta con sistema de atemperado (Birkett, 2009; Talbot, 2014)

2.3.3. Factores a considerar en la elección de grasas para rellenos

Algunos factores que se deben considerar en la elección del tipo de grasa a utilizar en la fabricación de rellenos grasos se presentan en la Tabla 5, donde a partir de criterios como el

tipo de cristalización, el proceso, el desempeño sensorial entre otros, es posible realizar una identificación preliminar del tipo de grasa a utilizar para la fabricación de rellenos grasos.

Por lo general el factor más determinante es el relacionado con el proceso, dado que las grasas polimórficas requieren proceso de temperado, lo que implica inversiones adicionales en las líneas de producción, por lo que las grasas no polimórficas suelen ser muy utilizadas para la fabricación de chocolates rellenos.

Tabla 5. Criterios para seleccionar el tipo de grasa a utilizar en el relleno (Fuente: Elaboración propia).

Tipo de Grasa	Proceso	Sensorial	Compatibilidad con el chocolate	Aspecto Nutricional
Grasas polimórficas no Láuricas	Requieren Temperado. Velocidad de solidificación moderada	Perfil de fusión adecuado. Permite obtener distintos rangos de dureza. Un mal temperado genera un relleno con granulosidad.	Alta compatibilidad con manteca de cacao Mayormente compuestas por TG compatibles con la manteca de cacao.(Talbot, 2009)	Compuestas por lo general por 2/3 partes de AG saturados.
Grasas no polimórficas, no Láuricas	No requieren temperado Alta velocidad de solidificación	Presentan buen perfil de fusión Permite obtener distintos rangos de dureza.	Alta compatibilidad con manteca de cacao y con grasas CBE. Alta concentración de triglicéridos mono insaturados no simétricos.	Pueden encontrarse parcialmente hidrogenadas o Fraccionadas. Preferiblemente se utilizan fraccionadas aunque impliquen un aumento en el contenido de AG saturados.
Grasas Láuricas, no polimórficas	No requieren temperado Alta velocidad de solidificación	Presentan buen perfil de fusión Permite obtener distintos rangos de dureza.	Baja compatibilidad con manteca de cacao. Presentan propiedades eutécticas con grasa polimórficas no Láuricas.	Pueden encontrarse parcialmente hidrogenadas o Fraccionadas. Se prefieren las fraccionadas para reducir el riesgo de grasas trans.

2.4. Migración de aceite en chocolates con rellenos grasos

La migración de triglicéridos líquidos, denominada en adelante migración de aceite, es un proceso que ha sido ampliamente estudiado en chocolates con rellenos grasos, debido a que constituye un problema importante asociado a la pérdida de calidad sensorial. En los rellenos grasos es deseable una textura semi-blanda y suave, lo que hace necesario que para su elaboración se utilicen grasas de origen vegetal que tienen más triglicéridos líquidos que la manteca de cacao del chocolate. Esta diferencia genera un gradiente de concentración que ocasiona una transferencia de masa hasta alcanzar el equilibrio, lo cual desencadena cambios sensoriales en los productos afectando su calidad sensorial (Delbaere, C., 2016; Wang & Maleky, 2018).

2.4.1. Factores que influyen en la migración de aceite

Los factores que tienen influencia en la migración de aceite están relacionados con la composición, el procesamiento y la temperatura de almacenamiento.

En cuanto a composición son varios los elementos que tienen influencia directa o indirecta en la velocidad de migración de aceite, el primero es el tipo de grasa que se utiliza en la fabricación del relleno. Estas grasas por lo general contienen una mayor proporción de triglicéridos líquidos que aceleran el proceso de migración (Choi et al., 2005; Depypere et al., 2009; Ghosh et al., 2002; K. . Smith, 1998; Wang & Maleky, 2018). El segundo es la presencia de grasa láctea en el chocolate porque modifica en cierto grado la cristalización de la manteca de cacao (Tietz y Hartel, 2000). El tercero, la proporción de sólidos no grasos como azúcar y partículas de cacao que están directamente relacionados con el tamaño de partícula del chocolate, el cual a su vez tiene una influencia relevante en la migración de aceite (Dhonsi y Stapley, 2006). Por último, la presencia de emulsificantes en el chocolate y en el relleno, los cuales facilitan la interacción entre las partículas sólidas y la manteca de cacao (Johansson y Bergenståhl, 1992).

En el procesamiento se deben considerar varias etapas, la primera es el refinado del cual depende el tamaño de las partículas sólidas, y su distribución para formar las estructuras internas en el chocolate. El efecto del tamaño de partícula en la migración de aceite ha sido

objeto de varios estudios, algunos resultados indican que al tener partículas más pequeñas se reduce la velocidad de migración porque se da un mayor empaquetamiento entre ellas y se genera una estructura más densa con mayor resistencia a la migración (Choi et al., 2005). Otros estudios explican que partículas más pequeñas aumentan la trayectoria de difusión del aceite alrededor de las partículas, retardando el proceso de migración (Ghosh et al., 2002; Smith, 1998). Sin embargo, también se han reportado estudios que encontraron menores tasas de migración en chocolates con un tamaño de partícula mayor (Altimiras et al., 2007; Dahlenborg et al., 2015a). Los autores asocian las diferencias encontradas a la diferencia en la proporción de sólidos no grasos (SNG) presentes en el chocolate, indicando que un chocolate con mayor contenido de SNG tendrá una mayor área específica y la proporción de grasa entre las partículas será menor, conduciendo a una estructura menos resistente a la migración. Los resultados concuerdan en afirmar la importancia del tamaño de partícula en la migración de aceite, y las diferencias encontradas, abren la posibilidad de explorar el efecto en chocolates de leche en contacto con rellenos grasos.

La segunda etapa es el temperado, éste permite formar una gran cantidad de pequeños cristales que se configuran en una red cristalina estable en el chocolate, que actúa como barrera a la movilidad del aceite desde el relleno a la superficie, varios estudios encontraron una reducción en la migración de aceite en chocolates bien temperados comparados con chocolates mal temperados (Dahlenborg et al., 2015b; Maleky et al., 2012; Svanberg et al., 2011). La tercera etapa es el moldeo, éste proceso requiere una cristalización adecuada del chocolate (lograda con un buen temperado), y el control detallado de la temperatura del relleno durante la dosificación, debido a que un exceso de ésta puede afectar el temperado de la coquilla y generar grietas y poros en el chocolate a través de los cuales pueda fluir el aceite del relleno (Aguilera et al., 2004; Rothkopf y Danzl, 2015; Ziegler, 2009).

Un factor elemental después de un buen proceso de elaboración es la temperatura de almacenamiento. Los estudios realizados afirman que la velocidad y la cantidad de migración aumentan a alta temperatura, éste efecto se atribuye a un aumento de la cantidad de grasa líquida, lo que genera un mayor gradiente entre el relleno y el chocolate, incrementando así la velocidad de migración (Afoakwa et al., 2009; Ali et al., 2001; Cikrikci y Oztop, 2018; Depypere et al., 2009; Kevin. Smith, Imro't Zand, 2008; Rothkopf et al., 2017).

2.4.2. Alternativas para retardar la migración de aceite

Como se mencionó antes, la migración de aceite en chocolates rellenos es un fenómeno que se presenta en busca de alcanzar un equilibrio termodinámico entre relleno y chocolate, por lo cual pensar en eliminarlo por completo es poco probable. Sin embargo, distintos estudios han propuesto estrategias que tienen como enfoque reducir la velocidad con la que se presenta este proceso. Entre las más mencionadas están:

- a.** Utilizar grasas vegetales con bajos contenidos de triglicéridos líquidos, lo que en cierta medida impacta la textura suave deseada en el relleno.
- b.** Utilizar grasas que sean compatibles con la manteca de cacao para evitar ablandamiento excesivo del chocolate, incluso otros sugieren realizar una pre-saturación del relleno con manteca de cacao para disminuir la solubilidad de los cristales del chocolate en el aceite del relleno y como consecuencia reducir la migración (Delbaere, C., 2016; Timms, 2002; Ziegler, 2009).
- c.** Incluir fracciones de grasas en el relleno que tengan un punto de fusión más alto que las grasas que componen el chocolate, por ejemplo, mezclas de grasas duras y blandas con altos contenidos de triglicéridos para generar una estructura que retarde la movilidad de las grasas líquidas (Ghosh et al., 2002; Timms, 2002; Tran et al., 2015).
- d.** Utilizar recubrimientos internos en la coquilla de chocolate a base de hidrocoloides, edulcorantes y organogeles de esterol que funcionan como una barrera entre ambos (Brake y Fennema, 1993; Wendt et al., 2017), sin embargo, se debe considerar que el uso de este tipo de barreras implica etapas adicionales en el procesamiento y una posible afectación en el desempeño sensorial del producto (Delbaere, C., 2016).
- e.** Obtener una estructura más densa en el chocolate para retardar la migración, buscando una mayor cohesión entre las partículas para que reduzca la movilidad de la grasa líquida a través del chocolate. Esto puede lograrse de dos maneras, la primera, creando una red de cristales más densa por medio del temperado, y la segunda, creando un mayor empaquetamiento de las partículas al modificar la distribución del tamaño de estas en el sistema, mediante el proceso de refinado, buscando obtener un sistema poli-disperso en el cual se logra un mayor empaquetamiento, permitiendo que las partículas pequeñas pueden ocupar el espacio entre

las partículas grandes y así generar una barrera a la movilidad de la grasa líquida (Delbaere, C., 2016).

2.4.3. Técnicas utilizadas para medir la migración de aceite

Los estudios de la migración de aceite han estado apoyados en el uso de técnicas analíticas avanzadas que permiten monitorear los cambios en el tiempo que presenta el chocolate y el relleno cuando están en contacto. Las técnicas se dividen en métodos de medición directa y métodos indirectos. La mayoría de los métodos directos se enfocaron en estudiar los cambios que presentan las grasas presentes en el chocolate y en el relleno. Por ejemplo la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) se ha utilizado en distintos estudios para monitorear cambios en la composición de TG a través del seguimiento a marcadores de migración (Depypere et al., 2009; Tran et al., 2015). La cromatografía de gases (GC) también permite medir los cambios en la concentración de ácidos grasos y de triglicéridos tanto en el chocolate como en el relleno (Depypere et al., 2009). Según (Ghosh et al., 2002) esta técnica debe combinarse con otras para comprender el mecanismo de migración. Recientemente se han utilizado técnicas más avanzadas en las cuales se combina la resonancia magnética nuclear con el análisis de imágenes (MRI) para investigar cambios en la distribución espacial de la grasa líquida en muestras de chocolate (Cikrikci y Oztop, 2018; Miquel y Hall, 2002; Rumsey y McCarthy, 2012; Wang y Maleky, 2018).

Entre los métodos indirectos, que son aquellos que miden alguna propiedad que se ve afectada por la migración de aceite, están principalmente la medición del contenido de grasa sólida (SFC) a través de resonancia magnética nuclear (Ghosh et al., 2002; K. W. et al . Smith, 2007) y la medición de los cambios de dureza a través de técnicas instrumentales (Liang y Hartel, 2004; Svanberg et al., 2012a). Adicional a lo anterior, se han utilizado técnicas de microscopía para conocer los efectos de la migración de aceite en la microestructura del chocolate, entre ellas la microscopía de luz polarizada (PLM), la microscopía de escaneo láser confocal (CLSM) y la microscopía electrónica de barrido (SEM) (James y Smith, 2009; Lonchamp, P., Hartel, R.W, 2006; Svanberg et al., 2011).

2.5 Estabilidad y vida útil en productos de chocolate

Los productos alimentarios presentan cambios en sus propiedades a medida que transcurre el tiempo y se consideran estables cuando mantienen dichas propiedades dentro de las especificaciones definidas por el fabricante. El periodo de tiempo en el que esto sucede se conoce como vida útil, durante éste los productos permanecen seguros, conservan las características sensoriales, químicas, físicas y microbiológicas deseadas y cumplen con la declaración de datos nutricionales en la etiqueta cuando se almacenan en las condiciones recomendadas (IFST, 1993). La estabilidad, por su parte, se refiere a la capacidad que tiene dicho producto para mantener al mínimo las cinéticas propias de deterioro, bajo la influencia de diferentes factores ambientales.

Los productos de confitería, por lo general, son estables a temperatura ambiente, y su vida útil es relativamente larga comparada con otro tipo de alimentos, esto se debe a que en su composición hay una cantidad importante de azúcar, lo cual, sumado a una baja humedad, les confiere mayor estabilidad frente a los cambios microbiológicos que afectan la inocuidad. Las principales causas de deterioro están relacionadas con cambios físicos y químicos que desencadenan alteraciones en el sabor, color, olor y textura (Subramaniam, 2016). En el caso de los chocolates sólidos la vida útil está condicionada por los cambios que presenta la red de cristales que forma la manteca de cacao durante el almacenamiento y transporte, entre ellos: la alteración en la proporción de grasa sólida-líquida y las modificaciones en las formas polimórficas y el tamaño de los cristales causando la floración de grasa en la superficie conocida como “fat bloom”, la cual es considerada como la principal causa de deterioro en el chocolate (Subramaniam, 2009). Estos cambios afectan la apariencia (brillo), la textura (snap) y la liberación de sabor. En los chocolates con rellenos grasos la vida útil está directamente asociada a la migración de aceite que se da entre el relleno y el chocolate, la cual desencadena cambios de textura no deseados en el producto, como el ablandamiento del chocolate, endurecimiento y secado del relleno; adicional se afecta la apariencia del producto por la floración de grasa. Además, también pueden ocurrir cambios asociados al sabor debido que algunos sabores son solubles en el aceite y al migrar se afecta el balance en el producto (Ghosh et al., 2002).

2.5.1. Estudios de vida útil

Para estimar la vida útil, por lo general se pueden utilizar dos tipos de pruebas de estabilidad: pruebas en tiempo real y pruebas aceleradas. En las primeras el producto se almacena en las condiciones de almacenamiento recomendadas y se monitorea hasta que no cumple con la especificación. En las pruebas aceleradas, el producto se almacena en condiciones de estrés elevado considerando por lo general factores como temperatura, humedad y pH. Para determinar la vida útil es esencial identificar los factores de calidad que limitan la vida útil que en el caso de los productos de confitería están relacionados principalmente con la pérdida de parámetros específicos de calidad sensorial.

Por lo anterior, las pruebas sensoriales son la herramienta principal para evaluar la vida útil en este tipo de productos, al estar directamente relacionadas con la aceptabilidad. Entre las pruebas que pueden utilizarse están las pruebas de diferencia y las pruebas descriptivas comúnmente utilizadas para identificar y medir los cambios en los productos, éstas son ejecutadas por paneles sensoriales entrenados. Otro tipo de pruebas, aunque menos utilizadas, son las hedónicas las cuales brindan una medida directa de la aceptabilidad del consumidor, pero que son altamente costosas (Subramaniam, 2009).

Hay una serie de variables adicionales que se miden en los estudios de vida útil de acuerdo al factor de calidad crítico para el producto, entre ellas el contenido de humedad, la actividad de agua, la rancidez y algunas mediciones físicas. Entre las más utilizadas en productos de chocolate están la medición de propiedades mecánicas con equipos para determinación de textura (Svanberg et al., 2012) y las mediciones de parámetros de color para determinar la floración de grasa en la superficie del chocolate (Rothkopf et al., 2017).

3. METODOLOGÍA

El presente trabajo se desarrolló en cuatro etapas experimentales como se describe a continuación:

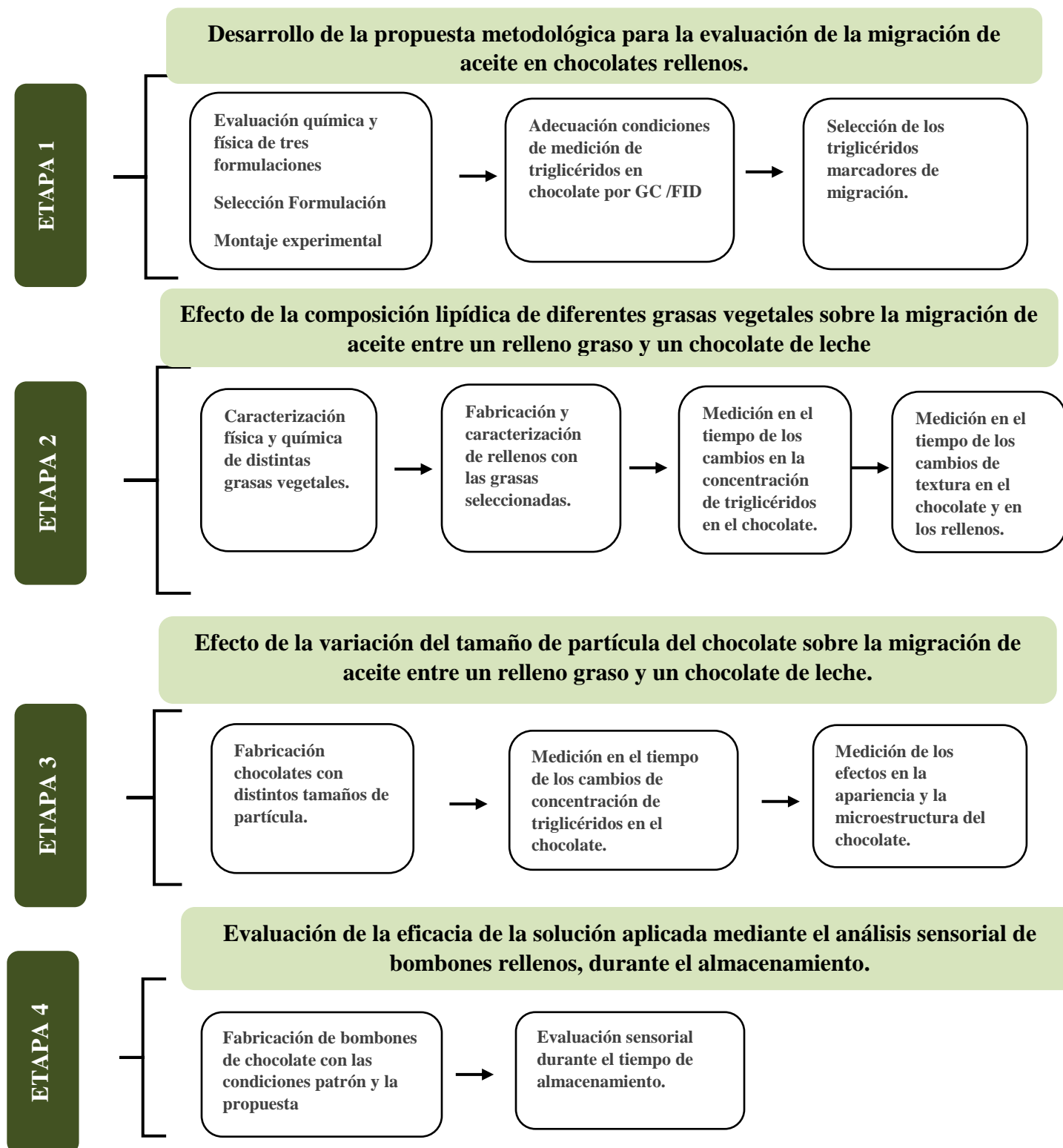


Figura 6. Esquema general de las etapas experimentales.



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**4. DESARROLLO DE LA
PROPUESTA METODOLOGÍA
PARA EVALUAR LA MIGRACIÓN
DE ACEITE EN CHOCOLATES CON
RELLENOS GRASOS.**

Desarrollo de la propuesta metodológica para la evaluación de la migración de aceite en chocolates con rellenos grasos.

El presente capítulo tiene como objetivo desarrollar una propuesta metodológica para medir la migración de aceite en chocolates con rellenos grasos. Para esto se evaluarán tres formulaciones de rellenos grasos fabricados en la Compañía Nacional de Chocolates, se definirá el montaje experimental y se adecuará el método para medir los cambios de concentración de triglicéridos en el chocolate, con el fin de identificar y seleccionar los marcadores de migración de aceite.

4.1 Materiales y métodos

4.1.1. Químicos y reactivos

Los reactivos químicos utilizados en el estudio (Metanol, n – Hexano, y n-Heptano), fueron grado analítico y suministrados por la marca Merck (*Merck, Darmstadt, Germany*). El estándar analítico FAME MIX 47885-U LB-95902 fue suministrado por la marca Supelco (*Supelco, USA*) y el estándar de referencia certificado IRMM-801 cocoa butter (TG) por el Instituto de Materiales y Medidas de Referencia (*IRMM, Geel, Bélgica*).

4.1.2. Selección de la formulación de relleno.

Se evaluaron tres chocolates rellenos, cada uno con un tipo de relleno graso diferente, abarcando formulaciones de productos que se fabrican actualmente en la Compañía Nacional de Chocolates S.A.S (Rionegro, Antioquia). En la Tabla 6 se muestra la composición de los rellenos de cada producto. Para seleccionar la formulación más adecuada para el estudio, se midieron los cambios físicos y químicos que presentan los rellenos durante su vida útil al estar cubiertos con chocolate de leche, a través de mediciones de dureza y de composición lipídica en los productos con un mes de fabricados y productos cercanos al final de su vida útil con 9 meses.

Tabla 6. Composición de los rellenos de maní, chocolate y lácteo.

Componente (%)	Relleno Maní	Relleno Cocoa	Relleno Lácteo
Azúcar	36	42	29.5
Grasa Vegetal	12.5	29	26
Leche en polvo	0	22	44
Maní en polvo	51	0	0
Cocoa	0	7	0
Lecitina de Soya	0.5	0.5	0.5
% Grasa Total	37.5	36	36.5

4.1.3. Composición de ácidos grasos.

Para medir la composición de ácidos grasos se realizó una separación manual de la capa de chocolate y del relleno en cada producto, al inicio y al final de la vida útil. El método utilizado se basó en la AOCS Ce 1i-07. Se pesaron 10mg de muestra en viales de vidrio de tapa rosca, se secaron en un concentrador de vacío centrífugo (*Labconco, Kansas, USA*) a 60°C durante una hora. Luego se añadieron 0.7 mL de NaOH (0.5% (v/v) en metanol grado HPLC. La solución fue calentada a 70°C durante dos horas en el concentrador de vacío centrífugo y finalmente enfriada hasta temperatura ambiente (25°C). Para extraer la grasa se añadió 1ml de hexano, se agitó y una vez formada la bicapa se tomó 0.1ml del sobrenadante y se diluyó con 0.4ml de hexano. Luego se inyectó en un cromatógrafo de gases Agilent 7890B (*Agilent Technologies, California, USA*) equipado con detector de ionización de llama (FID) y operado mediante el software Mass Hunter V B.07.01. El volumen de muestra inyectado fue de 1 µL. La separación se corrió en una columna CP –TAP CB (25 m x 0.25mm x 0.1µm) con hidrógeno como gas portador (1ml/ min). La identificación de los ácidos grasos se realizó comparando con un estándar de 37 componentes FAME MIX 47885-U LB-95902 y la integración de las señales del cromatograma se realizó con el software Mass Hunter V B.07.01. El porcentaje de cada ácido graso se calculó como se muestra en la ecuación (1). Los resultados se presentaron como la sumatoria de los ácidos grasos saturados, mono-insaturados y poli-insaturados.

$$\% \text{ FAME (C16:0)} = \frac{\text{Area C16:0}}{\text{Area total}} * 100 \quad (1)$$

4.1.4. Análisis de dureza.

Las mediciones de dureza se realizaron en muestras de los tres productos, tomadas en el primer mes y en el mes nueve de vida útil. Las mediciones se realizaron mediante pruebas de punción en un Texturómetro TA-XT plus de la marca Stable Microsystemes (*Stable Micro Systems, Godalming, Reino Unido*), equipado con una celda de carga de 30Kg. Se utilizó una sonda P/2 para atravesar el producto desde la capa de chocolate hasta el centro del relleno. Las condiciones del método fueron: Velocidad previa 1mm/s, velocidad de ensayo 1 mm/s y velocidad posterior al ensayo de 10 mm/s. Se programó una distancia de penetración de 7mm. Los datos se obtuvieron por medio del software Exponent V.32 (*Stable Micro Systems, Godalming, Surrey, UK*). Se tomó el valor máximo de la curva fuerza vs tiempo como el valor de dureza del chocolate y el valor medio de fuerza después de atravesar la coquilla como la dureza del relleno. Las muestras se midieron por triplicado y los valores de dureza se expresaron en unidades de gf.

