

Variación de las propiedades físicas de la grasa de cacao con la temperatura.

Por Juan de Dios Alvarado*

Universidad Técnica de Ambato. Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos.
Casilla 18-01-0334. Ambato-Ecuador.

*Miembro de la Red Iberoamericana de Propiedades Físicas de Alimentos para el Diseño Industrial (RIPFADI-CYTED). Casilla 18-01-0916. Fax 98-593-3-829030. Ambato. Ecuador.

RESUMEN

Variación de las propiedades físicas de la grasa de cacao con la temperatura.

Se presentan los valores experimentales de varias propiedades físicas determinadas en grasa obtenida de semillas de cacao (*Theobroma cacao*) a diferentes temperaturas.

El efecto de la temperatura sobre el índice de refracción, la densidad y la tensión superficial, es descrito en forma satisfactoria por ecuaciones lineales, en el caso de la viscosidad esta relación inversa es logarítmica. Los datos de la densidad se utilizan para determinar el coeficiente volumétrico de expansión térmica y los de la viscosidad para cuantificar la energía de activación.

Se incluyen los datos del calor específico, de la difusividad térmica y de la conductividad térmica, conjuntamente con los puntos de fusión y de solidificación.

Estos datos técnicos pueden ser utilizados a temperaturas ambientales y superiores que son comunes durante la elaboración de chocolates u otras tecnologías que utilizan cacao.

PALABRAS-CLAVE: Cacao — Grasa — Propiedades físicas — Temperatura (efecto de).

SUMMARY

Variations of physical properties with temperature in cocoa fat.

Values of physical properties determined at different temperatures in fat extracted from fresh cacao seeds (*Theobroma cacao*) are presented. Linear relationships define the effect of temperature on the refraction index, density and surface tension, a logarithmic function was established for viscosity. The values of density and viscosity are used to determine the coefficient of volumetric thermal expansion and activation energy, respectively. Data of specific heat, thermal diffusivity and thermal conductivity are included. In addition a melting and solidification points. The information can be used at ambient temperatures or greater current in the elaboration of chocolate and other cocoa products

KEY-WORDS: Cocoa — Fat — Physical properties — Temperature (effect of).

1. INTRODUCCIÓN

El conocimiento de las propiedades físicas de la grasa y de la manteca de cacao es útil por diversas razones. Sirven para efectuar numerosos cálculos relacionados con la mezcla de ingredientes para la elaboración de confites y chocolates, varios casos fueron presentados por Lees y Jackson (1985). Permiten orientar criterios en forma rápida sobre la composición y los cambios que ocurren en, Swern (1979) reportó correlaciones entre el índice de refracción y el grado de insaturación de los ácidos grasos. Son datos de control para establecer la cali-

dad de la materia prima y de los productos elaborados como lo señalaron Chevalley y colaboradores (1970). Además, los datos de las propiedades físicas en general son indispensables para el cálculo y diseño de equipos, desarrollo de tecnologías y mejora de procesos.

Sin embargo, para grasa de cacao esta información es escasa o se encuentra en forma aislada. Minifie (1982) recopiló valores de la gravedad específica, del índice de refracción, puntos de fusión y curvas de enfriamiento. Chevalley y colaboradores (1970), presentaron valores del calor específico y del calor latente de fusión. Lo anterior y la falta de datos correspondientes a la grasa de cacao extraída de semillas cultivadas en Ecuador, motivó la realización de este trabajo.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó cacao trinitario de buena calidad de la variedad Morado. Las semillas separadas de la mazorca fueron inmediatamente lavadas y secadas en una estufa a 60°C durante 24 horas. La extracción de la grasa se realizó en equipos soxhlet con hexano, luego se procedió a eliminar los residuos perceptibles del disolvente en una estufa a 40°C y con agitación.

A continuación se indican los métodos utilizados para las distintas determinaciones, realizadas por duplicado y en dos muestras cosechadas en fechas diferentes.