4.1.5. Montaje experimental para medir la migración de aceite

A continuación, se describen las etapas de la metodología definida para medir la migración de aceite en chocolates rellenos, incluyendo la preparación de muestras, la definición de las condiciones para medir triglicéridos en el chocolate a través de cromatografía de gases y la selección de los triglicéridos marcadores.

4.1.5.1. Preparación de muestras

El montaje experimental para medir la migración de aceite se basó en lo descrito por Dahlenborg et al. (2015), que incluye la fabricación de láminas de chocolate que se ponen en contacto con el relleno, para formar un sistema de dos capas como se muestra en la Figura 7. Las muestras se almacenaron en condiciones controladas y en determinados periodos de tiempo se separó la lámina de chocolate, se extrajo la grasa y se midió la concentración de triglicéridos. En el presente estudio, las láminas de chocolate se fabricaron depositando 10g \pm 1g de chocolate temperado en contenedores plásticos de forma circular (diámetro: 6cm y altura: 1.5cm), los cuales se vibran para garantizar una distribución adecuada del chocolate,

se llevan a enfriamiento a 12°C durante 1 hora y luego se desmoldan. El temperado del chocolate se realizó por la técnica de semilleo, adicionando al chocolate fundido a 33°C el 1% P/P de manteca de cacao pre-cristalizada a 33°C en un equipo de temperado (*Magic Temper, Francia*). Para formar el sistema de dos capas, se depositaron aproximadamente 20g de relleno a una temperatura de 30°C en el mismo tipo de contenedor plástico, luego se cubrieron con las láminas de chocolate previamente formadas como se muestra en la Figura 7.



Figura 7. Esquema del modelo de dos capas utilizado para la medir migración de aceite.

(Fuente: Eolaboración propia).

Para evaluar la efectividad del montaje, se realizó un ensayo poniendo en contacto un relleno graso con chocolate de leche durante una semana. La separación de la lámina de chocolate se realizó sometiendo la muestra a ultra-congelación a -20°C por 24 horas, esta condición permitió la cristalización completa del relleno y facilitó la separación. Posteriormente se realizó un corte transversal, de un espesor aproximado de 1mm, para descartar la cara que estuvo en contacto con el relleno y evitar errores debidos al muestreo.

Para la extracción de la grasa, se maceró el chocolate en un mortero, se llevó a un tubo de ensayo en el que se adicionaron 10ml de hexano. Seguidamente se homogenizó en un vórtex (*Thermolyne, Hampton, USA*) durante 1 minuto y se llevó a un baño de ultrasonido (*Elmasonic, Singen, Alemania*) a 50°C durante 5 minutos. Luego se centrifugó a 3000rpm durante 5 minutos en una centrífuga Rotofix 32A (*Hettich, Tuttlingen, Alemania*). El sobrenadante se transfirió a tubos de ensayo y se llevó a calentamiento en estufa a 100°C durante cuatro horas para eliminar el exceso de solvente y obtener la grasa.

4.1.5.2. Medición de triglicéridos.

El método utilizado para medir el contenido de triglicéridos en el chocolate se basó en lo descrito por (Buchgraber, 2003). Se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 7890B con detector de ionización de llama (FID) operado mediante el software Mass Hunter. Se pesaron aproximadamente 15mg de grasa en un vial de 1.5 ml y se adicionaron 1450 μ l de n-heptano. El volumen de muestra inyectado fue de 1 μ L. Los triglicéridos se separaron en una columna CP –TAP CB (25 m x 0.25mm x 0.1 μ m) (Agilent Technologies, California, USA). La temperatura del FID se fijó en 360 ° C y se utilizó hidrógeno como gas portador. Se realizó una relación de Split 50:1 y el puerto de inyección se fijó a 350 ° C usando un flujo constante de 2 ml / min. El horno se programó a 200°C y se subió a 350°C a 5° C / min, donde se mantuvo isotérmicamente durante 10 min. Para la cuantificación se utilizó un estándar certificado de manteca de cacao IRMM-801. Las áreas del cromatograma se analizaron mediante el software Agilent MassHunter Quantitative Analysis. Los datos del estándar y de las muestras se utilizaron para obtener el porcentaje de los triglicéridos mediante las ecuaciones (2), (3) y (4).

$$AR_i (\%) = \frac{AR_i}{\sum AR_i} * 100 \quad (2)$$

$$RF_i = \frac{MR_i(\%)}{AR_i(\%)} \quad (3)$$

$$MS_i (\%) = \frac{RF_i * AS_i}{\sum (RF_i * AS_i)} * 100 \quad (4)$$

Donde:

AR_i: Área debajo del pico correspondiente al triglicérido i en el estándar de manteca de cacao IRMM.

$\sum AR_i$: Suma de las áreas bajo los picos atribuidos a los triglicéridos en el estándar de manteca de cacao IRMM.

RF_i: Factor de respuesta de los triglicéridos en el estándar de manteca de cacao IRMM.

MR_i: Porcentaje en masa de triglicérido i en el estándar de manteca de cacao IRMM indicado en el certificado.

MS_i (%): Porcentaje en masa de triglicérido i en las muestras de chocolate.

ASi: Área debajo del pico correspondiente al triglicérido i en las muestras de chocolate.

4.1.5.3. Identificación y selección de los marcadores de migración de aceite

Para seleccionar los marcadores de migración de aceite se fabricaron muestras de chocolate y relleno como se describe en el numeral 4.1.5.1., se almacenaron a 30°C durante 4 semanas y luego se realizó la separación, extracción y cuantificación de los triglicéridos como se describió anteriormente. En paralelo se realizó el mismo procedimiento con muestras de chocolate que no estuvieron en contacto con el relleno. Los resultados se tabularon y se calculó la diferencia en concentración de cada uno de los triglicéridos con el fin de identificar los que presentaron los cambios más relevantes y a partir de éstos, apoyados en los descrito en la literatura, seleccionar los marcadores de migración.

4.2. Resultados y Discusión

4.2.1. Análisis de composición lipídica

En la Tabla 7 se presenta la composición lipídica del chocolate puro (chocolate con leche que no estuvo en contacto con rellenos grasos) y de los chocolates después de un mes de estar en contacto con los tres tipos de rellenos utilizados en esta etapa del estudio. La composición lipídica se presenta en términos de ácidos grasos saturados, mono-insaturados y poli-insaturados.

Tabla 7. Composición lipídica de los chocolates de coberturas en los tres productos.

Ácidos Grasos /Muestra	Saturados	Mono-Insaturados	Poli-Insaturados
Chocolate Puro	64.80 ± 0.03	31.91 ± 0.01	3.27 ± 0.01
Chocolate con relleno de maní	62.54 ± 0.53	33.09 ± 0.22	4.36 ± 0.31
Chocolate con relleno de cocoa	54.43 ± 0.25	34.65 ± 0.01	10.84 ± 0.24
Chocolate con relleno lácteo	62.88 ± 0.02	33.53 ± 0.07	3.56 ± 0.02

Los resultados de la Tabla 7 reflejan los cambios en la etapa más temprana de la vida útil, es decir en los productos con sólo un mes de fabricados, en ellos se puede evidenciar que el contenido de ácidos grasos saturados de los chocolates disminuye después de estar en contacto con los rellenos, y especialmente en el que estuvo en contacto con el relleno de cocoa, con una reducción cercana al 10%. Los ácidos grasos mono-insaturados aumentan en cerca de un 2% y no se obtienen diferencias considerables entre los tres tipos de rellenos. Por su parte los ácidos grasos poli-insaturados, se puede notar un aumento considerable en el caso del relleno de cocoa, mientras que los otros dos no presentaron cambios considerables. Lo anterior permite evidenciar que el relleno de cocoa genera cambios considerables en la composición lipídica del chocolate en etapas muy tempranas de la vida útil.

Tabla 8. Composición lipídica de las tres formulaciones de relleno evaluados.

Ácidos Grasos / Muestras	Saturados	Mono-Insaturados	Poli-Insaturados
Relleno de maní	49.99 ± 0.28	37.20 ± 0.18	12.79 ± 0.09
Relleno de cocoa	44.32 ± 0.16	36.03 ± 0.08	19.64 ± 0.07
Relleno lácteo	49.58 ± 0.06	38.28 ± -0.01	11.96 ± 0.08

En la Tabla 8 se presenta la composición lipídica de los rellenos extraídos de los productos con un mes de vida útil, en éstos es posible notar que, desde composición lipídica global (sin entrar en detalle de los tipos de ácidos grasos que los componen), los rellenos con maní y lácteo tienen una composición lipídica similar, mientras que el relleno de chocolate presenta un contenido inferior de saturados y un contenido mayor de poli-insaturados.

Lo anterior explica las diferencias descritas en la tabla 7, donde el chocolate que estuvo en contacto con éste fue el que presentó los mayores cambios, generados por el gradiente de concentración de ácidos grasos poli insaturados entre este relleno (19.6%) y el chocolate (3.27%) que de acuerdo con otros autores (Ghosh et al., 2002) influye directamente en la velocidad de migración de aceite.

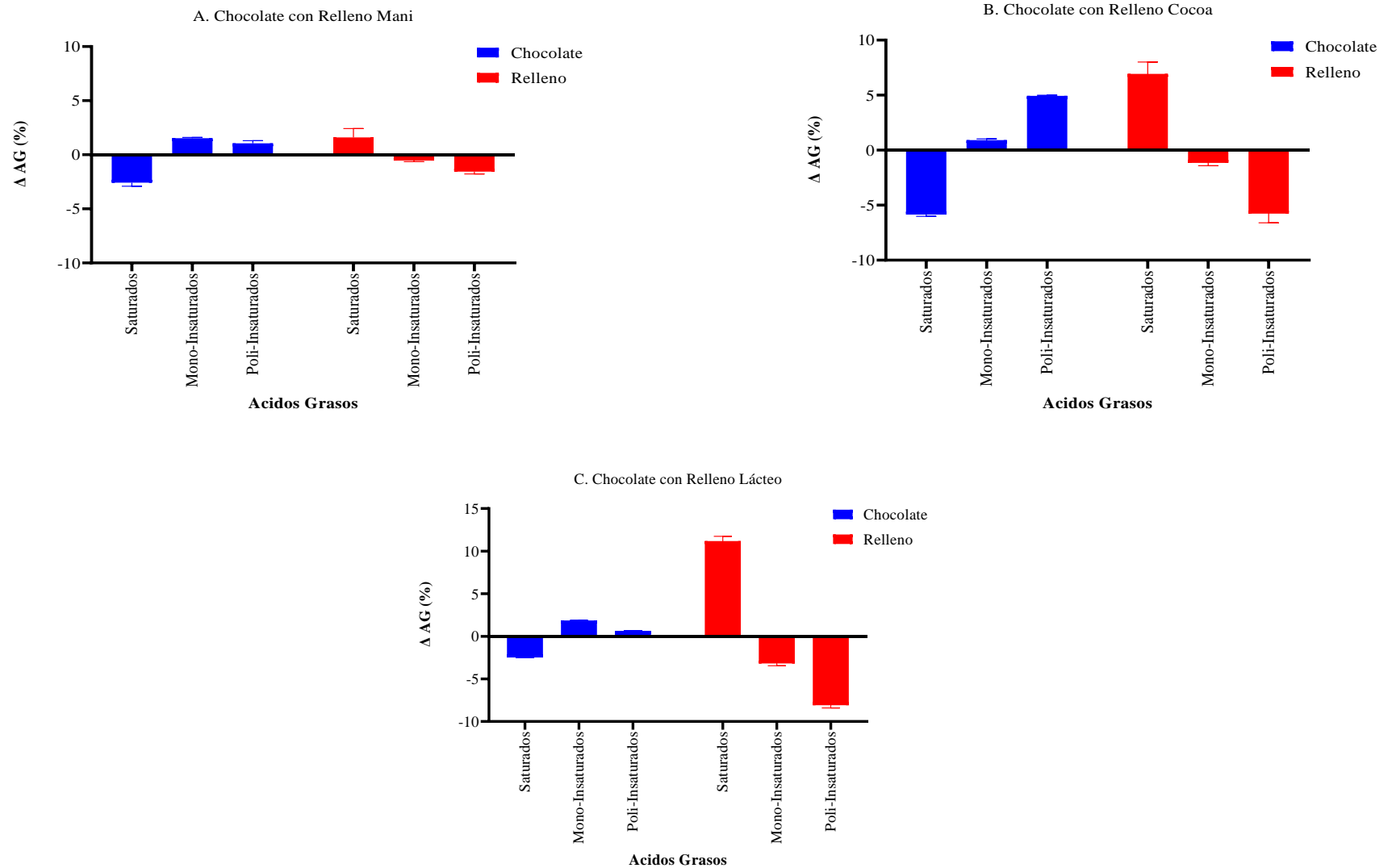


Figura 8. Cambios en la composición de ácidos grasos del chocolate y del relleno entre el mes 1 y el mes 9 de vida útil. (A) Chocolate con relleno de maní, (B) Chocolate con relleno de cocoa, (C) Chocolate con relleno lácteo

En la Figura 8 se presentan los cambios en la composición de ácidos grasos saturados, mono-insaturados y poli-insaturados que se dan en el chocolate y en los rellenos de los tres productos evaluados. Los resultados se presentan como la diferencia de concentración de ácidos grasos entre el mes 9 y el mes 1 de vida útil expresado como ΔAG (%). En los tres productos se evidencia un patrón de comportamiento similar, en el chocolate se disminuyen los ácidos grasos saturados, aumentando los mono y poli-insaturados. En los rellenos el comportamiento es inverso, con aumento de saturados y disminución de mono y poli-insaturados. Lo anterior indica que en los tres productos se da un proceso de transferencia de masa, que, de acuerdo al contexto del estudio, corresponde a la migración de ácidos grasos líquidos (mono y poli-insaturados) desde los rellenos hacia el chocolate, y como consecuencia de esta movilidad se reduce la proporción de saturados en el chocolate y se aumenta el contenido de saturados en el relleno.

Al comparar los niveles de cambio entre los rellenos (barras rojas) y los chocolates (barras azules), es posible notar que los mayores cambios se dan en los rellenos y que están principalmente asociadas a los ácidos grasos saturados y poli-insaturados. En los productos con relleno de cocoa y con relleno lácteo se observan los cambios de mayor magnitud, mientras que en el producto con relleno de maní se evidencia un menor grado de cambio. Estas diferencias se asocian principalmente a la composición lipídica de cada relleno, la cual determina la velocidad con la que se dan éstos cambios, en el relleno con maní se puede evidenciar que los cambios no son tan marcados en los primeros 9 meses, en el caso del relleno con cocoa, como se mostró anteriormente se da un proceso rápido en el primer mes que continúa hasta los 9 meses, mientras que en el relleno lácteo al inicio no mostró ser rápido, pero entre el mes 1 y mes 9 se evidencia que la tasa de cambio es notoria, siendo la más alta de los tres rellenos evaluados.

Es importante resaltar que en el análisis anterior los ácidos grasos fueron agrupados de acuerdo a su clasificación por el número de insaturaciones, sin embargo, los ácidos grasos de mayor relevancia para análisis posteriores, por el alto contenido en el chocolate y en los rellenos, son el Palmítico, el Esteárico, el Oleico y el Linoleico (Beckett, 2008).

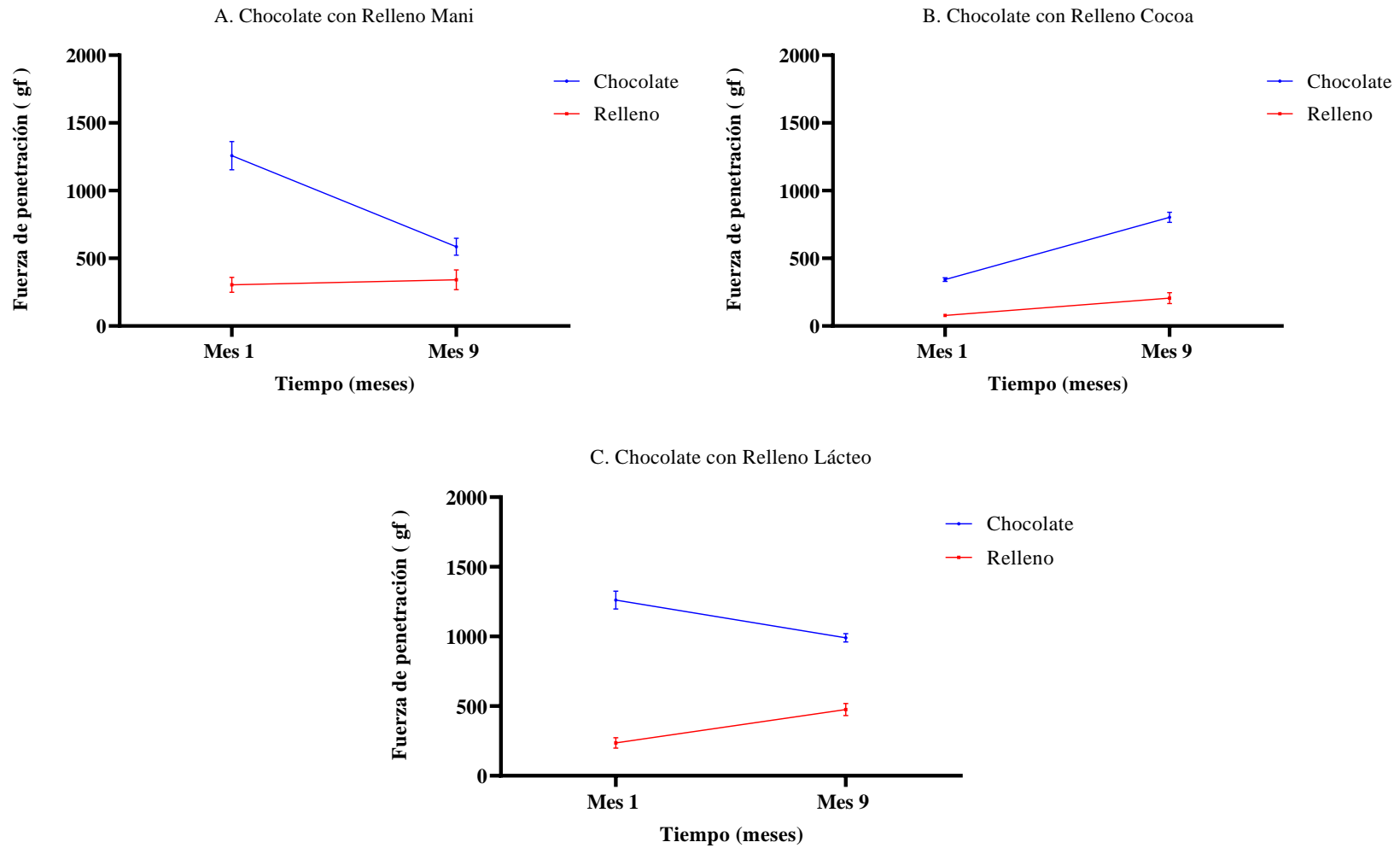


Figura 9. Fuerza de penetración (gf) en el chocolate y en el relleno de los tres productos evaluados al inicio y final de la vida útil.
 (A) Chocolate con relleno Maní, (B) Chocolate con relleno de cocoa , (C) Chocolate con relleno Lácteo.

4.2.2. Análisis de dureza

En la Figura 9 se presentan los cambios de dureza que presentaron el chocolate y los rellenos de los tres productos entre el mes 1 y el mes 9 de vida útil. Cada producto presentó un comportamiento diferente. En el producto con relleno de maní, el chocolate presentó una reducción de dureza que se asocia principalmente a la diferencia de concentración de grasa total entre el relleno (37.5 %) y el chocolate (34.5%), sumado a la diferencia en la concentración de ácidos grasos insaturados que en el relleno fue de 50% (Tabla 8) comparado con un 35 % del chocolate, mientras que el relleno no mostró cambios apreciables debido a que el relleno conserva una parte de la grasa líquida que le permite tener una dureza baja.

En el producto con relleno de cocoa, tanto el chocolate como el relleno presentaron un aumento de dureza. En el producto con un mes de vida útil, se encontraron los valores más bajos de dureza, tanto en el relleno como en el chocolate, esto se asocia con el alto contenido de ácidos grasos poli-insaturados que contiene el relleno (Tabla 8) y que se transfieren al chocolate en los primeros días después de su fabricación (Tabla 7). En el producto con 9 meses de vida útil, se observan valores de dureza mayores a los obtenidos al inicio de la vida útil, lo que indica un movimiento bidireccional de la grasa líquida para equilibrar la distribución entre el chocolate y el relleno, acorde a lo descrito por Ghosh et al. (2005).

En el caso del producto con relleno lácteo, la dureza en el chocolate disminuyó mientras que en el relleno aumentó, este es el comportamiento esperado en el proceso de migración de aceite, causado por el movimiento de grasa líquida desde el relleno y el consecuente aumento de dureza en el relleno acorde a lo reportado por Ziegleder et al., (1996). Cabe resaltar que los resultados de dureza obtenidos en los productos con relleno de maní y de cocoa no se explican únicamente a través de la migración de aceite, por lo cual no son del interés del presente estudio.

4.2.3. Selección de la formulación de relleno y chocolate

Los resultados obtenidos en los análisis de composición lipídica y de dureza permitieron concluir que el producto con relleno lácteo presentó el cambios esperados y descritos en la literatura (Ghosh et al., 2005; Wang & Maleky, 2018; Ziegleder et al., 1996), por lo cual se decide tomar esta formulación para las etapas posteriores del estudio. En la Tabla 9 se muestra la composición porcentual de este relleno y del chocolate con leche, éste último corresponde a uno de los chocolates más utilizados para la fabricación de productos con rellenos grasos en la Compañía Nacional de Chocolates S.A.S.

Tabla 9. Composición del chocolate y del relleno seleccionados para el estudio.

Composición del chocolate y del relleno utilizados en el estudio		
Componente	Chocolate de leche	Relleno Graso
Sólidos Lácteos (%)	16.5	36.5
Sólidos No Lácteos (%)	49.0	27.0
Grasa No Láctea (%)	30	29
Grasa Láctea (%)	4.5	7.5
Grasa Total (%)	34.5	36.5

En el sistema elegido, el porcentaje de grasa total del relleno es mayor comparado con el relleno, lo que puede acelerar la migración de aceite (Ghosh et al., 2005), sin embargo, se decide no intervenir esta diferencia, con el fin de evaluar el proceso en una formulación real de este tipo de productos.

4.2.4 Identificación y selección de los marcadores de migración de aceite

A partir del montaje mostrado en la Figura 7 y utilizando la formulación definida en el numeral anterior, se realizaron los análisis de triglicéridos en las muestras de grasa extraída del chocolate de acuerdo a lo descrito en el numeral 4.1.5.2 y en el relleno seleccionado para conocer las diferencias en relación a la composición de triglicéridos.

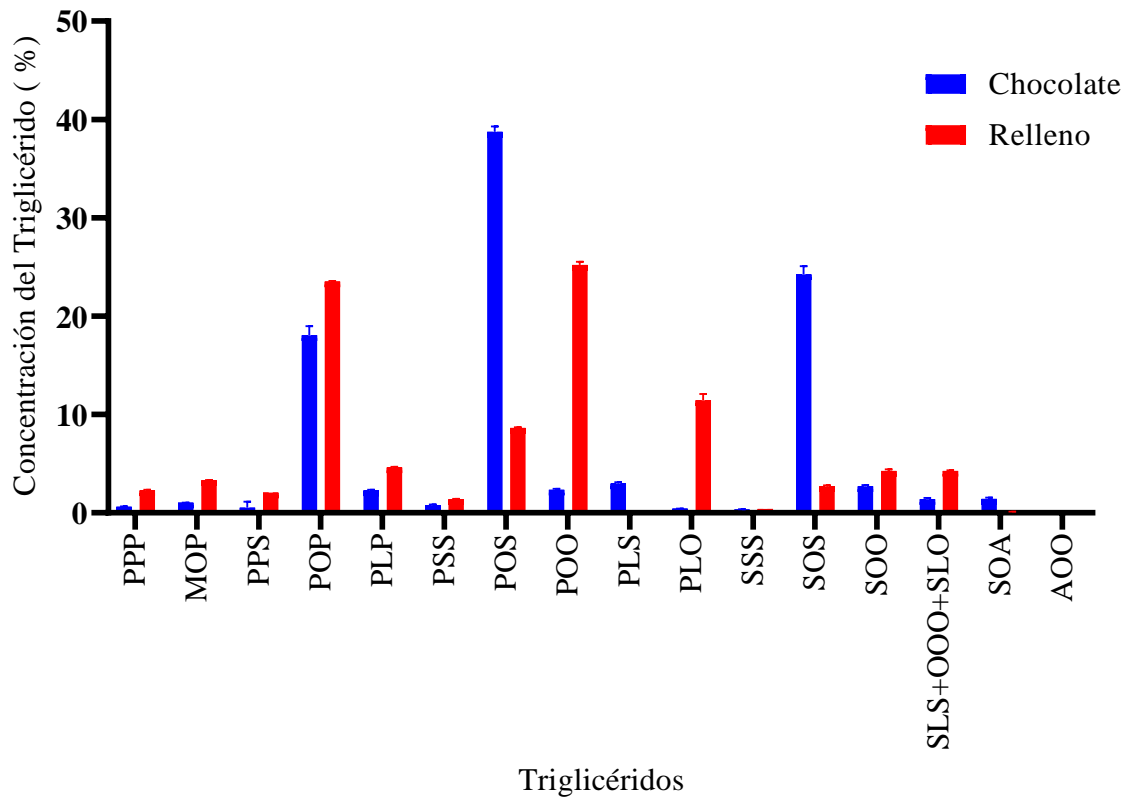


Figura 10. Comparativo de los triglicéridos del chocolate con leche y del relleno lácteo en el tiempo 0.

En la Figura 10 se muestra un comparativo de la composición de triglicéridos del chocolate con leche y del relleno lácteo seleccionado para el estudio. Es posible notar que hay diferencias en la composición de los dos sistemas, en el chocolate la mayor proporción es de triglicéridos simétricos (POP, POS, SOS) que representan cerca del 83%. En el relleno hay una mezcla de triglicéridos simétricos (POP, PLP, POS, SOS) que suman el 44 % y de otros no simétricos (POO, PLO, SOO) que representan el 41%. Estos últimos son los que le confieren al relleno la textura semi-blanda característica (Talbot, 1995).

En la Figura 11 se muestran los resultados de la prueba de migración realizada entre el relleno seleccionado y el chocolate como se describe en el numeral 4.1.5.3.

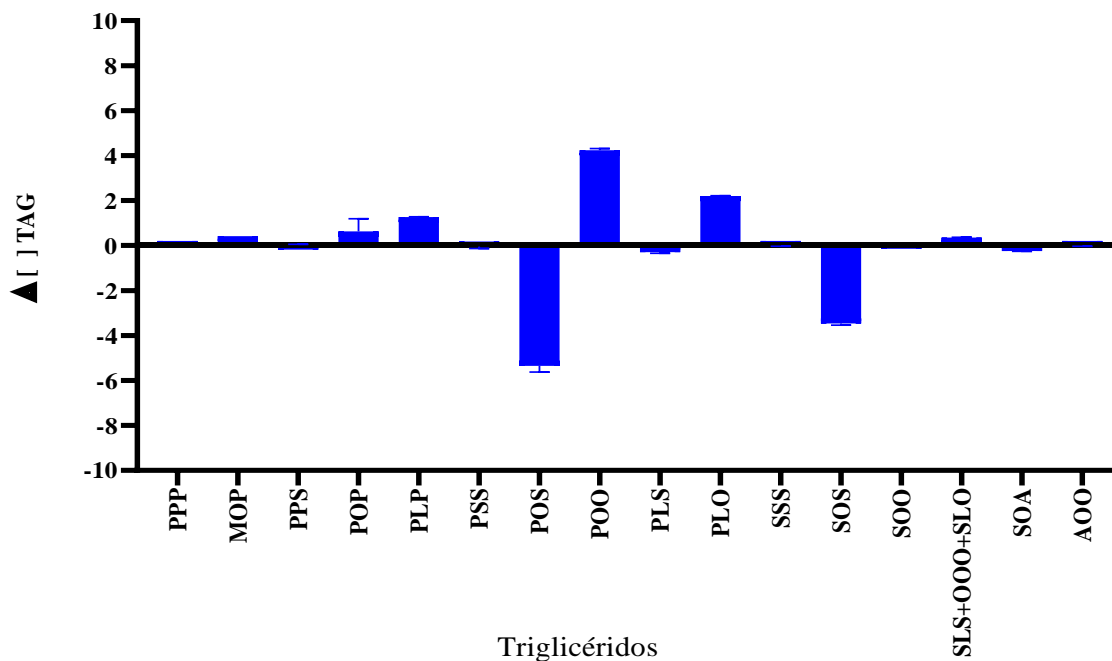


Figura 11. Diferencia de concentración entre los triglicéridos del chocolate puro y del chocolate después de estar en contacto con el relleno graso.

permitiendo concluir que son los componentes marcadores de migración de aceite

Los resultados reflejan que los cambios están principalmente asociados a cuatro triglicéridos (POS, POO, PLO, SOS), los triglicéridos líquidos POO y PLO, que inicialmente están en mayor proporción en el relleno (Figura 10), aumentan su concentración en el chocolate causando la disminución de los triglicéridos POS y SOS que por su configuración simétrica tienden ser sólidos. Al comparar los resultados obtenidos con los hallazgos de distintos estudios, se encuentra que el triglicérido POO fue reportado como marcador de migración por Depypere et al. (2009) en un estudio con rellenos grasos a base de pasta de avellana y por De Clercq et al. (2014) en un estudio del efecto de la adición de diglicéridos de manteca de cacao en chocolate para retardar la migración de aceite. Por otra parte, de los triglicéridos PLP y PLO no se encontraron estudios en los que hayan sido utilizados como marcadores de migración, sin embargo, considerando la composición del relleno elegido, el cual está compuesto principalmente por leche en polvo, y sumado a la diferencia de contenido de grasa láctea entre el relleno y el chocolate (Tabla 9), se define hacer seguimiento al triglicérido PLO debido a que su presencia ha sido reportada en grasa láctea (Fontecha et al., 2005)

Por su parte los que reducen su concentración son el POS y SOS, presentes mayormente en el chocolate, no serán considerados como marcadores dado que su cambio de concentración obedece a la “dilución” que sufren cuando pasan los triglicéridos líquidos del relleno al chocolate. Al relacionar los resultados obtenidos para los marcadores de migración, con los efectos en la disminución de la dureza del chocolate descritos en la literatura (Ali et al., 2001; Ziegleder, 1997), es posible concluir que dichos efectos se presentaron en el sistema elegido para el estudio, los cuales se mostraron en la Figura 8 (C), y que fueron causados por el paso de los triglicéridos POO y PLO al chocolate, causando una reducción en el contenido de los triglicéridos POS y SOS, los cuales junto con el POP forman la estructura cristalina en el chocolate (Saldaña et al., 2002) y le confieren al mismo la dureza característica.

4.3 Importancia de los resultados obtenidos

La selección del tipo de relleno a utilizar en el estudio es fundamental para lograr visualizar los cambios asociados a la migración de aceite de forma gradual, no se considera adecuado un relleno que presente migración muy alta en periodos de tiempo cortos y cuyos efectos físicos no se expliquen por completo a través de la migración de aceite. Los cambios en la composición de ácidos grasos permiten entender el proceso de migración de aceite y explicar algunos efectos en los cambios físicos, sin embargo, es deseable que el monitoreo de la migración de aceite se realice a través de los triglicéridos, que son la forma en la que se encuentran las grasas en el relleno y en el chocolate, para esto es fundamental identificar los triglicéridos marcadores de migración, los cuales se pueden contrastar con hallazgos de estudios similares como el POO, o pueden ser seleccionados a partir de los componentes del relleno como el PLO.



**5. EFECTO DE LA COMPOSICIÓN
LIPÍDICA DE DIFERENTES GRASAS
VEGETALES SOBRE LA MIGRACIÓN
DE ACEITE, ENTRE UN RELLENO Y
UN CHOCOLATE CON LECHE.**

Efecto de la composición lipídica de diferentes grasas vegetales sobre la migración de aceite, entre un relleno y un chocolate con leche

El objetivo del presente capítulo fue evaluar el efecto de la composición lipídica de las grasas utilizadas en la fabricación de rellenos sobre la migración de aceite al chocolate. Se utilizaron cuatro grasas vegetales, un control y tres grasas con diferente proporción de ácidos grasos insaturados, todas fueron caracterizadas desde sus propiedades químicas y físicas. Con ellas fabricaron rellenos utilizando la formulación definida en el capítulo anterior, los cuales también fueron caracterizados desde propiedades físicas y sensoriales. Para evaluar la migración, los rellenos se pusieron en contacto con láminas de chocolate con leche formando un sistema de dos capas y se almacenaron durante siete semanas. Cada semana se efectuaron mediciones del contenido de triglicéridos en la grasa extraída del chocolate y se midió la dureza en el chocolate y en los rellenos.

5.1. Materiales y métodos

5.1.1. Químicos y reactivos

Los reactivos químicos utilizados en el estudio (Metanol, n – Hexano, y n-Heptano, 2 – Propanol) fueron grado analítico, suministrados por la marca Merck (*Merck, Darmstadt, Germany*). El estándar analítico FAME MIX 47885-U LB-95902 fue suministrado por la marca Supelco (*Supelco, USA*) y el estándar de referencias certificado IRMM-801 cocoa butter (TG) por el Instituto de Materiales y Medidas de Referencia (*IRMM, Geel, Bélgica*).

5.1.2. Selección de las grasas

En el estudio fueron evaluadas cuatro grasas, una denominada control que corresponde a la grasa de mayor uso en rellenos para chocolates fabricados en la compañía Nacional de Chocolates S.A.S, y tres grasas suministradas por el fabricante de grasas AAK (*Malmö, Suecia*). Se consideraron dos criterios de selección, el primero que tuvieran diferencias de

por lo menos un 10% en el contenido de insaturados y el segundo que fueran grasas diseñadas para ser aplicadas en rellenos grasos en productos de chocolate.

5.1.3. Caracterización de las propiedades químicas y físicas de las grasas

En las grasas seleccionadas se midió la composición de ácidos grasos, punto de fusión y contenido de sólidos grasos (SFC), como parámetros determinantes en el desempeño de las grasas utilizadas en la fabricación de rellenos grasos.

5.1.3.1. Composición de ácidos grasos

La composición de ácidos grasos se midió a través de cromatografía de gases, de acuerdo a la metodología descrita en el numeral 4.1.4. El contenido de ácidos grasos se reporta en términos porcentuales calculado a partir del estándar FAMES. En los resultados se presentan los ácidos grasos principales de cada una de las grasas.

5.1.3.2. Punto de Fusión

La determinación del punto de fusión se realizó siguiendo el método de la AOAC 920.157, que consiste en llenar un tubo capilar de 1mm de diámetro con la grasa sólida hasta una altura de 10mm, luego se lleva a congelación durante 16 horas y posteriormente el tubo capilar se sumerge, adherido a un termómetro, en un baño de agua en el que se aplica un calentamiento gradual, con incrementos de 0.5°C/min. Para obtener el punto de fusión se registró la temperatura (°C) en la cual la grasa empieza a ascender a través del capilar. Las mediciones se realizaron por duplicado.

5.1.3.3. Contenido de sólidos grasos (SFC)

El contenido de sólidos se realizó siguiendo la metodología descrita en la AOCS Cd 16b-93, se utilizó un equipo de resonancia magnética Minispec (*Bruker, Massachusetts, USA*). Para las grasas utilizadas en los rellenos las condiciones de medición fueron: 30 min a 60°C/60 min a 0°C y 30 min a las temperaturas de medición (10°C, 20°C, 30°C, 35°C y 40°C). Para la manteca de cacao extraída del chocolate se utilizaron las siguientes condiciones: 30 min a

60°C; 90 min a 0°C; 40 horas a 26°C; 90 min a 0°C y 60 min a las temperaturas de medición (10°C, 20°C, 25°C, 30°C, 35°C y 40°C). Los resultados se presentaron como una curva de sólidos, graficando la temperatura (°C) frente al contenido de sólidos (%).

5.1.4. Fabricación de los rellenos

La fabricación de los rellenos se realizó en la planta piloto de la Compañía Nacional de Chocolates S.A.S. (Rionegro, Antioquia). Se tomó como base la formulación que se muestra en la Tabla 9. Se fabricaron cuatro rellenos utilizando para cada uno las grasas previamente caracterizadas. El proceso incluyó la incorporación del azúcar, la leche en polvo y una fracción de la grasa en una mezcladora Hobart SE 500 (*Hobart Corporation, Ohio, USA*) hasta obtener una mezcla homogénea. Una vez obtenida la mezcla se pasó a través de un refinador SDY 300 (*Buhler, Uzwil, Suiza*) en el cual se fijaron los mismos parámetros de operación para los 4 rellenos (Apertura de las masas, presión y temperatura). La mezcla refinada se llevó a la mezcladora para incorporar la fracción restante de la grasa y la lecitina de soya para obtener un producto semi-fluido. En los rellenos obtenidos se midió tamaño de partícula y reología, además se realizó una caracterización sensorial.

5.1.5. Caracterización física de los rellenos

Una vez fabricados los rellenos, se realizó una caracterización de algunas propiedades físicas que pueden influir en los resultados obtenidos en etapas posteriores, entre ellas se midió el tamaño de partícula y la reología.

5.1.5.1. Tamaño de partícula

El método para medir la distribución del tamaño de partícula se basó en lo descrito por Glicerina et al.(2014), modificando el medio dispersante y algunas condiciones de operación para optimizar el resultado. Se utilizó un analizador de difracción láser Mastersizer 3000 (*Malvern Panalytical Ltd, Worcestershire, Inglaterra*) equipado con el módulo de líquidos. Para la medición se realizó una pre-dispersión de aproximadamente 100mg de muestra, se adicionaron 50ml de 2- Propanol y se llevaron a una plancha de calentamiento con agitación constante a temperatura de 33°C+/-1°C durante 10 minutos hasta obtener una dispersión

homogénea. Para la medición se adicionó gradualmente la muestra en el módulo de dispersión a 1500rpm hasta alcanzar una obscuración entre 10 y 12%. Las propiedades ópticas utilizadas fueron tomadas de la biblioteca del software Mastersizer 3000. Para el relleno se tomó el índice de refracción de 1,54 y un índice de absorción de 0,01. Para el 2-Propanol el índice de refracción fue de 1,37. Se obtuvieron las distribuciones de tamaño de partícula tomando el Dv_{90} (μm) como indicador el tamaño de partícula de las muestras.

5.1.5.2. Reología

Las propiedades reológicas se midieron tomando de referencia el método descrito por Schantz, (2005), modificando las condiciones en el modo rotacional para obtener las curvas de flujo de ascenso y descenso. Se utilizó un reómetro Physica MCR 101 (*Anton Paar, Graz, Austria*) equipado con una geometría de cilindros concéntricos CC27-SN8006 (diámetro interior y exterior 26,6, 28,7mm; longitud de 40mm; ángulo de cono, 120°). Las muestras se midieron a 40°C . La temperatura se controló con un sistema Peltier $\pm 0.1^\circ\text{C}$. El rango de velocidad de corte utilizado fue de 0.1 s^{-1} a 100 s^{-1} en la curva de ascenso, se realizó sostenimiento a 100 s^{-1} y la curva de descenso de 100 s^{-1} a 0.1 s^{-1} . El equipo fue operado mediante el software Rheoplus/32 versión 2.66.

5.1.6. Caracterización sensorial

Con el fin de conocer el impacto sensorial al cambiar el tipo de grasa en los rellenos, se realizó una evaluación sensorial descriptiva de sabor y textura, utilizando la metodología descrita en la Norma Técnica Colombiana NTC 3932 de 1996. El método utilizado fue evaluación por consenso. Para la evaluación se seleccionaron tres atributos de sabor (dulce, lácteo, salado), dos de textura (fundencia y granulosis) y la calidad general como indicador global del desempeño sensorial. Se utilizó una escala estructurada mixta de 0 a 10 para calificar la intensidad de los atributos (0: Ausente, 1 a 2: Bajo, 3 a 5: Medio, 6 a 8: Alto, 9-10: Muy Alto). Las muestras fueron evaluadas por siete jueces entrenados en evaluación sensorial de productos de chocolate bajo las guías técnicas GTC 245-246 equivalentes a la ISO 8586-1: 1993. Los resultados del consenso se tabulan y se grafican para obtener los perfiles sensoriales de cada relleno.

5.1.7. Medición de la migración de aceite y sus efectos en la textura del chocolate

5.1.7.1. Preparación de muestras

Los rellenos fueron puestos en contacto con las láminas de chocolate en contenedores cilíndricos como se mostró en la Figura 7, se almacenaron en condiciones controladas a una temperatura de 25 °C +/- 1°C. Cada semana se realizaron las mediciones de textura en las láminas de chocolate y en los rellenos. En paralelo, las láminas de chocolate fueron separadas para realizar la extracción de grasa y medir la composición de triglicéridos. Las mediciones se realizaron durante 7 semanas.

5.1.7.2. Medición de triglicéridos

La composición de triglicéridos se midió en la grasa extraída del chocolate cada semana, a través de cromatografía de gases de acuerdo a lo descrito en el numeral 4.1.5.2.

5.1.7.3. Medición de textura

Para medir la textura se tomaron muestras cada semana y mediante en un Texturómetro TA-XT plus (*Stable Micro Systems, Godalming, Reino Unido*) equipado con celda de carga 30Kg y acoplado a una aguja P/2 se realizaron mediciones de punción atravesando las láminas de chocolate y los rellenos. Las condiciones del método fueron: Velocidad previa 1mm/s, velocidad de ensayo 1 mm/s y velocidad posterior al ensayo de 10 mm/s, además se programó una distancia de penetración de 5mm. Los datos se obtuvieron por medio del software Exponent V. 32 (*Stable Micro Systems, Godalming, Surrey, UK*) se tomó el valor máximo de la curva fuerza vs tiempo como el valor de dureza del chocolate y el valor medio de fuerza después de atravesar el chocolate, como la dureza del relleno. Las muestras se midieron por triplicado y los valores de dureza se expresaron en unidades de gf.

5.1.8. Diseño experimental y análisis estadístico

Se realizó un diseño multifactorial categórico con 2 factores: El tipo de grasa con 4 niveles (control, grasa 1, grasa 2, grasa 3) y el tiempo con 7 niveles (7 semanas), donde la medición

inicial se hizo después de una semana de fabricación (tiempo 1). Se tomaron como variables respuesta la concentración de los triglicéridos marcadores POO y PLO, la dureza del chocolate y la dureza de los rellenos. El análisis estadístico se realizó mediante análisis de la varianza (ANOVA), con evaluación de diferencias mínimas significativas con un nivel de confianza del 95% ($p < 0,05$). Se empleó el Software Statgraphics Centurión XVI 16 (*Statistical Graphics Corp., Herndon, VA, USA*).

5.2. Resultados y discusión

5.2.1. Caracterización de las grasas

En la Tabla 10 se muestran las características generales de las grasas utilizadas en el estudio suministradas por los fabricantes, en ella se describen los usos comunes, la vida útil, los aditivos y el contenido de ácidos grasos saturados e insaturados. Como se puede notar, el rango de ácidos grasos insaturados que presentan las grasas está entre 20 % y 55%, siendo la grasa 3 la de menor contenido y la grasa control la de mayor contenido.

Tabla 10. Características generales de las grasas vegetales seleccionadas para el estudio.

Nombre	Usos Comunes	Vida útil (meses)	Aditivos	% Ácidos Grasos Saturados	% Ácidos Grasos Insaturados
Control	Rellenos de confitería. Esparcibles	12	Antioxidante (TBHQ)	45	55
Grasa 1	Rellenos de confitería Repostería	12	Lecitina E322	55	45
Grasa 2	Rellenos de confitería	12	Lecitina E322	70	30
Grasa 3	Rellenos de confitería	12	Lecitina E322	80	20

5.2.2. Caracterización de las propiedades químicas y físicas de las grasas

5.2.2.1. Composición de ácidos grasos

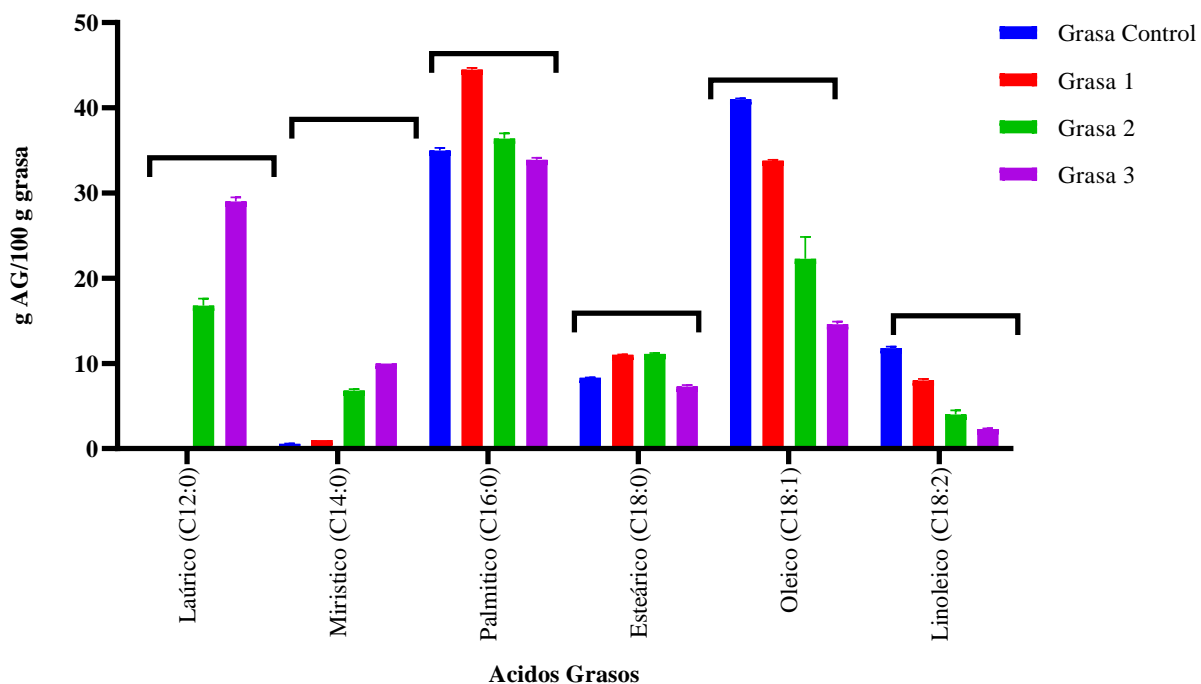


Figura 12. Composición de ácidos grasos de las grasas utilizadas en el estudio.

En la Figura 12 se presentan los ácidos grasos principales que componen las grasas utilizadas en el estudio. Las cuatro tienen en común los ácidos grasos saturados Mirístico, Palmítico y Estearínico y los insaturados el Oleico y Linoleico. Las grasas 2 y 3 contienen además ácido graso saturado Láurico. Las diferencias en el tipo de ácidos grasos saturados que se encuentran en cada una, las sitúan en una clasificación diferente, siendo la grasa control y la grasa 1 catalogadas como grasas no polimórficas no láuricas, que usualmente son las más utilizadas en rellenos que se cubren con chocolate real, mientras que la 2 y 3 como grasas láuricas no polimórficas, que usualmente se utilizan en rellenos para ser cubiertos con chocolates sucedáneos, sin embargo, existen aplicaciones en las que se cubren con chocolate real. En éste caso se debe considerar que el contenido de ácido graso Láurico esté por debajo del 50% para evitar efectos eutécticos (reducción del SFC), condición que cumplen al estar en 17% y 30 % respectivamente. El ácido graso Láurico cumple la función de agente

estructurante, que como se mencionó antes, es una alternativa para retardar la migración de aceite (Delbaere, C., 2016; Peyronel et al., 2016). Un factor adicional a considerar es el que no presente un punto de fusión demasiado alto, que afecte el desempeño sensorial en el producto.

En relación al contenido de los ácidos grasos Oleico y Linoleico se observa que están presentes en diferentes proporciones, presentando una escala de concentración descendente en la cual la grasa control es la de mayor contenido y la grasa 3 la de menor contenido. Este contenido está directamente asociado con el grado de fluidez de la grasa y así mismo con el potencial para generar una mayor o menor migración de aceite, dado que están directamente relacionadas con el gradiente de concentración de grasa líquida entre el chocolate y los rellenos, principal causa de la migración de aceite (Ghosh et al., 2002; Ziegleder et al., 1996).

5.2.2.2. Punto de Fusión

Tabla 11. Punto de fusión de las grasas y del chocolate con leche.

Muestra	Chocolate con Leche	Grasa Control	Grasa 1	Grasa 2	Grasa 3
Punto de Fusión (°C)	30 ± 1	33 ± 1	37 ± 1	32 ± 1	34 ± 1

En la Tabla 11 se presentan los puntos de fusión de las grasas y del chocolate. La grasa 1 presentó el valor más alto, seguida por la grasa 3, la grasa control y la grasa 2 respectivamente. El chocolate por su parte presenta el punto de fusión más bajo. Este parámetro está directamente asociado con la composición de ácidos grasos e impacta de manera positiva o negativa la percepción sensorial del relleno (Talbot, 2009). En la grasa 1, a pesar de no tener un alto contenido de saturados, la alta proporción de Palmítico (punto de fusión 63°C) contribuye con el aumento en el punto de fusión global. La grasa 3 presenta el mayor contenido de ácidos grasos saturados, lo que guarda relación con su punto de fusión. La grasa control, a pesar de tener un contenido importante de insaturados, la proporción de saturados que contiene está representada por Palmítico y Esteárico los cuales tienen puntos

de fusión altos, 63°C y 70 °C respectivamente. La grasa 2, si bien presenta un contenido importante de ácidos grasos saturados (70%), éstos se distribuyen en saturados de cadena corta (Láurico y Mirístico) con un 25% y saturados de cadena larga (Palmítico y Esteárico) con un 45%, lo que sumado a la presencia de los insaturados (Oleico y Linoleico) en un 30%, logran un punto de fusión cercano al del chocolate de leche, lo que podría ser favorable para la percepción sensorial de un producto de chocolate relleno.

5.2.2.3. Contenido de grasa sólida (SFC)

En la Figura 13 se presenta el contenido de grasa sólida (SFC) en función de la temperatura para las cuatro grasas utilizadas en el estudio, se puede observar que el %SFC disminuye a medida que aumenta la temperatura.

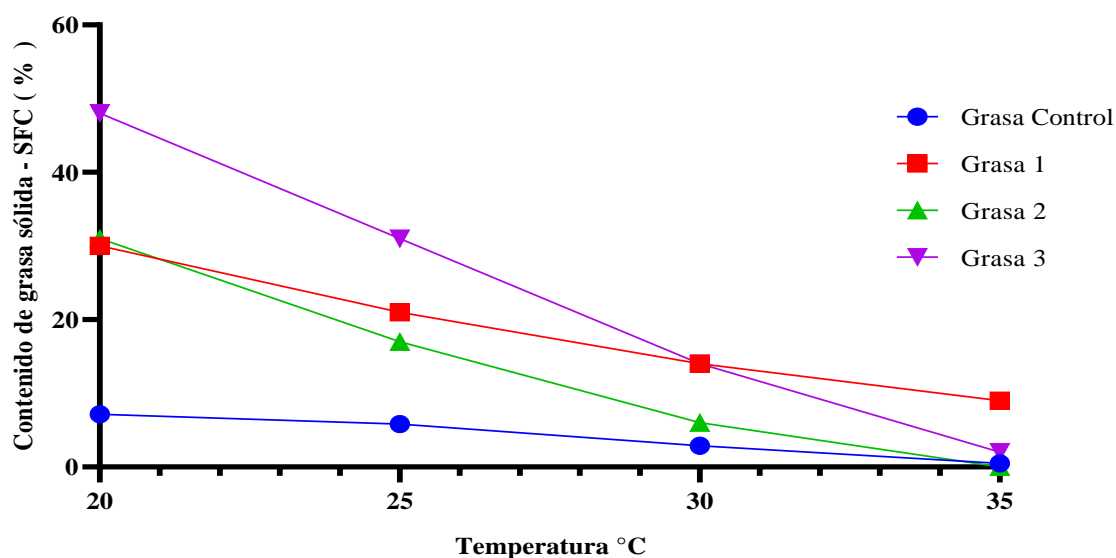


Figura 13. Variación del contenido de sólidos (SFC) las grasas utilizadas en el estudio.

En la figura se marcan 3 zonas, la primera relacionada con la dureza (entre 20°C -25 °C), la segunda con la resistencia al calor (entre 25°C -30 °C) y la tercera con la fusión (entre 30°C -35 °C). Las diferencias entre las grasas serán descritas en función de éstas. La grasa 3 es la de mayor dureza y resistencia al calor seguida por las grasas 1 y 2 localizadas en un SFC similar y por último la grasa control. En la zona de fusión, la grasa 1 presenta el SFC más alto, seguida por la grasa 3, la grasa control y la grasa 2.

Las curvas de sólidos obtenidas en las grasas, reflejan el efecto de la composición lipídica de cada una en las propiedades físicas. La grasa 3, al presentar el mayor contenido de ácidos grasos saturados (80%), presenta mayor dureza y mayor resistencia al calor, sin embargo, esto no la condiciona a presentar una baja fusión, como pudo notarse tanto en los datos de punto de fusión como en el resultado anterior. La grasa 2 es la que sigue en el orden de contenido de ácidos grasos saturado (70%), sin embargo, la distribución de éstos le permite tener un SFC intermedio en las regiones de dureza y resistencia al calor, y un buen comportamiento en la fusión. En la grasa 1 se pudo notar la influencia, antes mencionada, del alto contenido de ácido graso palmítico (45%) que impactó negativamente la grasa en la fusión, donde la grasa presenta sólidos a 35°C convirtiéndola en una grasa que probablemente sea percibida como sebosa en boca. Finalmente, en la grasa control, la de menor contenido de saturados y más alto contenido de insaturados, el SFC varía poco a medida que aumenta la temperatura, debido a que desde su estado inicial hay un contenido mayoritario de grasa líquida.

El SFC de las grasas está directamente relacionado con el desempeño sensorial, especialmente con los atributos de dureza y fusión en boca. En relación a la dureza, los chocolates con rellenos deben exhibir una diferencia de este parámetro entre la coquilla y el relleno (Talbot, 2009). Se espera que el relleno presente menor dureza y que se conserve durante el tiempo de vida útil. Esta diferencia, como se ha mencionado antes, se ve afectada por la migración de aceite durante el almacenamiento, generándose un endurecimiento del relleno (Ziegleder et al., 1996). Por otra parte, la fusión en boca se relaciona directamente con el punto de fusión de la grasa, y con la velocidad con la que se perciben los sabores disueltos en la grasa, lo que define la calidad sensorial del relleno (Ghosh et al., 2002).

5.2.3. Caracterización física de los rellenos

5.2.3.1. Tamaño de partícula

La medición del tamaño de partícula en los rellenos se realizó con el objetivo de caracterizar, desde el aspecto físico, los rellenos fabricados con las 4 grasas. En la Tabla 12 se presentan

los resultados de tamaño de partícula en términos del parámetro Dv_{90} (μm), que representa el tamaño de partícula por debajo del cual se encuentra el 90% de las partículas presentes en la muestra. Los valores obtenidos están entre $40 \mu\text{m}$ y $51 \mu\text{m}$, que son altos si se comparan con los valores de referencia para un chocolate que es de $30 \mu\text{m}$ (Beckett, 2008).

Tabla 12. Tamaño de partícula de los rellenos en el tiempo 0.

Rellenos	Dv_{90} (μm)
Relleno con Grasa Control	40.13 ± 2.59^a
Relleno con Grasa 1	49.17 ± 2.87^b
Relleno con Grasa 2	51.63 ± 1.78^c
Relleno con Grasa 3	51.23 ± 4.70^c

Los valores corresponden a la media y a la desviación estándar de tres mediciones. Los valores de la media con letras diferentes en la misma columna presentan diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

Cabe destacar que aún bajo las mismas condiciones de operación, los rellenos con tamaños de partícula más bajos fueron aquellos fabricados con las grasas de mayor contenido de ácidos grasos insaturados. Estos ácidos grasos insaturados presentan una mayor proporción de grasa líquida, lo que permite un mayor recubrimiento de las partículas y a la vez una mayor reducción de su tamaño al pasar por el refinador (Afoakwa, 2016; Beckett, 2008).

Debido a que no hace parte del objetivo del trabajo profundizar en la optimización del proceso de refinado de los rellenos grasos, se define dar continuidad al estudio bajo las condiciones establecidas en el diseño inicial del proceso, sin embargo, es de interés en futuros estudios evaluar el efecto de la composición lipídica de las grasas vegetales, utilizadas en rellenos, sobre este parámetro.

5.2.3.2. Reología

Los rellenos grasos se pueden considerar como fluidos pseudoplásticos, tixotrópicos (dependientes del tiempo), con una estructura compuesta por una suspensión de sólidos en

grasa. En la Figura 14 se presentan los reogramas de los rellenos recién fabricados, obtenidos a partir de las curvas de flujo de ascenso y descenso. El área formada entre éstas se conoce como área de histéresis y está relacionada con el grado de ruptura estructural, a mayor área mayor ruptura. En el caso de los rellenos grasos la estructura está formada por la interacción entre las partículas sólidas y la grasa, por lo cual el término ruptura se puede interpretar como el grado de separación entre éstas.

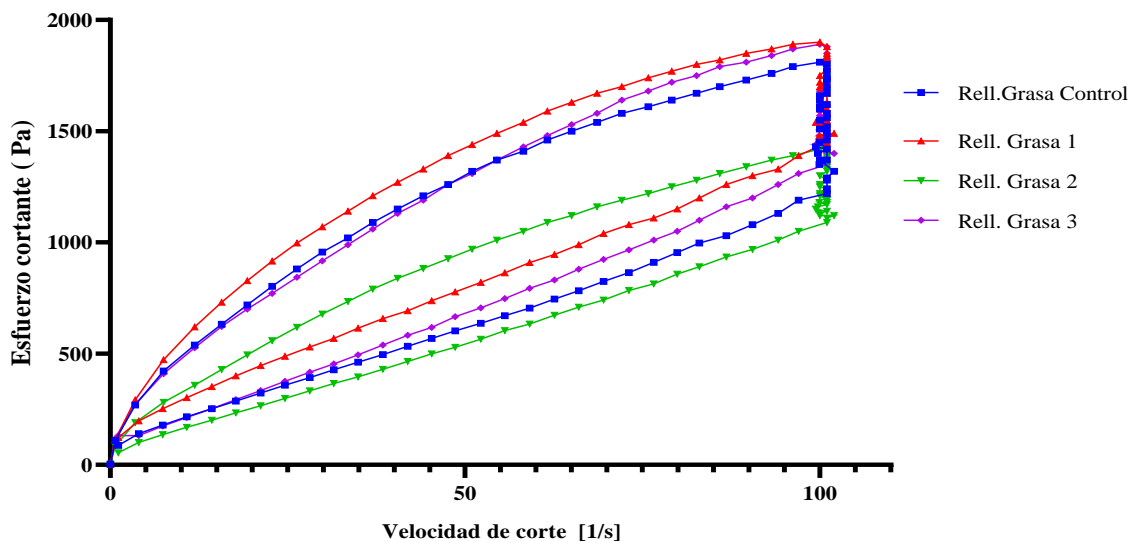


Figura 14. Caracterización reológica de los rellenos fabricados en el tiempo 0.

Ramel y Marangoni (2017) estudiaron el efecto de la viscosidad de la grasa en la migración de aceite, sin embargo, no se encontraron referencias que relacionen los parámetros antes expuestos con la migración de aceite. Al comparar los reogramas obtenidos, 3 de los 4 rellenos presentaron un resultado similar. El relleno con la grasa 2 presentó un resultado que difiere de los demás, encontrando en éste un menor grado de ruptura, lo que indica que bajo las condiciones del estudio este tipo de grasa conserva en mayor proporción la estructura del relleno.

5.2.3.3. Caracterización sensorial

En la figura 15 se presenta el resultado de la evaluación sensorial realizada en los rellenos, los valores mostrados para cada atributo corresponden al valor obtenido por el consenso de siete evaluadores entrenados.

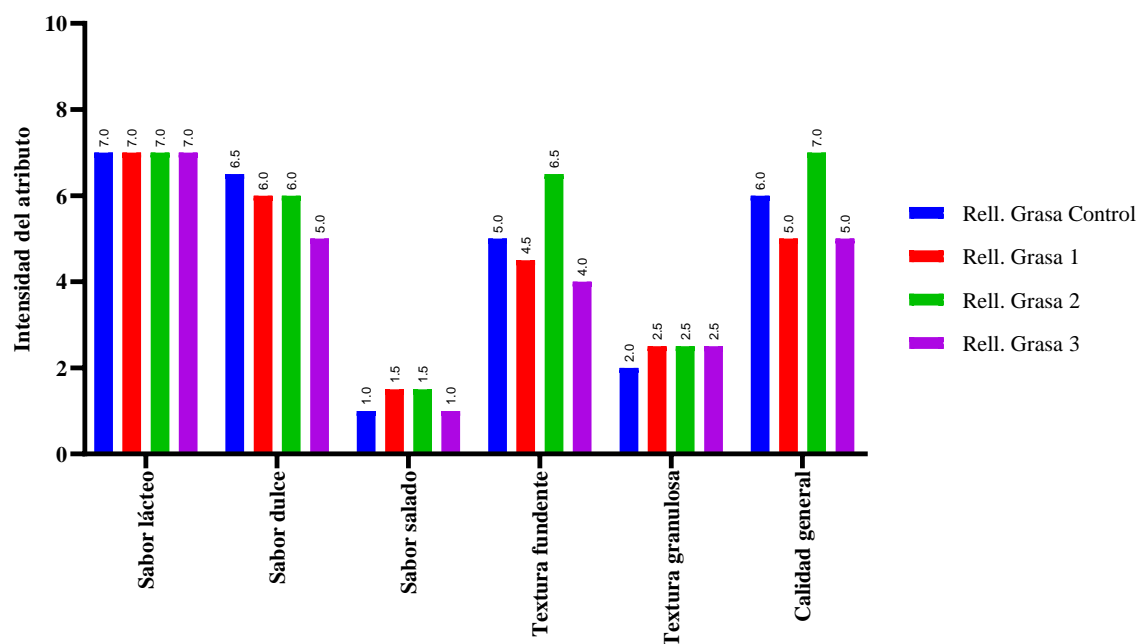


Figura 15. Caracterización sensorial de los rellenos recién fabricados.

En los atributos de sabor lácteo, sabor salado y textura granulosa, las calificaciones fueron similares para los rellenos. En cuanto al sabor dulce y la textura fundente se obtuvieron calificaciones diferentes. El relleno con la grasa 3 presentó la calificación más baja de sabor dulce, mientras los demás rellenos presentaron una calificación similar. El relleno con la grasa 2 presentó la calificación más alta en textura fundente y los otros 3 una calificación similar. En la calidad general el relleno mejor valorado fue el fabricado con la grasa 2, seguido por el fabricado con la grasa control.

Los resultados de la evaluación sensorial mostraron relación directa con lo evidenciado en las propiedades químicas y físicas de las grasas. Fue posible notar que en la grasa 3 por el alto contenido de ácidos grasos saturados y por la mayor resistencia al calor que esto

ocasiona, el sabor dulce fue percibido en menor intensidad. En relación a la grasa 2 el comportamiento frente a la fusión, evidenciado en el punto de fusión y en el SFC a 35°C le confieren al relleno una alta fundencia, contribuyendo a que ésta sea bien valorada desde el aspecto sensorial.

5.2.4. Medición de la migración de aceite y sus efectos en la textura del chocolate

5.2.4.1. Medición de triglicéridos en el chocolate

En la Tabla 13 se presentan los valores p obtenidos en el análisis de varianza realizado para la migración de aceite y los efectos en la textura del chocolate y del relleno. Es posible notar que el factor tiempo tiene un efecto significativo en las variables medidas ($p < 0.05$), mientras que el tipo de grasa mostró un efecto significativo en la migración de aceite y en la dureza del relleno, pero no en la dureza del chocolate. Así mismo la interacción tiempo y tipo de grasa para esta variable respuesta no mostró diferencias significativas ($p > 0.05$).

Tabla 13. Valores P obtenidos en el análisis de varianza para la migración de aceite y la textura, en función del tiempo y el tipo de grasa.

Fuente	Efectos en la migración de aceite		Efectos en la Textura	
	[POO/SOS]	[PLO/SOS]	Dureza del Chocolate (gf)	Dureza del Relleno (gf)
Efectos principales	Valor-P	Valor-P	Valor-P	Valor-P
A:tiempo	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
B:tipo de grasa	0.0000	0.0000	0.1084	0.0000
Interacciones				
AB	0.0008	0.0000	0.3167	0.0045

En la Figura 16 (A) se presenta la migración del triglicérido POO desde los rellenos hacia el chocolate en el tiempo, los datos se presentan relativos al triglicérido SOS según lo propuesto por Depypere et al., (2009), con el fin de evitar variaciones debidas al muestreo. Es posible notar que cuando el chocolate se pone en contacto con los rellenos fabricados con la grasa

control y la grasa 1, la tasa de cambio del [POO/SOS] es mayor, comparado con las otras grasas, que exhiben un comportamiento más estable.

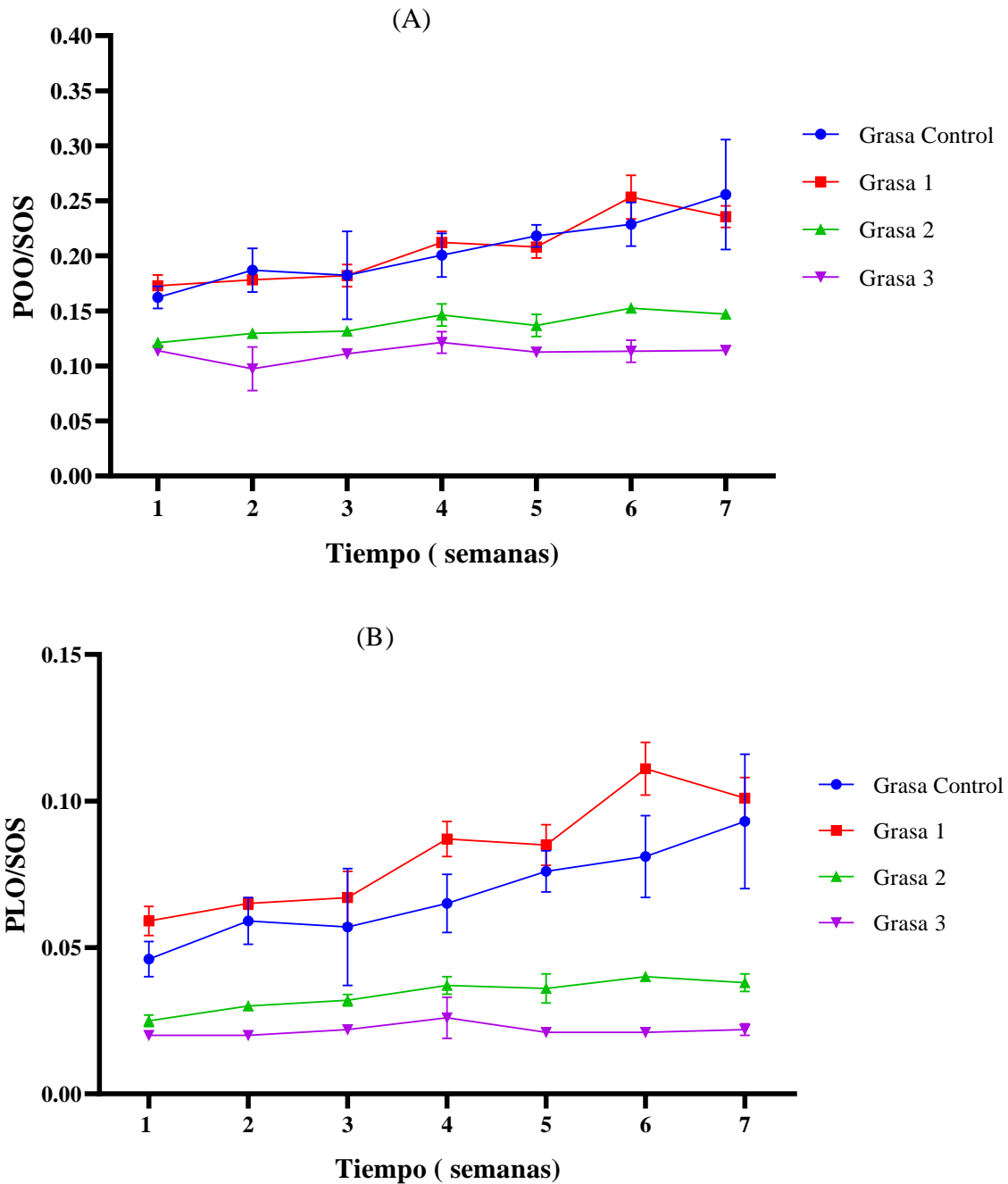


Figura 16. Cambios de concentración en los triglicéridos en función del tipo de grasa y el tiempo. (A) Triglicérido [POO/SOS] y (B) Triglicérido [PLO/SOS].

El resultado es similar al presentado por [PLO/SOS] en la Figura 16 (B), no obstante, es más clara la diferenciación entre la grasa control y la grasa 1, donde esta última exhibe un mayor cambio en el tiempo. Lo anterior permite evidenciar que éstas, debido a sus propiedades químicas y físicas no permiten retardar la migración de aceite desde los rellenos hacia el chocolate.

En contraste, los rellenos fabricados con las grasas 2 y 3 presentaron una menor migración en el tiempo, lo que indica que su aplicación en los rellenos permite retardar el proceso de migración de aceite hacia el chocolate. Esto se da principalmente gracias a su composición lipídica, debido a que presentan un mayor contenido de ácidos grasos saturados, y en especial de ácido graso Láurico, el cual contribuye a tener una estructura cristalina que retarda la migración. En la literatura no se describe específicamente éste ácido graso como un agente que retarde la migración, sin embargo, se hallaron algunos estudios que aplican fracciones de grasa con propiedades químicas y físicas similares a las que presenta el AG Láurico, para obtener este efecto y reducir el deterioro que éste proceso causa en el chocolate (Peyronel et al., 2016; K. W. et al . Smith, 2007). Los resultados también muestran que hay diferencias entre éstas dos grasas, siendo la grasa 3 la que menos migración presenta, a causa de su mayor contenido de ácido graso Láurico.

5.2.4.2 Medición de textura

En la Figura 17 (A) se presentan los resultados de dureza en el tiempo para las láminas de chocolate, que fueron puestas en contacto con los rellenos fabricados con las 4 grasas del estudio. Los valores obtenidos en la primera semana se vieron afectados por el estado físico de los rellenos en las etapas tempranas de la fabricación, donde aún no habían cristalizado completamente y presentaban una textura semi-fluida, afectando la medición de dureza inicial en el chocolate. A partir de la semana 2, la dureza presentó diferencias significativas para el factor tiempo ($p < 0.05$), efecto asociado al paso de los triglicéridos líquidos desde el relleno como lo describe (Ziegleder et al., 1996). Para factor tipo de grasa no se evidenciaron diferencias significativas ($p > 0.05$). Esto indica que, en el lapso de tiempo evaluado, la dureza del chocolate se reduce en el tiempo independientemente del tipo de grasa del relleno.

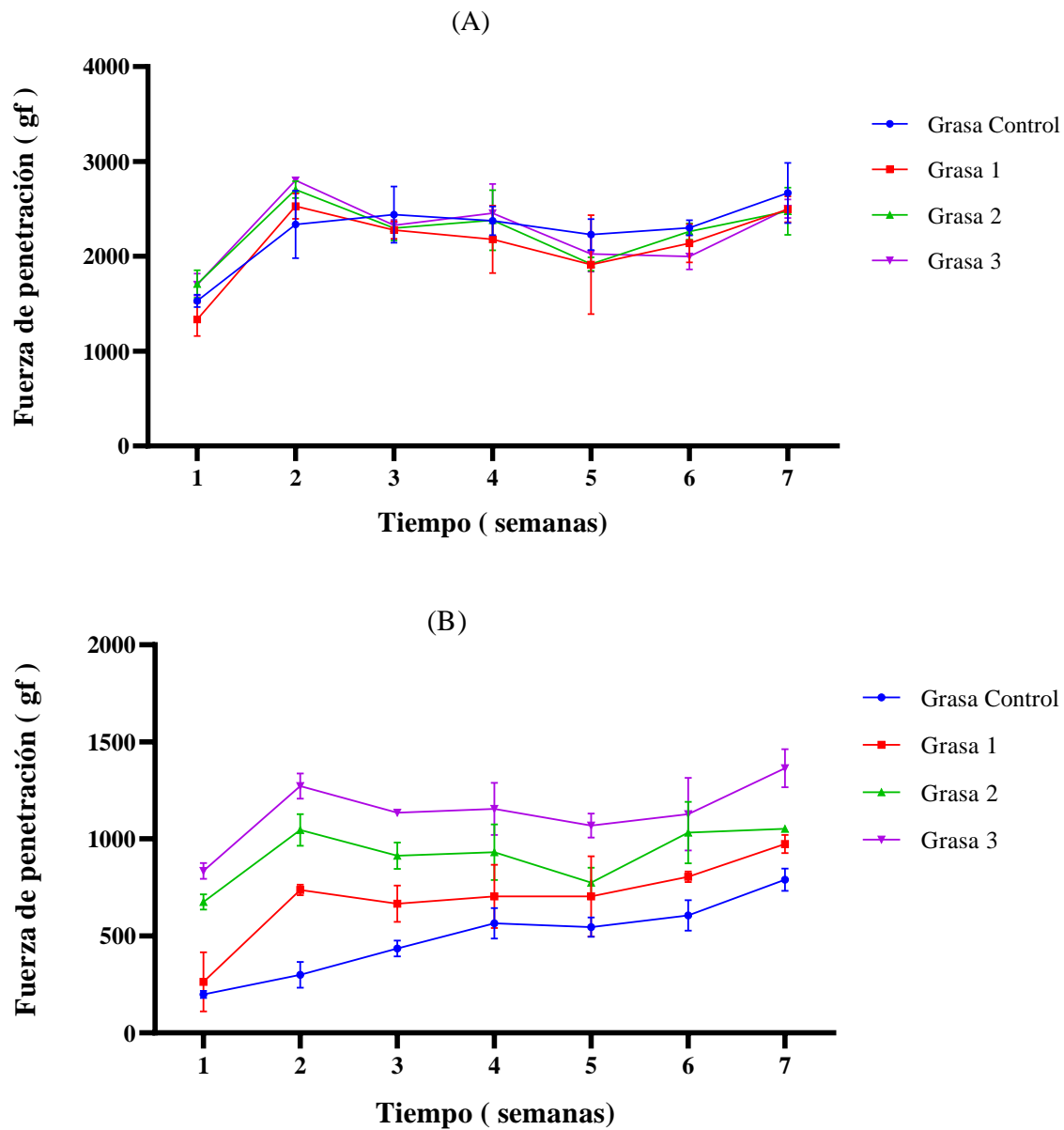


Figura 17. Cambios de dureza en el chocolate y en los rellenos en función del tipo de grasa y el tiempo. (A) Chocolate (B) Rellenos.

En la Figura 17 (B) se muestran los resultados de dureza de los rellenos en el tiempo. Es posible notar que los cambios son diferentes para cada uno, los rellenos fabricados con las grasas 2 y 3 presentan los valores más altos en las primeras semanas y se mantienen con poca variación en el tiempo. Por otra parte, los rellenos fabricados con la grasa 1 y la grasa control, presentan una dureza inicial baja y en el tiempo muestran un incremento gradual. Los

resultados de migración presentados en la Figura 16 y los resultados dureza de la Figura 17 muestran la relación directa entre la migración y los efectos en la textura de los chocolates rellenos, además confirman el efecto que tiene la composición lipídica de las grasas utilizadas para fabricar el relleno, en el nivel de migración y en la magnitud de los cambios de textura.

La dureza inicial en las grasas de menor migración es un aspecto importante, por lo general la dureza del relleno es inferior a la del chocolate, siendo éste un factor importante en la calidad del producto. En las dos grasas se cumple lo descrito anteriormente, sin embargo, el escenario más favorable sería aquel en el que se tenga un relleno lo más blando posible y cuya migración de aceite sea baja. Por lo anterior, la grasa 2 se posiciona como la de mejor desempeño y se define su uso para las etapas posteriores del estudio. Vale la pena resaltar que sus propiedades pueden ser objeto de optimizaciones en estudios futuros, que tengan como objetivo el diseño de una grasa óptima para elaborar rellenos grasos, destinados a ser aplicados en los chocolates de leche que fabrica la Compañía Nacional de Chocolates

5.2.5. Importancia de los resultados obtenidos

El uso de grasas vegetales que contienen fracciones de ácidos grasos saturados de cadena corta, como ácido graso Láurico, permite retardar la migración de aceite en chocolates con rellenos grasos sin afectar considerablemente las propiedades sensoriales. Su aplicación se ve favorecida por el punto de fusión y limitada por dos aspectos relacionados con los efectos eutécticos y con la dureza que le confieren al relleno, los cuales se pueden controlar con el uso de grasas que contengan menos del 30 %. En la elección de una grasa adecuada para ser aplicada en rellenos se debe considerar que esta permita obtener un relleno semi-blando, con una fundencia adecuada y que las fracciones de grasa líquida permanezcan el mayor tiempo posible en el relleno durante su vida útil, características que en el presente estudio cumple la grasa 2.



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**6. EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL
TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL
CHOCOLATE SOBRE LA MIGRACIÓN
DE ACEITE, ENTRE UN RELLENO
GRASO Y UN CHOCOLATE CON
LECHE.**

Efecto de la variación del tamaño de partícula del chocolate sobre la migración de aceite, entre un relleno graso y un chocolate con leche

Este capítulo tiene como objetivo evaluar el efecto del tamaño de partícula del chocolate en la migración de aceite y evaluar el desempeño de la grasa seleccionada en la etapa anterior. Para esto se fabricaron tres chocolates con distinto tamaño de partícula y dos rellenos, uno con la grasa control y otro con la grasa 2, en adelante grasa ensayo. Se fabricaron muestras de chocolate con relleno bajo el modelo de 2 capas (Figura 7) y se almacenaron durante 8 semanas. Cada semana se midió la concentración de los triglicéridos POO y PLO en el chocolate. Al final del almacenamiento se registraron los efectos de la migración en la apariencia y en la microestructura del chocolate, a través de mediciones de color y de microscopía electrónica de barrido (SEM).

6.1. Materiales y métodos

6.1.1. Químicos y reactivos

Los reactivos químicos utilizados en el estudio (Metanol, n – Hexano, y n-Heptano, 2 – Propanol) fueron grado analítico, suministrados por la marca Merck (*Merck, Darmstadt, Germany*). El estándar de referencia certificado IRMM-801 cocoa butter (TG) fue suministrado por el Instituto de Materiales y Medidas de Referencia (*IRMM, Geel, Bélgica*).

6.1.2. Preparación de muestras

6.1.2.1 Chocolates

La fabricación de los chocolates se realizó en la planta piloto de la Compañía Nacional de Chocolates S.A.S. (Rionegro, Antioquia). Se fabricaron tres chocolates de leche con distintos tamaños de partícula, utilizando la formulación utilizada en las etapas previas del estudio (Tabla 9). Se utilizó una mezcladora Hobart SE 500 (*Hobart Corporation, Ohio, USA*) para la mezcla de ingredientes, un refinador SDY 300 (*Buhler, Uzwil, Suiza*) y un equipo de conchado Zum Wald CH-3762 (*Zum Wald, Freiburg, Suiza*). Se realizaron varios ensayos

hasta obtener la combinación de condiciones de operación que permitió obtener tres chocolates en los cuales el tamaño de partícula $D_v(90)$ (μm) tuviera una diferencia cercana a las $10\mu\text{m}$. En los ensayos se modificaron condiciones en los siguientes procesos: En el mezclado se varió el porcentaje de grasa entre 26% y 30%. En el refinado se controlaron las condiciones de operación del refinador como apertura de las masas, presión y temperatura. El conchado se realizó un tiempo estándar de 2 horas para todas las muestras y en él se ajustó el porcentaje de grasa restante en cada una. En cada chocolate fabricado se midió la distribución de tamaño de partícula en un analizador de difracción láser Mastersizer 3000 (*Malvern Panalytical Ltd, Worcestershire, Inglaterra*). Posterior a la obtención de los chocolates, se moldearon láminas depositando $10\text{g}\pm 1\text{g}$ de chocolate temperado en contenedores plásticos para formar el sistema de 2 capas que se mostró en la Figura 7. Para reducir las variaciones en el temperado del chocolate, el proceso se realizó adicionando al chocolate fundido a 33°C el 1% de manteca de cacao pre-cristalizada a 33°C en un equipo de temperado (Magic Temper, Francia).

6.1.2.2 Rellenos

La fabricación de los rellenos grasos se realizó en la planta piloto de la Compañía Nacional de Chocolates S.A.S. (Rionegro, Antioquia) tomando la formulación que se muestra en la Tabla 9. Se fabricaron dos rellenos, uno con la grasa control y otro con la grasa 2, que en adelante se nombrará como grasa ensayo, con el objetivo de evaluar el efecto del tamaño de partícula en 2 escenarios distintos de composición lipídica. El proceso incluyó la incorporación del azúcar, la leche en polvo y una fracción de la grasa en una mezcladora Hobart SE 500 (*Hobart Corporation, Ohio, USA*) hasta obtener una mezcla homogénea. Una vez obtenida la mezcla se pasó a través de un refinador SDY 300 (*Buhler, Uzwil, Suiza*). La mezcla refinada se llevó de nuevo a la mezcladora para incorporar la fracción restante de la grasa y la lecitina de soya.

6.1.2.3. Medición de tamaño de partícula en los chocolates

La distribución del tamaño de partícula se midió de acuerdo a lo descrito en el numeral 5.2.3.1. Se obtuvieron las distribuciones de tamaño de partícula y se tomó el $D_v 90(\mu\text{m})$, que corresponde al tamaño de partícula por debajo del cual se encuentra el 90% de la muestra,

como indicador del tamaño de partícula. Además, se calculó el parámetro SPAN que es la medida del ancho de la distribución de tamaño de partícula.

6.2 Medición de la migración de aceite y sus efectos en la apariencia y en la microestructura

6.2.1. Montaje experimental para medir migración de aceite

Se fabricaron muestras con los dos rellenos y con los 3 tipos de chocolate, y se realizó el montaje de 2 capas descrito en la Figura 7. Las muestras se almacenaron en condiciones controladas a una temperatura de 25°C, y se tomaron muestras cada semana, durante 8 semanas para medir la migración. En la semana 8 se tomaron las muestras para medir los cambios en apariencia y microestructura.

6.2.2. Medición de triglicéridos en el chocolate

Para medir la migración lipídica, se separó el chocolate, se realizó la extracción de grasa para y se midió la concentración de los triglicéridos POO y PLO por cromatografía de gases de acuerdo a lo descrito en el numeral 4.1.5.2.

6.2.3. Apariencia y color del chocolate

En la semana 8 se tomaron las láminas de chocolate que estuvieron en contacto con los rellenos, se realizaron registros fotográficos y mediciones de color mediante un colorímetro ColorFlex EZ de la marca HunterLab (*HunterLab, Virginia; USA*). Se registraron los espacios de color (L^* , a^* , b^*) en la superficie del chocolate. Con los datos obtenidos se calculó índice de blancura (WI) utilizando la ecuación (5), el cual se relaciona directamente con el fat bloom en el chocolate (Bricknell y Hartel, 1998).

$$WI= 100-[(100-L^*)^2 +a^{*2}+b^{*2}]^{0.5} \quad (5)$$

6.2.4. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Para visualizar el efecto de la migración en los chocolates con distintos tamaños de partícula, se realizaron mediciones de microscopía en un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) a 100X, 250X y 500X. Para esto las muestras de chocolate se fijaron en una cinta de grafito. Luego fueron recubiertos con una fina capa de oro (Au) (*Equipo Denton Vacuum Desk IV*). La microestructura de las muestras se examinó en el Microscopio (SEM; *JEOL JSM 6490 LV*) a través del detector de electrones retrodispersados (BES), que proporcionó imágenes en alta resolución en el modo de composición a 10kV. Las mediciones se realizaron con un vacío de 50Pa. que permitió visualizar la morfología y topografía en la superficie de las láminas de chocolate después de estar en contacto con los rellenos durante 8 semanas.

6.2.5. Diseño experimental y análisis estadístico

Se realizó un diseño multifactorial categórico con 2 factores: El tipo de grasa utilizada para fabricar el relleno (control y grasa 2) y el tamaño de partícula del chocolate (15 μ m, 28 μ m y 37 μ m) empleando el Software Statgraphics Centurión XVI (*Statistical Graphics Corp., Herndon, VA, USA*). Las variables respuesta fueron la concentración los triglicéridos marcadores POO y PLO. El análisis estadístico se realizó mediante análisis de varianza (ANOVA), con evaluación de diferencias mínimas significativas a un nivel de confianza del 95% ($p < 0,05$).

6.3. Resultados y discusión

6.3.1. Tamaño de partícula del chocolate

En la Tabla 14 se muestran las condiciones del proceso de refinado que permitieron obtener los chocolates con distintos tamaños de partícula.

Tabla 14. Condiciones de proceso y tamaño de partícula obtenido en las muestras de chocolate.

Condición de proceso	Condiciones de la mezcla		Condiciones de operación				
	% Grasa	Temperatura (°C)	Presión masas (bar)	Presión Cuchilla (bar)	T(°C) Masa 1	T(°C) Masa 2	T(°C) Masa 3
1	30	40	18-18	16	23-25	23-25	20-22
2	28.5	40	14-16				
3	26	40	14-16				

Los niveles fueron seleccionados tomando de referencia el valor de 30 μ m definido por (Beckett, 2008) como el valor por debajo del cual no se logran percibir las partículas de azúcar.

En la Tabla 15 se presentan los tamaños de partícula obtenidos en términos del Dv90, además del parámetro SPAN como indicativo de la amplitud de la distribución de tamaño de partícula en cada chocolate.

Tabla 15. Tamaños de partícula del chocolate en las condiciones de proceso seleccionadas.

Condición de proceso	Tamaño de partícula	
	Dv (90) (μ m)	SPAN
1	15.1 +/- 0.43 ^a	2.11 +/- 0.05 ^a
2	28.5 +/- 0.26 ^b	2.59 +/- 0.12 ^b
3	37 +/- 0.22 ^c	2.62 +/- 0.05 ^b

Los valores de Dv 90 y SPAN corresponden a la media y a la desviación estándar de 5 mediciones. Los valores de la media con letras diferentes en la misma columna presentan diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

Los tamaños fueron 15 μ m, 28 μ m y 37 μ m. Un rango de evaluación similar fue utilizado por Dahlenborg et al., (2015a) en un estudio en el que relaciona el efecto del tamaño de partícula con la migración de aceite y desarrollo de fat bloom en chocolates con rellenos grasos a base de nueces.

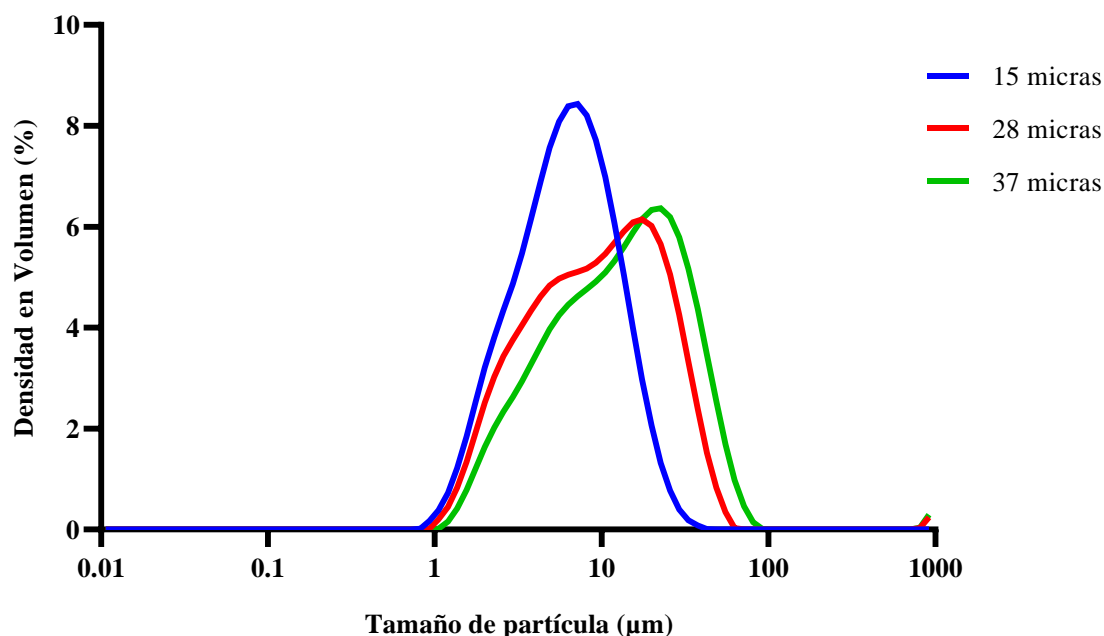


Figura 18. Distribución de tamaño de partícula en los chocolates utilizados en el estudio.

En la Figura 18 se muestra la distribución de tamaño de partícula en función de la densidad en volumen para los tres chocolates seleccionados. Se puede observar que el tipo de distribución obtenida en el chocolate de 15 μm es diferente comparada con los otros chocolates, éste presenta una distribución mono-modal mientras que en los chocolates de 28 μm y 37 μm tiende a ser bimodal, similar a la presentada por los chocolates evaluados por Afoakwa et al., (2008) en un estudio relacionado con el efecto del temperado y de la cristalización en la microestructura de chocolate oscuro. El tipo de distribución, sumado a los valores de SPAN obtenidos y presentados en la Tabla 16 indican que en los chocolates de 28 μm y 37 μm el sistema es más poli-disperso y contiene una mayor cantidad de tamaños de partícula.

6.3.2. Medición de triglicéridos en el chocolate

En la Tabla 16 se presentan los valores p obtenidos en el análisis de varianza realizado. Es posible notar que los 3 factores independientes mostraron diferencias significativas ($p < 0.05$) en la migración de aceite, medida a través de los dos triglicéridos seleccionados como marcadores. En relación a las interacciones, para el [POO/SOS] la interacción tiempo/ tipo

de grasa y tamaño de partícula /tipo de grasa fueron significativas. En el caso del [PLO/SOS] la interacción de los 3 factores fue significativa.

Tabla 16. Valores P obtenidos en el análisis de varianza para la migración de aceite en función del tiempo, tamaño de partícula del chocolate y el tipo de grasa del relleno.

Fuente	[POO/SOS]	[PLO/SOS]
Efectos principales	Valor-P	Valor-P
A:tiempo	0.000	0.0000
B:tipo de grasa	0.000	0.0000
C:Tamaño de partícula	0.000	0.0000
Interacciones	-	-
AB	0.0000	0.0000
AC	0.7525	0.0005
BC	0.0000	0.0003
ABC	0.2060	0.0480

En la Figura 19 se muestra el gráfico de efectos principales para el tamaño de partícula y el tipo de grasa en la migración de aceite. Es posible notar que los resultados obtenidos con los 2 triglicéridos (POO y PLO) son similares, y muestran que el uso de la grasa ensayo permite obtener los valores de concentración más bajos en el chocolate, lo que reafirma el buen desempeño de ésta para reducir la migración de aceite. Por su parte con la grasa control se obtuvieron las concentraciones más altas. Al comparar los rangos de concentración de los dos marcadores, se evidencia que el POO se mueve en valores superiores al PLO, hecho que se atribuye principalmente a las diferencias de concentración que tiene cada uno entre el relleno y el chocolate, como se mostró en la Figura 10, en la que se observa una diferencia de concentración entre chocolate y relleno del 23% para el POO, y solo un 11% para el PLO. Esta diferencia está asociada a que la principal fuente del POO es la grasa vegetal (Depypere et al., 2009), que representa el 29 % del relleno, mientras que la fuente principal de PLO es la grasa láctea (Fontecha et al., 2005) que en el relleno representa el 7.5% y en el chocolate un 4.5 %, lo que hace que la diferencia de concentración sea menor.

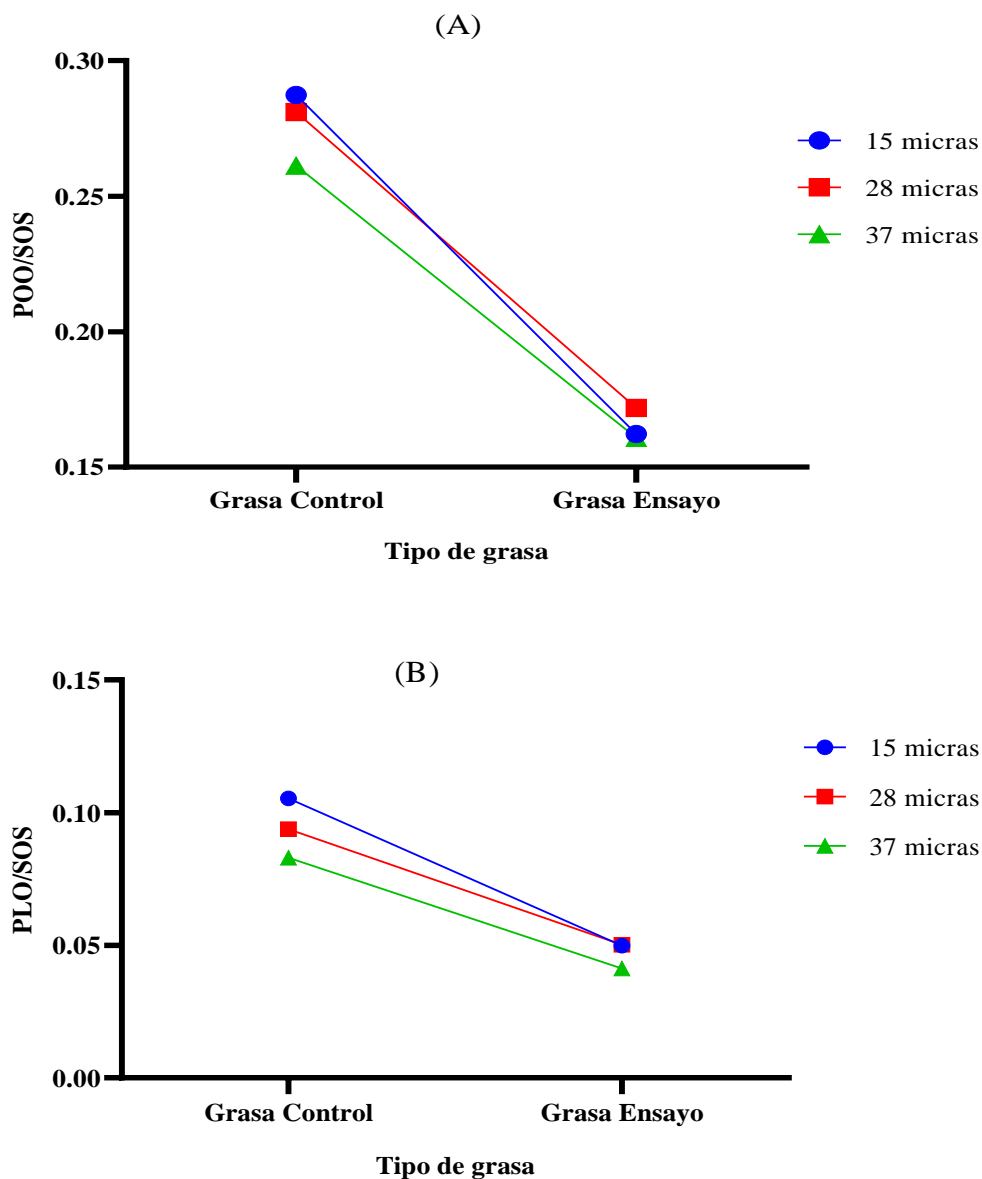


Figura 19. Interacciones del tamaño de partícula y del tipo de grasa en la migración de aceite. (A) Migración de [POO/SOS] y (A) Migración de [PLO/SOS].

En relación al tamaño de partícula, es posible notar que con el chocolate de 37 μ m se obtuvieron los valores más bajos de concentración de los 2 triglicéridos en el chocolate, independiente del tipo de grasa utilizada, lo que indica que esta condición permite reducir la migración de aceite gracias a la formación de una estructura densa que retarda el paso de los triglicéridos líquidos desde el relleno a la superficie. Dahlenborg et al., (2015a) encontraron resultados similares al exponer chocolate a rellenos a base de nueces. Así mismo (Delbaere,

C., 2016) encontró que al tener un mayor número de tamaños de partícula hay una mayor probabilidad de que se formen estructuras compuestas por la unión de partículas grandes y de partículas pequeñas (que se ubican entre las más grandes) para formar estructuras más densas que impiden el paso del aceite, siendo coherente esta descripción con los valores de SPAN obtenidos en el chocolate de $37\mu\text{m}$. Los resultados indican que la combinación del chocolate con el tamaño de partícula de $37\mu\text{m}$ y el uso de la grasa ensayo en el relleno permiten reducir la migración de aceite.

6.3.3. Apariencia y color del chocolate

En la Figura 20 se muestran las imágenes obtenidas en las láminas de chocolate después de 8 semanas expuestas al contacto con los rellenos. En ellas es posible notar diferencias asociadas al desarrollo de fat bloom en la superficie. Se evidencia que, en los chocolates expuestos a la grasa control y con menor tamaño de partícula ($15\mu\text{m}$) este defecto es mayor comparado con el chocolate de $28\mu\text{m}$ y $37\mu\text{m}$ expuesto al relleno con grasa ensayo.

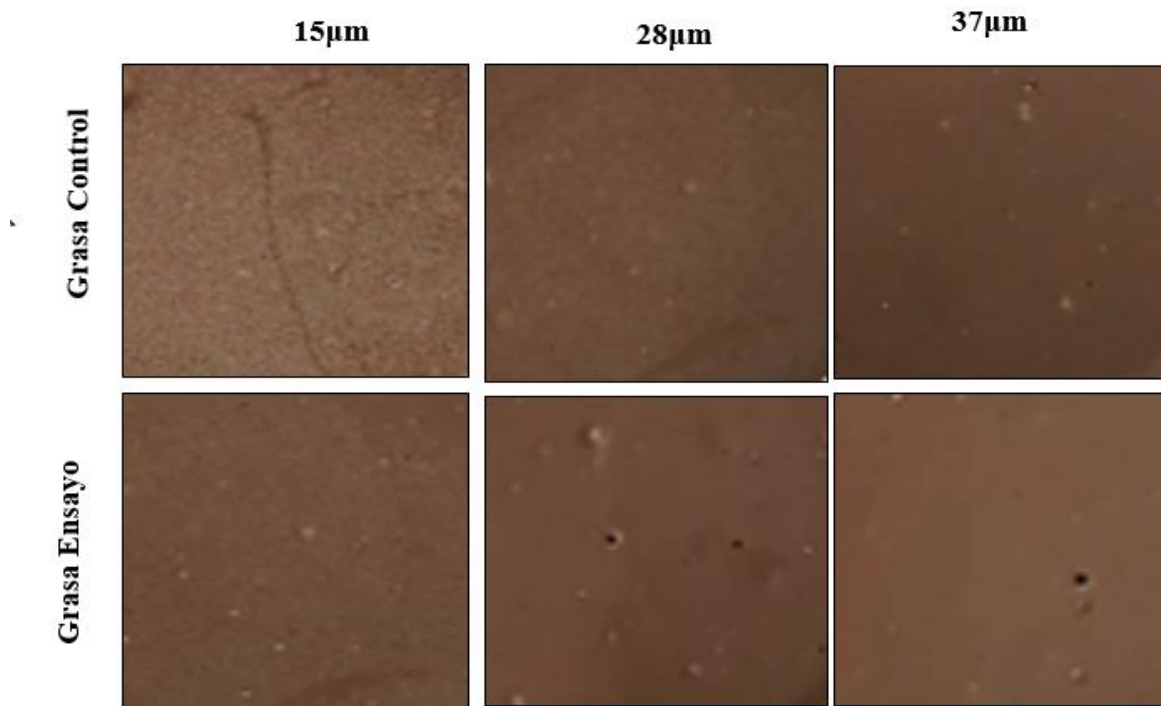


Figura 20. Imágenes de las láminas de chocolate almacenadas 8 semanas a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El índice de blancura (WI) es un parámetro que está relacionado con el fat bloom en el chocolate (Bricknell & Hartel, 1998). Los resultados observados en Figura 20 concuerdan con los datos presentados en la Tabla 17, donde se muestra el índice de blancura del chocolate para cada tipo de grasa utilizada en el relleno asociada a los tres tamaños de partícula evaluados.

Tabla 17. Índice de blancura en las láminas de chocolate con distinto tamaño de partícula.

Tamaño de partícula	WI Chocolate Relleno control	WI Chocolate Relleno Ensayo
15µm	39.41± 0.32 ^a	32.16 ± 0.36 ^a
28µm	35.56 ± 0.88 ^b	30.50 ± 0.27 ^b
37µm	30.61±0.36 ^c	29.92 ± 0.21 ^b

Los valores corresponden a la media y a la desviación estándar de tres réplicas. Los valores de la media con letras diferentes en la misma columna presentan diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

En los chocolates expuestos a la grasa control los valores de WI presentaron diferencias significativas entre los tres tamaños de partícula, siendo el chocolate de 37µm el que se presenta los valores más bajos. Los valores del índice de blancura para las muestras expuestas a la grasa ensayo fueron inferiores a los obtenidos con la grasa control, y solo el chocolate de 15 µm presentó diferencias respecto a los de 28µm y 37µm. Estos resultados guardan relación con lo expuesto por Dahlenborg et al., (2015a) , quien reportó una reducción del fat bloom en láminas de chocolate de 40µm, comparadas con láminas de chocolate de 15 µm y 22 µm expuestas a un relleno graso, así mismo (Altimiras et al., 2007) en un estudio relacionado con el desarrollo de fat bloom en chocolates durante el almacenamiento, reportaron valores de WI mayores en los chocolates con menor tamaño de partícula.

6.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Con el fin de visualizar los efectos de la migración de aceite en la microestructura del chocolate, se realizaron observaciones en microscopía SEM en la superficie y en la parte interior de las láminas de chocolate. En la Figura 21 se muestran las imágenes tomadas en la superficie del chocolate, en ellas se pueden notar que los chocolates expuestos a la grasa control sufren un mayor deterioro comparado con los expuestos a la grasa ensayo. Además, es posible notar las diferencias en función del tamaño de partícula, donde el chocolate con 15 μ m es el más afectado comparado con el de 28 μ m y el de 37 μ m. Los resultados obtenidos en microscopía confirman los hallazgos desde los componentes químicos (triglicéridos) y desde la apariencia, convirtiéndose en validadores de los análisis previos. Con la evidencia recolectada a través de estudio es posible afirmar que la mejor alternativa de tamaños de partícula para reducir la migración de aceite y sus efectos es el chocolate de 37 μ m y sumado a este, el uso de una grasa con las propiedades químicas y físicas de la grasa ensayo permite tener una combinación de elementos favorables para reducir la migración de aceite e impactar positivamente la vida útil en los chocolates rellenos fabricados en la compañía Nacional de Chocolates.

Grasa Control

Grasa Ensayo

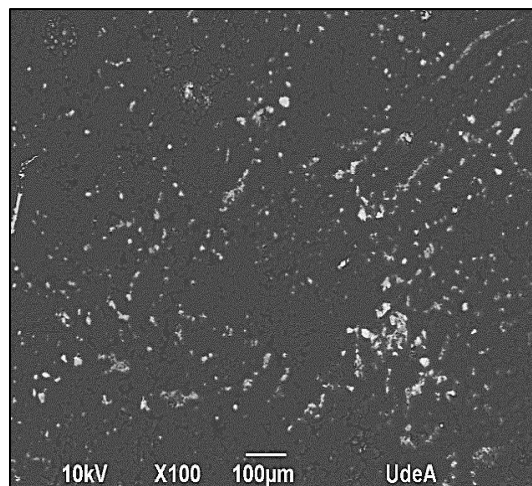
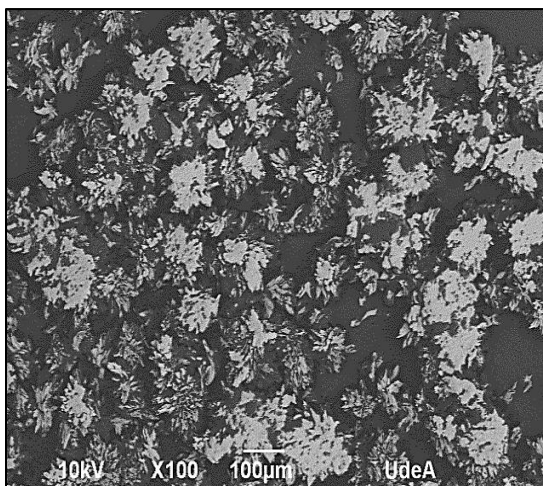
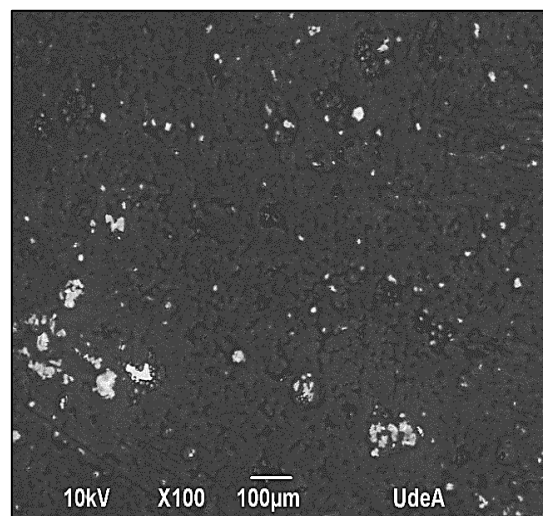
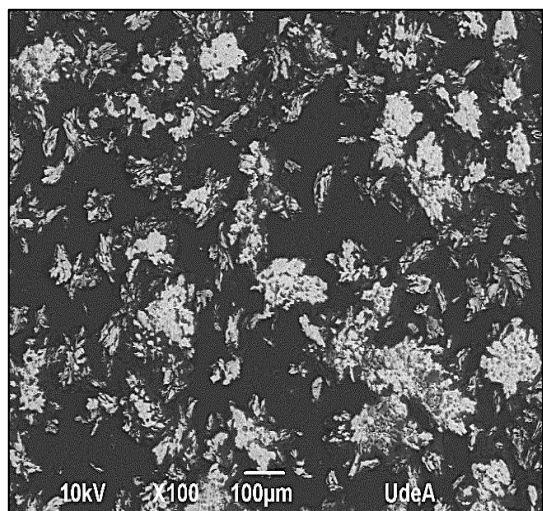
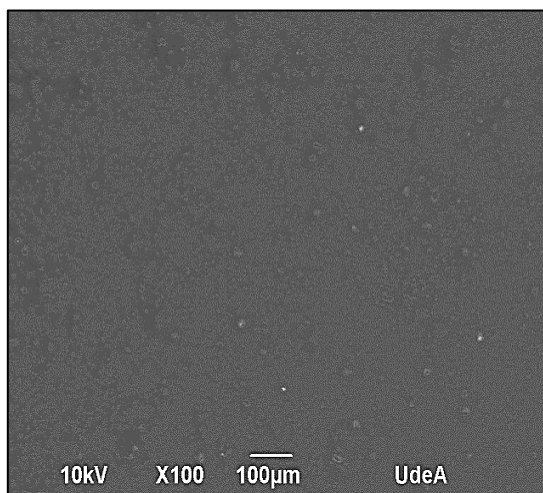
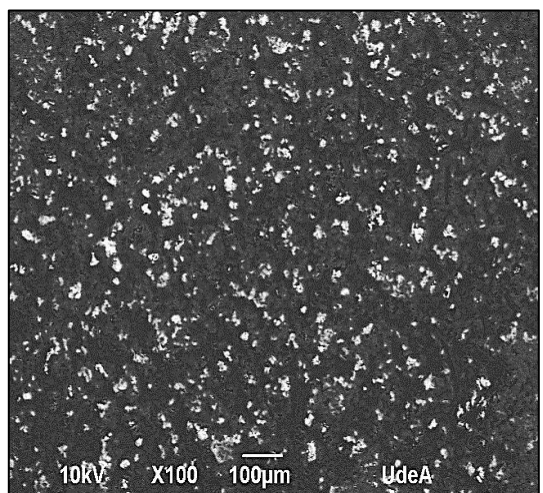
15 μm 28 μm 37 μm 

Figura 21. Imágenes SEM de la superficie del chocolate almacenado 8 semanas a 25 °C.

6.4. Importancia de los resultados obtenidos

El desarrollo de este capítulo permitió evidenciar que la modificación de la microestructura del chocolate, a través de la obtención de tamaños de partícula superiores a los estándares, permite retardar la migración de aceite en chocolates de leche con rellenos grasos y que esta condición sumada al uso de una grasa vegetal, con una composición lipídica específica, para la fabricación del relleno, permiten configurar una propuesta para reducir los efectos de la migración de aceite en los chocolates con rellenos grasos fabricados en la Compañía Nacional de Chocolates.



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**7.EVALUACIÓN DE LA EFICACIA
DE LA SOLUCIÓN APLICADA,
MEDIANTE EL ANÁLISIS
SENSORIAL DE BOMBONES
RELLENOS, DURANTE EL
ALMACENAMIENTO.**

Evaluación de la eficacia de la solución aplicada mediante el análisis sensorial de bombones rellenos, durante el almacenamiento

Este capítulo tiene como objetivo evaluar el desempeño sensorial de un chocolate de leche con relleno graso en el tiempo, que combina las mejores alternativas obtenidas en las etapas previas del estudio en cuanto a la reducción de la migración de aceite. La evaluación se realizó comparando el desempeño del producto frente a un producto patrón.

7.1. Materiales y métodos

7.1.1 Preparación de muestras

La preparación de las muestras se llevó a cabo en la planta piloto de la Compañía Nacional de Chocolates S.A.S. (Rionegro, Antioquia), teniendo en cuenta la formulación que se muestra en la Tabla 9 del capítulo 1. Para las descripciones que se harán en adelante, el patrón corresponde a los bombones de chocolate con relleno de línea (grasa actual y chocolate de línea) y la propuesta, a los fabricados con la solución definida en la etapa anterior del estudio (grasa 2 y chocolate con $37\mu\text{m}$ de tamaño de partícula). El proceso de fabricación se realizó de acuerdo a lo descrito en el numeral 5.1.4

7.1.2. Moldeo

Para realizar la evaluación se fabricaron bombones de chocolate en forma de media esfera, por el método de moldeo de conchas, que consistió en llenar el molde completamente con chocolate, luego invertirlo para eliminar el exceso y así crear una concha que se llevó a enfriamiento para luego ser llenada con el relleno a 30°C , cubrirlo con chocolate y finalizar con enfriamiento. El proceso fue el mismo para el control y para el ensayo.

7.1.3. Condiciones definidas para la evaluación

7.1.3.1. Almacenamiento

Con el fin de conocer los cambios que presentan los productos en el tiempo, se planteó un estudio de vida útil en natural, almacenando las muestras en un cuarto que se mantiene a una temperatura promedio de 20 °C y una humedad relativa entre 55-65 %. Con lo anterior se buscó evitar el ruido experimental de un estudio acelerado en cámara climática, en el que la principal variable utilizada para acelerar el deterioro es la temperatura, que para la migración de aceite es un factor que acelera el proceso.

7.1.3.2. Diseño experimental

Se planteó un diseño escalonado por lotes, que consistió en fabricar tres lotes de bombones rellenos, con un espacio de tiempo de tres meses, almacenarlos en las condiciones antes descritas y cumplidos 6 meses, realizar una evaluación sensorial con el panel sensorial entrenado. Este proceso se realizó para el patrón y para la propuesta descritas en el numeral 7.1.1.

7.1.3.3. Evaluación sensorial

Las muestras fueron evaluadas por cinco jueces entrenados en evaluación sensorial de productos de chocolate bajo las guías técnicas GTC 245-246 equivalentes a la ISO 8586-1: 1993 y la norma NTC 4489 equivalente a la ISO 11036. La evaluación se focalizó en los atributos sensoriales de los rellenos, debido a que el aumento de dureza, la textura seca y la pérdida de cremosidad, son los principales factores de rechazo, que limitan la vida útil, en los productos con rellenos grasos fabricados en la compañía Nacional de Chocolates S.A.S. Se definieron los siguientes atributos: Apariencia (aparición seca del relleno), tres atributos de textura (dureza, fundencia y cremosidad), dos atributos de sabor (sabor dulce y sabor lácteo) y la calidad general como indicador global del desempeño sensorial. La descripción de los atributos se presenta en la Tabla 18.

Se utilizó una escala estructurada mixta de 0 a 10 para calificar la intensidad de los atributos (0: Ausente, 1 a 2: Bajo, 3 a 5: Medio, 6 a 8: Alto, 9-10: Muy Alto). Los datos fueron recolectados usando el software Fizz Acquisition 2.51 software (*Biosystemes, Francia*) y se analizaron con Fizz calculations 2.50 (*Biosystemes, Francia*). En la Tabla 18 se presenta la definición de los atributos evaluados

Tabla 18. Atributos sensoriales evaluados.

Atributos	Definición
Apariencia Seca	Aspecto visual de pérdida de fluidez o sequedad en el relleno.
Dureza	Fuerza necesaria para deformar el relleno cuando se le ejerce presión al morderlo
Fundencia	Es la velocidad con la cual se derrite el relleno en boca.
Cremosidad	Es permanencia de un recubrimiento suave a medida que se funde el relleno
Sabor Dulce	Percepción de dulzor propio de la sacarosa.
Sabor Lácteo	Percepción de notas de sabor asociadas a la leche en polvo.
Calidad general	Es la calificación global de apariencia, textura y sabor que se le asigna al relleno por parte de los evaluadores.

7.2. Resultados y discusión

Como se expresa en la Tabla 18, la calidad general es la calificación global de apariencia, textura y sabor que le asignan los evaluadores al relleno evaluado. Puntuaciones altas en apariencia seca y en dureza reducen la calidad general y se aumentan cuando la fundencia y la cremosidad son altas. Los atributos de sabor son un complemento, que permiten monitorear el efecto de los cambios texturales en el sabor del relleno.

En la Figura 22 se presentan los perfiles sensoriales del patrón y de la propuesta obtenidos en tres tiempos de vida útil (0, 3 y 6 meses). En la Figura 22(A) se muestran los resultados del mes 0 y se evidencia que la propuesta, comparada con el patrón, presentó puntuaciones más altas en apariencia seca, dureza y fundencia, además puntuaciones más bajas en cremosidad, mientras que los atributos de sabor fueron muy similares, la combinación de estas puntuaciones, arrojó una calidad general ligeramente mayor en el relleno patrón. Estos resultados se alinean con las características antes expuestas de la grasa propuesta, que por su

composición lipídica le confiere al relleno una apariencia menos líquida y una estructura más rígida, y por su bajo punto de fusión favorece la fundencia.

En la Figura 22 (B) se muestran los resultados del mes 3, se puede notar que los perfiles son muy similares, con excepción del atributo cremosidad, que obtuvo una puntuación mayor en la propuesta, sin afectar la calidad general. El aumento en las puntuaciones de apariencia seca y dureza, así como una disminución en la cremosidad de la muestra patrón son claras señales del deterioro sensorial durante los primeros 3 meses de almacenamiento. Por otra parte, la muestra propuesta no presenta cambios.

En la Figura 22 (C) se muestran los resultados del mes 6, donde se evidencia que la calidad general en la propuesta es mayor comparada con el patrón, hecho que se atribuye principalmente a que en éste último la puntuación de apariencia seca es mayor que la propuesta (y la más alta comparada con los tiempos anteriores), presentando además una menor fundencia, factores que a pesar de mantener una dureza menor que la propuesta, afectan la calidad general del patrón.

Si bien los atributos de apariencia y textura determinaron, en buena medida, la calidad general, es importante resaltar que en los dos productos las puntuaciones de sabor dulce y sabor lácteo presentaron una leve disminución al pasar del mes 0 al mes 6. Lo anterior también fue descrito por otros autores (Ghosh et al., 2002), quienes afirman que la migración de aceite genera cambios en el sabor, debido a la solubilidad en la fase lipídica de algunos de estos, afectando el sabor global del producto. Los resultados antes expuestos permiten concluir que los cambios sensoriales asociados a la migración de aceite son más altos en el patrón, reflejándose principalmente en el aumento de las puntuaciones de la apariencia seca y de la dureza, mientras que la solución propuesta confiere una mayor estabilidad en el tiempo al producto final.

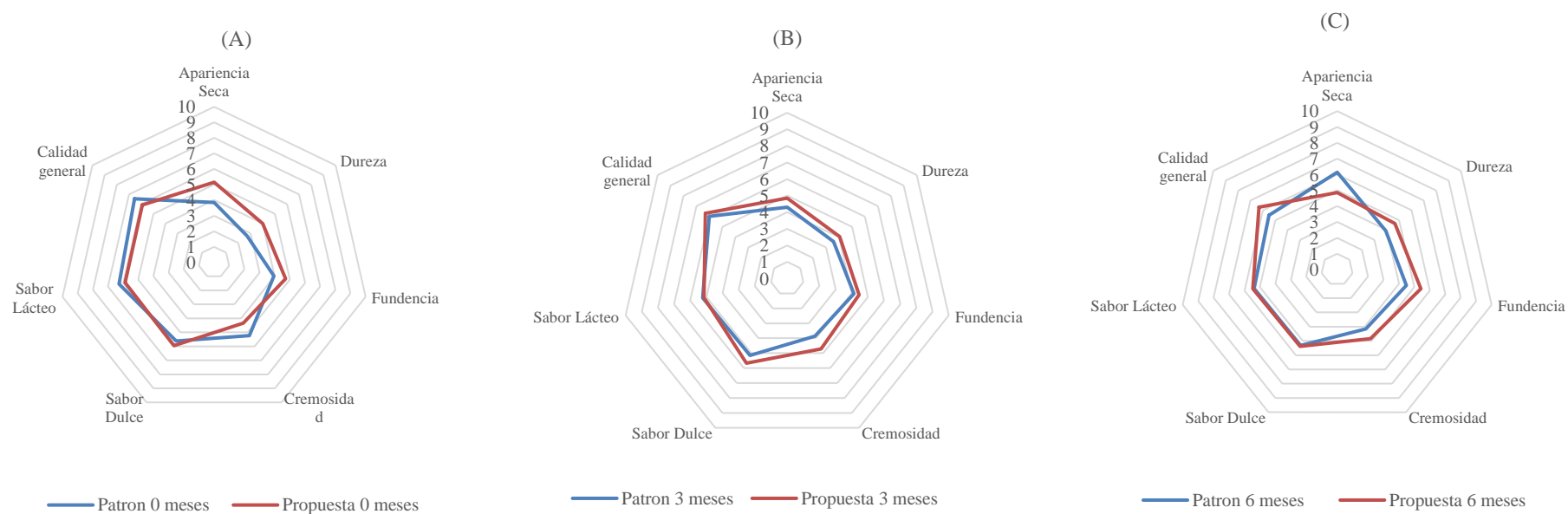


Figura 22. Análisis sensorial por aproximación multidimensional para las muestras patrón y propuesta durante el almacenamiento. (A) 0 meses, (B) 3 meses, (C) 6 meses.

7.3. Importancia de los resultados obtenidos

Las puntuaciones obtenidas en los rellenos, mostraron que la propuesta permite conservar los atributos sensoriales con menos variación en el tiempo, comparado con el patrón, lo que sumado a los hallazgos del capítulo anterior, donde se muestra el efecto positivo de la propuesta en mantener la apariencia y color del chocolate, ofrece evidencia para afirmar que el uso de la grasa elegida, combinada con un chocolate con tamaño de partícula de 37 μ m mejora la estabilidad los chocolates rellenos fabricados en la Compañía Nacional de Chocolates S.A.S.

8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La formulación de relleno lácteo permitió estudiar los cambios de composición lipídica y de propiedades mecánicas que se dan como consecuencia de la migración de aceite.

Los triglicéridos POO (Palmítico-Oleico-Oleico) y PLO (Palmítico-Linoleico-Oleico) son marcadores adecuados para evaluar la migración de aceite entre rellenos grasos con base láctea y chocolates con leche.

La composición lipídica de las grasas vegetales evaluadas, tuvo un efecto significativo en la migración de aceite y en los cambios de textura del relleno.

Las grasas con mayor contenido de ácidos grasos saturados permiten retardar la migración de aceite, especialmente las que contienen fracciones de ácidos grasos saturados de cadena corta, que además permiten mantener las propiedades físicas y sensoriales cuando se aplican en rellenos grasos.

El tamaño de partícula del chocolate influye significativamente en la migración de aceite, a mayor tamaño se reduce ésta y los efectos negativos en la apariencia, el color y la microestructura del chocolate.

El uso combinado de alternativas desde composición (Grasa con 17% de ácido graso Láurico en el relleno) y procesamiento (Chocolate con un tamaño de partícula de 37 μ m en la cubierta), permite reducir significativamente la migración de aceite y los efectos negativos en la calidad sensorial, configurando una solución apta para ser aplicada en los chocolates con rellenos grasos fabricados en la Compañía Nacional de Chocolates S.A.S.

Las puntuaciones sensoriales obtenidas en los rellenos en los primeros 6 meses de vida útil, mostraron que la solución propuesta permite conservar los atributos sensoriales con menos variación en el tiempo, comparado con el patrón, lo que ofrece evidencia para afirmar que ésta, mejora la estabilidad los chocolates rellenos fabricados en la Compañía Nacional de Chocolates S.A.S.

Realizar una validación de vida útil en condiciones naturales durante 12 meses, aplicando la solución propuesta en un bombón con relleno graso.

Explorar la posibilidad del desarrollo de grasas hechas a la medida de las necesidades particulares de los productos fabricados en la Compañía Nacional de Chocolates, tomando como punto de partida los hallazgos del presente estudio y buscando la optimización del contenido de ácido graso Láurico, con miras a encontrar un equilibrio entre la funcionalidad y los posibles impactos en la composición nutricional de los productos con rellenos grasos.

9. REFERENCIAS

- Afoakwa, E. O. (2016). *Chocolate Science and technology* (Second Edi). John Wiley & Sons, Ltd.
- Afoakwa, E. O., Paterson, A., & Fowler, M. (2007). Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate – a review. *Trends in Food Science & Technology*, 18(6), 290–298. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2007.02.002>
- Afoakwa, E. O., Paterson, A., Fowler, M., & Vieira, J. (2008). Particle size distribution and compositional effects on textural properties and appearance of dark chocolates. *Journal of Food Engineering*, 87(2), 181–190. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.11.025>
- Afoakwa, E. O., Paterson, A., Fowler, M., & Vieira, J. (2009). Influence of tempering and fat crystallization behaviours on microstructural and melting properties in dark chocolate systems. *Food Research International*, 42(1), 200–209. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2008.10.007>
- Aguilar-villa, C., Acosta-otálvaro, E. V., Rodríguez-sandoval, E., & Mazo-rivas, J. C. (2019). *Sucrose-free milk chocolate manufacture using bulking agents and a non-caloric sweetener*. 2061.
- Aguilera, J., Michel, M., & Mayor, G. (2004). R : Concise Reviews / Hypotheses in Food Science Fat Migration in Chocolate : Diffusion or Capillary Flow in a Particulate Solid ? — A Hypothesis Paper. *Journal of Food Science*, 69(7), 167–174.
- Ali, A., Selamat, J., Man, Y. B. C., & Suria, A. M. (2001). *E € ct of storage temperature on texture , polymorphic structure , bloom formation and sensory attributes of ® lled dark chocolate*. 72, 491–497.
- Altimiras, P., Pyle, L., & Bouchon, P. (2007). Structure-fat migration relationships during storage of cocoa butter model bars: Bloom development and possible mechanisms. *Journal of Food Engineering*, 80(2), 600–610. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.06.022>
- Beckett, S. T. (2008). *The Science of Chocolate* (R. S. of Chemistry (ed.); Ilustrada).
- Belitz HD, Grosch W, S. P. (2004). Lipids. *Food Chemistry*, 157–242.
- Biehl, B. and Ziegleder, G. (2003). Cocoa: chemistry of processing. In *Food Sciences and Nutrition* (Second, pp. 1436–1448).
- Birkett, J. (2009). Fat-based centres and fillings. In *Science and Technology of Enrobed and Filled Chocolate, Confectionery and Bakery Products*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9781845696436.1.101>
- Brake, nicole c., & Fennema, owen r. (1993). Edible Coatings to Inhibit Lipid Migration in a Confectionery Product. *Journal of Food Science*, 58(6), 1422–1425. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1993.tb06197.x>

- Bricknell, J., & Hartel, R. W. (1998). Relation of fat bloom in chocolate to polymorphic transition of cocoa butter. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(11), 1609–1615. <https://doi.org/10.1007/s11746-998-0101-0>
- Buchgraber, M. et. al. (2003). Validated Method Method Description for the Detection of Cocoa Butter Equivalents in Cocoa Butter and Plain Chocolate. *European Commission Joint Research Centre*.
- Choi, Y. J., McCarthy, K. L., & McCarthy, M. J. (2005). Oil migration in a chocolate confectionery system evaluated by magnetic resonance imaging. *Journal of Food Science*, 70(5), 1–6. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.tb09970.x>
- Cikrikci, S., & Oztop, M. H. (2018). Oil migration in hazelnut paste/chocolate systems using magnetic resonance imaging. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 12(3), 1460–1472. <https://doi.org/10.1007/s11694-018-9761-0>
- Codex Stand. (2016). *Codex Stan 87-1981. Standard for Chocolate and Chocolate Products*. http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/ar/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252Fstandards%252FCODEX%2B87-1981%252FCXS_087e.pdf
- Dahlenborg, H., Millqvist-Fureby, A., & Bergenståhl, B. (2015a). Effect of particle size in chocolate shell on oil migration and fat bloom development. *Journal of Food Engineering*, 146, 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.09.008>
- Dahlenborg, H., Millqvist-Fureby, A., & Bergenståhl, B. (2015b). Effect of shell microstructure on oil migration and fat bloom development in model pralines. *Food Structure*, 5, 51–65. <https://doi.org/10.1016/j.foostr.2015.06.002>
- De Clercq, N., Depypere, F., Delbaere, C., Nopens, I., Bernaert, H., & Dewettinck, K. (2014). Influence of cocoa butter diacylglycerols on migration induced fat bloom in filled chocolates. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116(10), 1388–1399. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201300476>
- de Man JM. (1998). Functionality of palm oil in foods. *Food Lipids*, 5, 159–170.
- Delbaere, C., E. al. (2016). Relationship between chocolate microstructure, oil migration, and fat bloom in filled chocolates. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118, 1800–1826.
- Depypere, F., De Clercq, N., Segers, M., Lewille, B., & Dewettinck, K. (2009). Triacylglycerol migration and bloom in filled chocolates: Effects of low-temperature storage. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 111(3), 280–289. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200800179>
- Devi, A., & Khatkar, • B. S. (2016). Physicochemical, rheological and functional properties of fats and oils in relation to cookie quality: a review. *Food Science and Technology*. <https://doi.org/10.1007/s13197-016-2355-0>
- Dhonsi, D., & Stapley, A. G. F. (2006). The effect of shear rate, temperature, sugar and emulsifier on the tempering of cocoa butter. *Journal of Food Engineering*, 77(4), 936–942. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.08.022>

- Doan, C. D., Tavernier, I., Okuro, P. K., & Dewettinck, K. (2018). Internal and external factors affecting the crystallization, gelation and applicability of wax-based oleogels in food industry. In *Innovative Food Science and Emerging Technologies* (Vol. 45, pp. 42–52). <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.09.023>
- FEDECACAO. (2022). *La producción cacaotera nacional sigue creciendo: en 2021 logra un nuevo récord histórico*. <https://www.fedecacao.com.co/post/la-producción-cacaotera-nacional-sigue-creciendo-en-2021-logra-un-nuevo-récord-histórico>
- Fontecha, J., Goudjil, H., Ríos, J. J., Fraga, M. J., & Juárez, M. (2005). Identity of the major triacylglycerols in ovine milk fat. *International Dairy Journal*, *15*(12), 1217–1224. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2004.11.013>
- Frauendorfer, F., & Schieberle, P. (2008). Changes in key aroma compounds of Criollo cocoa beans during roasting. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *56*(21), 10244–10251. <https://doi.org/10.1021/jf802098f>
- Ghosh, V., Ziegler, G. R., & Anantheswaran, R. C. (2002). Fat, moisture, and ethanol migration through chocolates and confectionary coatings. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *42*(6), 583–626. <https://doi.org/10.1080/20024091054265>
- Ghosh, V., Ziegler, G. R., & Anantheswaran, R. C. (2005). Moisture migration through chocolate-flavored confectionery coatings. *Journal of Food Engineering*, *66*(2), 177–186. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.03.012>
- Ghotra, B. S., Dyal, S. D., & Narine, S. S. (2002). Lipid shortenings: A review. *Food Research International*, *35*(10), 1015–1048. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(02\)00163-1](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(02)00163-1)
- Glicerina, V., Balestra, F., Rosa, M. D., Bergenstahl, B., Tornberg, E., & Romani, S. (2014). *The Influence of Different Processing Stages on Particle Size, Microstructure, and Appearance of Dark Chocolate*. *79*(7). <https://doi.org/10.1111/1750-3841.12508>
- González, C., Acosta, E. V., Mazo Rivas, J. C., & Muñoz, D. A. (2021). Phenomenological based model for the prediction of the structural changes during chocolate conching process. In *Journal of Food Engineering* (Vol. 289). <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110184>
- James, B. J., & Smith, B. G. (2009). Surface structure and composition of fresh and bloomed chocolate analysed using X-ray photoelectron spectroscopy, cryo-scanning electron microscopy and environmental scanning electron microscopy. *LWT - Food Science and Technology*, *42*(5), 929–937. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2008.12.003>
- Johansson, D., & Bergenstahl, B. (1992). The influence of food emulsifiers on fat and sugar dispersions in oils. III. Water content, purity of oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, *69*(8), 728–733. <https://doi.org/10.1007/BF02635907>
- Joseph, C., Savoie, R., Harscoat-Schiavo, C., Pintori, D., Monteil, J., Leal-Calderon, F., & Faure, C. (2019). O/W Pickering emulsions stabilized by cocoa powder: Role of the emulsification process and of composition parameters. *Food Research International*, *116*(May), 755–766. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.09.009>

- Kevin. Smith, Imro't Zand, G. T. (2008). Effect of Antibloom Fat Migration from a Nut Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1602–1605. <https://doi.org/10.1108/09604521211287534>
- Liang, B., & Hartel, R. W. (2004). Effects of Milk Powders in Milk Chocolate. *Journal of Dairy Science*, 87(1), 20–31. [https://doi.org/10.3168/jds.s0022-0302\(04\)73137-9](https://doi.org/10.3168/jds.s0022-0302(04)73137-9)
- Lonchamp, P., Hartel, R. W. (2006). Surface bloom on improperly tempered chocolate. *Eur. J. Lipid Science Technology*, 108, 159–168.
- Maleky, F., Mccarthy, K. L., Mccarthy, M. J., & Marangoni, A. G. (2012). Effect of Cocoa Butter Structure on Oil Migration. *Journal of Food Science*, 77(3), 74–79. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02575.x>
- Ministerio Protección Social. (2011). *Resolución 1511*. <https://www.minsalud.gov.co/sites/rid/Lists/BibliotecaDigital/RIDE/DE/DIJ/Resolucion-1511-de-2011.pdf>
- Miquel, M. E., & Hall, L. D. (2002). Measurement by MRI of storage changes in commercial chocolate confectionery products. *Food Research International*, 35(10), 993–998. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(02\)00160-6](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(02)00160-6)
- Nieto, V. (2019). *Cadena Productiva de Azúcar, Confitería y Chocolatería Estructura, Comercio Internacional y Protección*. <https://colaboracion.dnp.gov.co/CDT/EstudiosEconomicos/495.pdf>
- Peyronel, F., Campos, R., & Marangoni, A. G. (2016). Prevention of oil migration in palm mid fraction and palm olein using a stabilizer rich in behenic acid. *Food Research International*, 88, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.04.001>
- Quast, B. L., Luccas, V. and Kieckbusch, G. T. (2011). Physical properties of pre-crystallized mix- tures of cocoa butter and cupuassu fat. *Grasas y Aceites*, 62, 62–67.
- Ramel, P. R., & Marangoni, A. G. (2017). Effect of oil viscosity on oil migration in a two-phase model system (cream-filled chocolate). *LWT - Food Science and Technology*, 84, 740–745. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.06.041>
- Ribeiro, A. P. B., Masuchi, M. H., Miyasaki, E. K., Domingues, M. A. F., Stroppa, V. L. Z., de Oliveira, G. M., & Kieckbusch, T. G. (2015). Crystallization modifiers in lipid systems. *Journal of Food Science and Technology*, 52(7), 3925–3946. <https://doi.org/10.1007/s13197-014-1587-0>
- Rodríguez, P., Perez, E. and Guzman, R. (2009). Effect of the types and concentrations of alkali on the color of cocoa liquor. *Science Of Food and Agriculture*, 89, 1186–1194.
- Rothkopf, I., & Danzl, W. (2015). Changes in chocolate crystallization are influenced by type and amount of introduced filling lipids. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117(11), 1714–1721. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201400552>
- Rothkopf, I., Schütz, B., Danzl, W., & Ziegler, G. (2017). Comparison of isothermal and cycling temperature storage of filled dark chocolate products for accelerated shelf life prediction. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 119(9).

<https://doi.org/10.1002/ejlt.201600481>

- Rumsey, T. R., & McCarthy, K. L. (2012). Modeling oil migration in two-layer chocolate-almond confectionery products. *Journal of Food Engineering*, *111*(1), 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.01.006>
- Saldaña, M. D. A., Mohamed, R. S., & Mazzafera, P. (2002). Extraction of cocoa butter from Brazilian cocoa beans using supercritical CO₂ and ethane. *Fluid Phase Equilibria*, *194–197*, 885–894. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00719-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00719-1)
- Schantz, B. et al. (2005). *Influence of lecithin – PGPR blends on the rheological properties of chocolate*. *38*, 41–45. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2004.03.014>
- Si, H., Cheong, L. Z., Huang, J., Wang, X., & Zhang, H. (2016). Physical Properties of Soybean Oleogels and Oil Migration Evaluation in Model Praline System. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, *93*(8), 1075–1084. <https://doi.org/10.1007/s11746-016-2846-1>
- Smith, K. . (1998). The fundamentals of fat migration. *Zentralfachschule Deutschen Susswarenwirtschaft Symposium Proceedings "Chocolate Technology 98."*
- Smith, K. W. et al . (2007). Effect of nut oil migration on polymorphic transformation in a model system. *Food Chemistry*, *102*(3), 656–663. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.05.045>
- Subramaniam. (2016). The Stability and Shelf Life of Confectionery Products. In *The Stability and Shelf Life of Food* (pp. 545–571).
- Subramaniam, P. J. (2009). Shelf-life prediction and testing. In *Science and Technology of Enrobed and Filled Chocolate, Confectionery and Bakery Products*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9781845696436.2.233>
- Svanberg, L., Ahrné, L., Lorén, N., & Windhab, E. (2011). Effect of pre-crystallization process and solid particle addition on microstructure in chocolate model systems. *Food Research International*, *44*(5), 1339–1350. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.01.018>
- Svanberg, L., Ahrné, L., Lorén, N., & Windhab, E. (2012). A method to assess changes in mechanical properties of chocolate confectionery systems subjected to moisture and fat migration during storage. *Journal of Texture Studies*, *43*(2), 106–114. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.2011.00320.x>
- Talbot, G. (1995). *Fats for chocolate and sugar confectionery 181*. 181–181.
- Talbot, G. (2009). Fats for confectionery coatings and fillings. In *Science and Technology of Enrobed and Filled Chocolate, Confectionery and Bakery Products*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9781845696436.1.53>
- Talbot, G. (2014). Fats for chocolate and sugar confectionery. *Fats in Food Technology: Second Edition*, *9781405195*, 169–211. <https://doi.org/10.1002/9781118788745.ch5>
- Talbot, G., & Smith, K. (2006). *Oil Migration : The Basics*. April, 48–51.

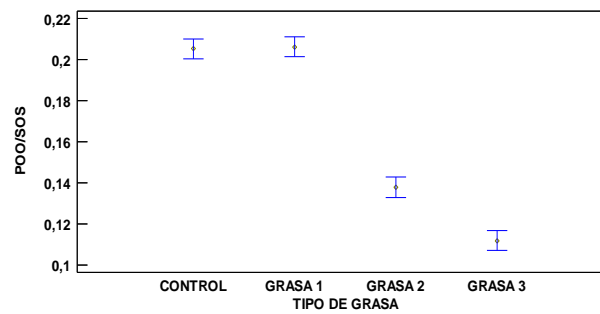
- Tietz, R. A., & Hartel, R. W. (2000). <Effects of Minor Lipids on Crystallization.pdf>. 77(7).
- Timms, R. E. (2002). Oil and fat interactions: Theory, problems, and solutions. *The Manufacturing Confectioner*, 82(June), 50–64.
- Torbica, A. M., Pajin, B. S., Omorjan, R. P., Lončarević, I. S., & Tomić, J. M. (2014). Physical properties of chocolate with addition of cocoa butter equivalent of moderate hardness. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91(1), 39–48. <https://doi.org/10.1007/s11746-013-2357-2>
- Tran, P. D., Van de Walle, D., Hinneh, M., Delbaere, C., De Clercq, N., Tran, D. N., & Dewettinck, K. (2015). Controlling the stability of chocolates through the incorporation of soft and hard StOSt-rich fats. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117(11), 1700–1713. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201400584>
- Wang, H., & Maleky, F. (2018). Effects of cocoa butter triacylglycerides and minor compounds on oil migration. *Food Research International*, 106(August 2017), 213–224. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.12.057>
- Wendt, A., Abraham, K., Wernecke, C., Pfeiffer, J., & Flöter, E. (2017). Application of β -Sitosterol + γ -Oryzanol-Structured Organogel as Migration Barrier in Filled Chocolate Products. In *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society* (Vol. 94, Issue 9, pp. 1131–1140). <https://doi.org/10.1007/s11746-017-3024-9>
- Xiao, L., Lee, J., Zhang, G., Ebeler, S. E., Wickramasinghe, N., Seiber, J., & Mitchell, A. E. (2014). HS-SPME GC/MS characterization of volatiles in raw and dry-roasted almonds (*Prunus dulcis*). *Food Chemistry*, 151, 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.11.052>
- Ziegleder, G. (1997). Fat migration and bloom. *The Manufacturing Confectioner*, 77, 43–44.
- Ziegleder, G., Moser, C., & Geier-Greguska, J. (1996). Kinetics of fat migration Part II: Influence of storage temperature, diffusion coefficient, solid fat content. *Lipid / Fett*, 98(7–8), 253–256. <https://doi.org/10.1002/lipi.19960980706>
- Ziegler, G. (2009). Product design and shelf-life issues: Oil migration and fat bloom. In *Science and Technology of Enrobed and Filled Chocolate, Confectionery and Bakery Products*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9781845696436.2.185>

10. ANEXOS

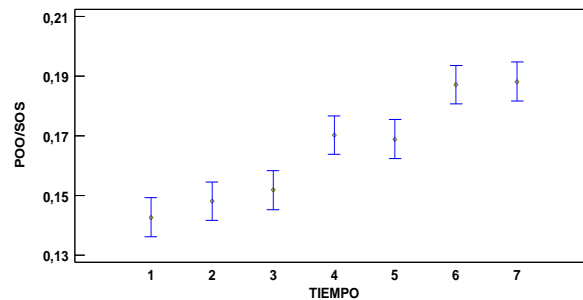
ANEXO 1. Efecto de la composición lipídica de diferentes grasas vegetales sobre la migración de aceite, entre un relleno y un chocolate de leche.

Análisis de Varianza para POO/SOS					
Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFECTOS PRINCIPALES					
A:TIEMPO	0.0242888	6	0.00404813	16.2	0.0000
B:TIPO DE GRASA	0.1436	3	0.0478668	191.59	0.0000
INTERACCIONES					
AB	0.013677	18	0.000759833	3.04	0.0008
RESIDUOS	0.0139913	56	0.000249845		
TOTAL (CORREGIDO)	0.195558	83			

Medias y 95,0% de Fisher LSD

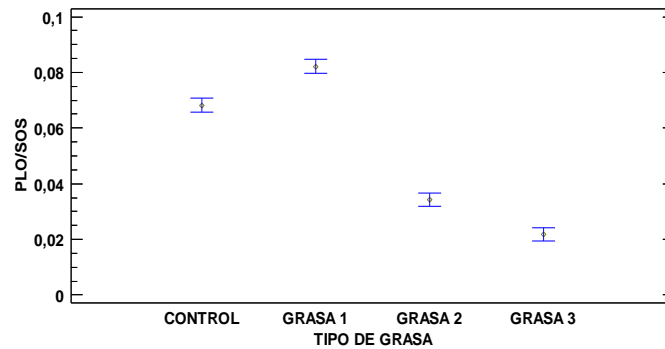


Medias y 95,0% de Fisher LSD

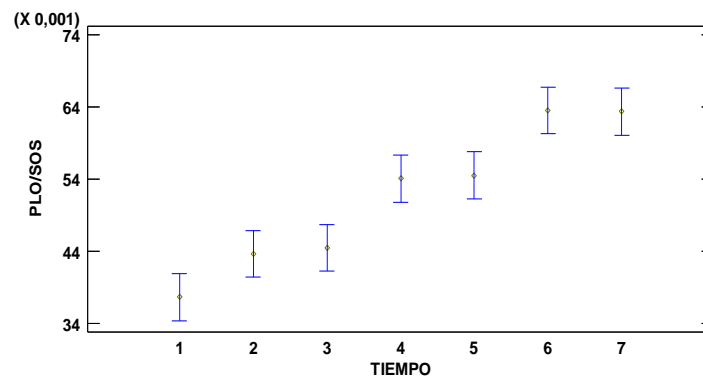


Análisis de Varianza para PLO/SOS					
Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFECTOS PRINCIPALES					
A:TIEMPO	0.00721612	6	0.00120269	19.08	0.0000
B:TIPO DE GRASA	0.0503985	3	0.0167995	266.56	0.0000
INTERACCIONES					
AB	0.00485207	18	0.00026956	4.28	0.0000
RESIDUOS	0.00352933	56	6.30238E-05		
TOTAL (CORREGIDO)	0.065996	83			

Medias y 95,0% de Fisher LSD

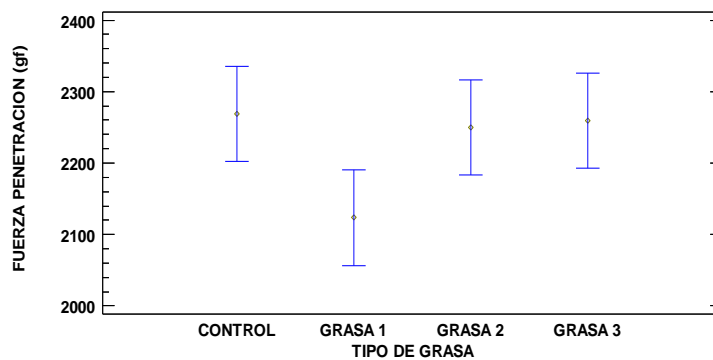


Medias y 95,0% de Fisher LSD

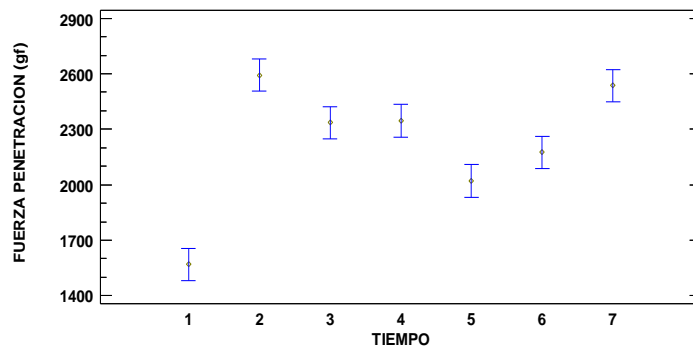


Análisis de Varianza para Dureza Chocolate					
Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:TIEMPO	8.81E+06	6	1.47E+06	31.66	0.0000
B:TIPO DE GRASA	294314	3	98104.7	2.12	0.1084
INTERACCIONES					
AB	976092	18	54227.3	1.17	0.3167
RESIDUOS	2.60E+06	56	46364.6		
TOTAL (CORREGIDO)	1.27E+07	83			

Medias y 95,0% de Fisher LSD

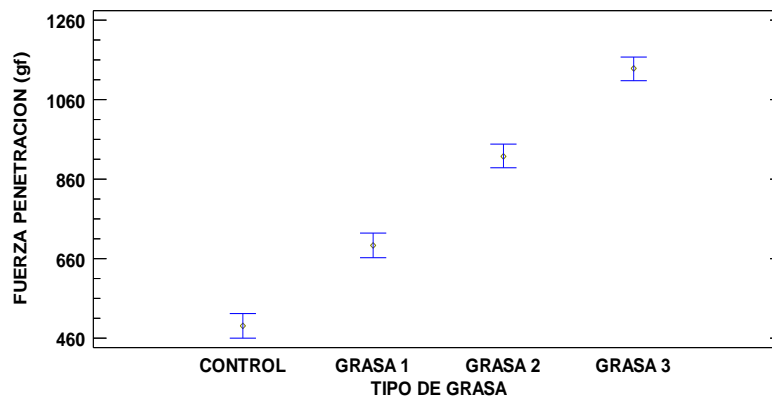


Medias y 95,0% de Fisher LSD

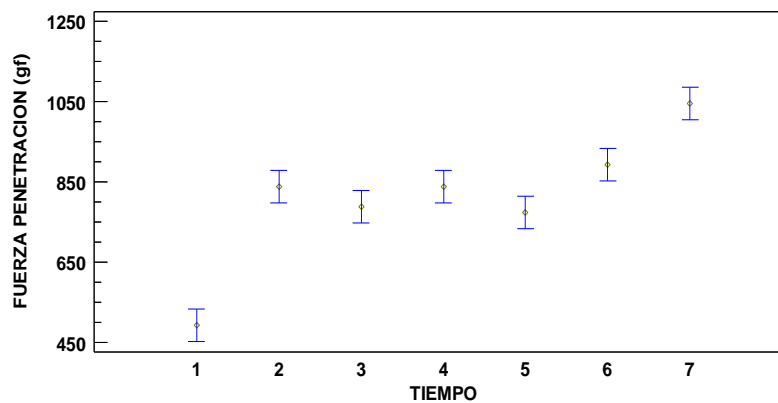


Análisis de Varianza para Dureza del Relleno					
Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:TIEMPO	1.99E+06	6	332175	34.61	0
B:TIPO DE GRASA	4.91E+06	3	1.64E+06	170.5	0
INTERACCIONES					
AB	433299	18	24072.2	2.51	0.0045
RESIDUOS	537436	56	9597.07		
TOTAL (CORREGIDO)	7.87E+06	83			

Medias y 95,0% de Fisher LSD



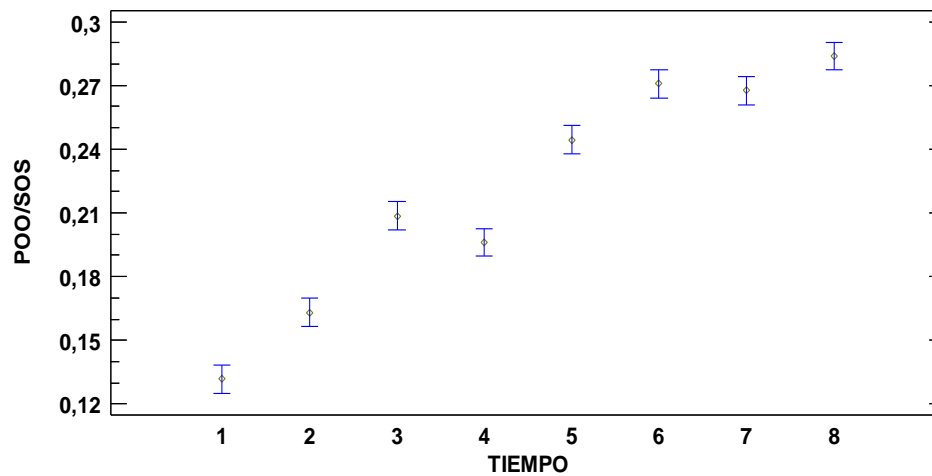
Medias y 95,0% de Fisher LSD



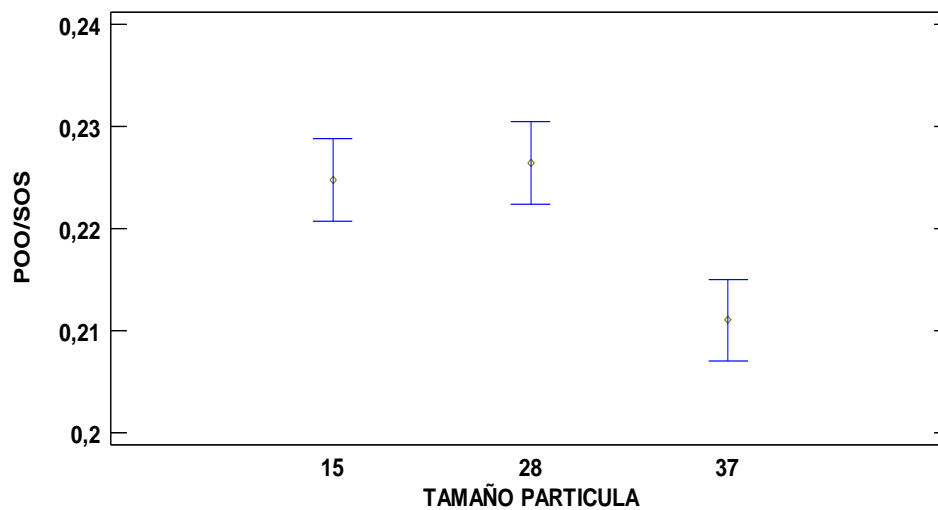
ANEXO 2. Efecto de la variación del tamaño de partícula del chocolate sobre la migración de aceite, entre un relleno graso y un chocolate de leche.

Análisis de Varianza para POO/SOS					
Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:TIEMPO	0.254721	7	0.0363887	140.78	0.0000
B:TAMAÑO PARTICULA	0.00456305	2	0.00228152	8.83	0.0004
C:TIPO GRASA	0.298762	1	0.298762	1155.87	0.0000
INTERACCIONES					
AB	0.00238256	14	0.000170183	0.66	0.7525
AC	0.0876682	7	0.012524	48.45	0.0000
BC	0.00250772	2	0.00125386	4.85	0.0000
RESIDUOS	0.0160253	62	0.000258473		
TOTAL (CORREGIDO)	0.66663	95			

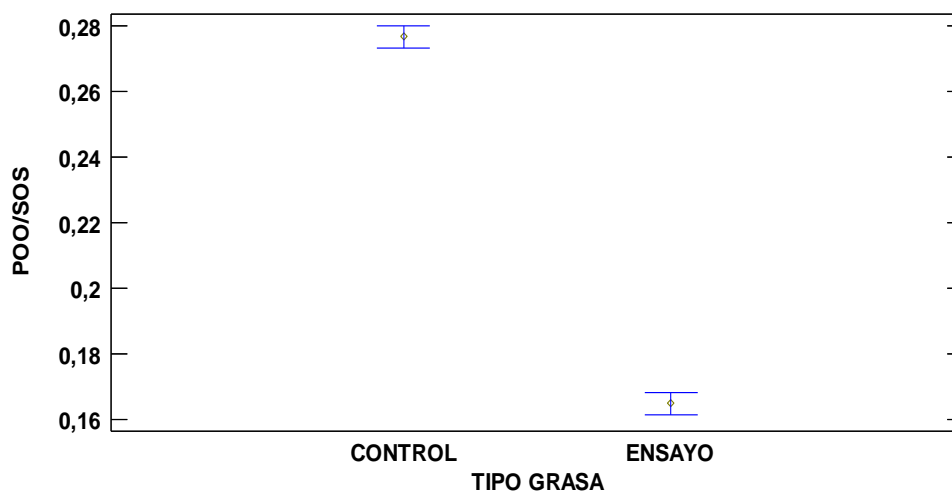
Medias y 95,0% de Fisher LSD



Medias y 95,0% de Fisher LSD

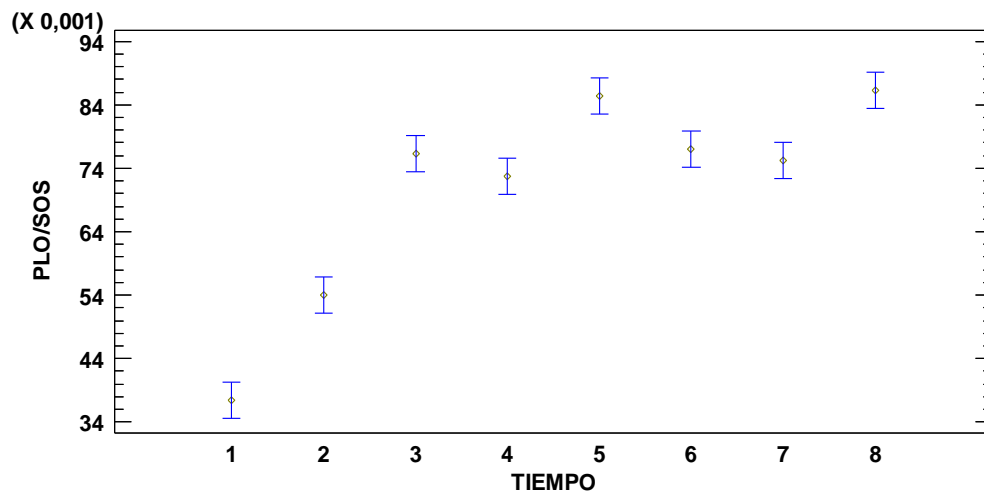


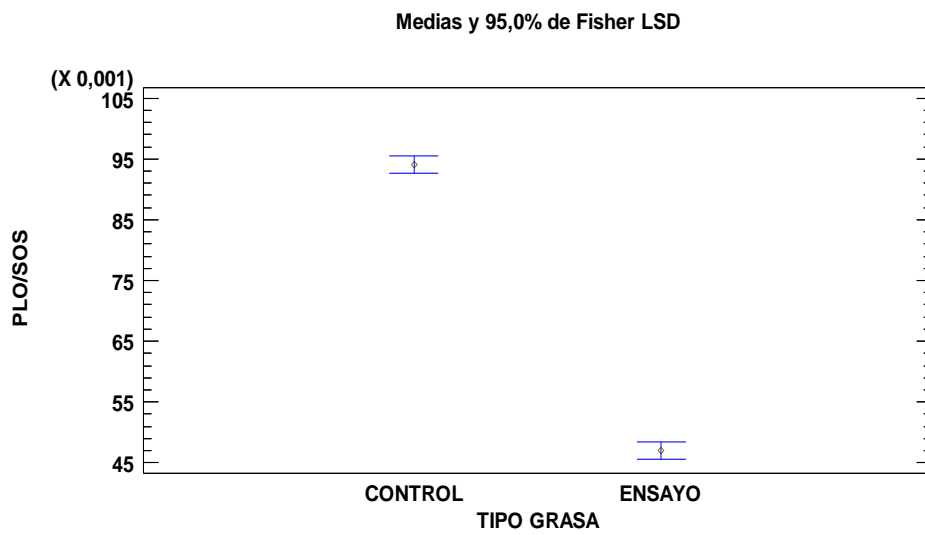
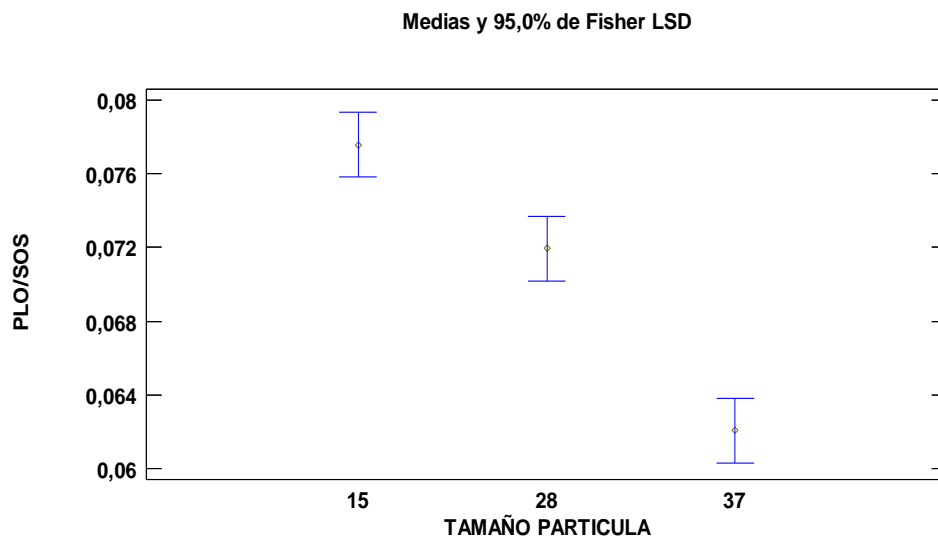
Medias y 95,0% de Fisher LSD



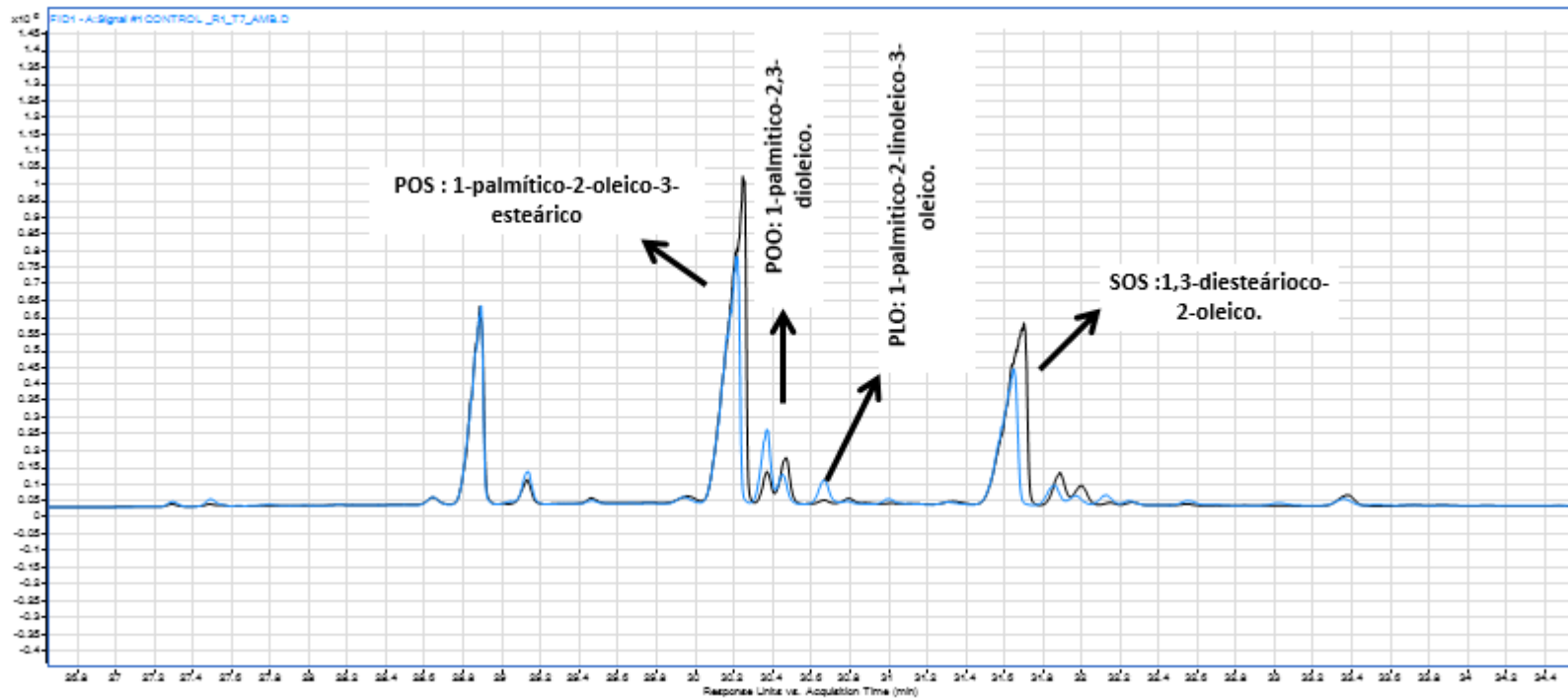
Análisis de Varianza para PLO/SOS					
Fuente	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:TIEMPO	0.0231513	7	0.00330732	67.09	0.0000
B:TAMAÑO PARTICULA	0.00393213	2	0.00196607	39.88	0.0000
C:TIPO GRASA	0.0528431	1	0.0528431	1071.91	0.0000
INTERACCIONES					
AB	0.00229983	14	0.000164273	3.33	0.0005
AC	0.0105521	7	0.00150744	30.58	0.0000
BC	0.00089667	2	0.000448335	9.09	0.0003
RESIDUOS	0.00305649	62	4.92982E-05		
TOTAL (CORREGIDO)	0.0967315	95			

Medias y 95,0% de Fisher LSD





ANEXO 3. CROMATOGRAMA COMPARATIVO CHOCOLATE CON Y SIN MIGRACIÓN DE ACEITE.



Convenciones:

Línea negra: Chocolate sin migración

Línea azul: Chocolate con migración