Índice de refracción (n) en un refractómetro Abbe a intervalos de 10°C y temperaturas (T) entre 30° hasta 70°C.

Densidad (ρ) mediante picnómetros, balanza analítica y baños termostáticos con una precisión de 0,5°C establecidos a intervalos de 10°C entre 30° y 70°C. El coeficiente volumétrico de expansión térmica (β) se cuantificó con la aplicación de la ecuación siguiente, considerando los valores del intercepto y de la pendiente según lo indicado por Wilson y colaboradores (1966).

$$(1/\rho) = (1/\rho_0) + (\beta/\rho_0)T$$

La viscosidad (μ) se midió en un viscosímetro rotacional Brookfield LVTD según las especificaciones para el caso de cilindros con abertura ancha y estándares para calibración suministrados por la casa fabricante. Previamente se comprobó el comportamiento Newtoniano mediante pruebas a diferentes velocidades de rotación. Las medidas se realizaron a intervalos de 10°C entre 40°

y 70°C con la muestra termostatazada en un baño con una precisión de 0,1°C. Mediante un gráfico del inverso de la temperatura absoluta (T_a) contra el logaritmo natural de la viscosidad, se estableció el valor de la energía de activación (E) para el flujo, según el modelo de Arrhenius que incluye a la constante de los gases (R).

$$\ln \mu = \ln \mu_0 + (E/R T_a)$$

La tensión superficial (γ) se determinó por el método del peso de la gota utilizando el estalagnómetro de Traube, entre 30° y 70°C a intervalos de 10°C con una precisión de 0,5°C.

El calor específico (C_p) se determinó por calorimetría según el método desarrollado por Hwang y Hayakawa (1979), previa cuantificación de la capacidad calórica del calorímetro y por aplicación de balances de energía en pruebas efectuadas entre 70° y 40°C.

Mediante ensayos de transferencia de calor con registro de los cambios de temperatura a diferentes tiempos, en un baño termostático con precisión de 0,1°C, cilindros de cobre aislados en los extremos con tapones de caucho con una longitud mayor en diez veces al diámetro y un termómetro digital con el termopar de una precisión de 0,1°C localizado en el eje central, se determinó la difusividad térmica (α) según el método sugerido por Charm (1981) que considera el radio del cilindro (R) y el factor de calentamiento experimental (f). En adición, por disponerse de los datos de la densidad y del calor específico, se calculó la conductividad térmica (k) con las ecuaciones siguientes.

$$\alpha = 0,398 R^2/f$$

$$k = \alpha \rho C_p$$

Los puntos de fusión y de solidificación se determinaron en tubos capilares por el procedimiento descrito por Villavecchia (1963).

Las ecuaciones de regresión y los coeficientes de correlación se obtuvieron con el uso del paquete estadístico de una calculadora Hewlett Packard.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El índice de refracción es una propiedad utilizada en especial como medida de control. Villavecchia (1963) señaló que es útil para detectar adulteraciones con otras grasas como la del coco. Kirschenbauer (1964) recopiló datos de propiedades físicas de numerosas grasas y aceites, para manteca de cacao a 40°C el valor del índice de refracción está entre 1,4565 y 1,4575. Los valores experimentales obtenidos confirman que un incremento de la temperatura provoca una disminución de estos valores, que es definido por la ecuación siguiente:

$$n = 1,4721 - 0,00036 T$$

La aplicación de esta ecuación ($r = -0,999$), establece que el índice de refracción a 40°C es 1,4577 valor que está dentro del intervalo indicado por Minfie (1982) y es próximo al límite superior de los valores reportados previamente para otras variedades o tipos de cacao.

En la Figura 1 se observa que los valores de la densidad de la grasa líquida disminuyen conforme aumenta la temperatura, de acuerdo con la ecuación de regresión ($r=-0,998$).

$$\rho = 920 - 0,689 T$$

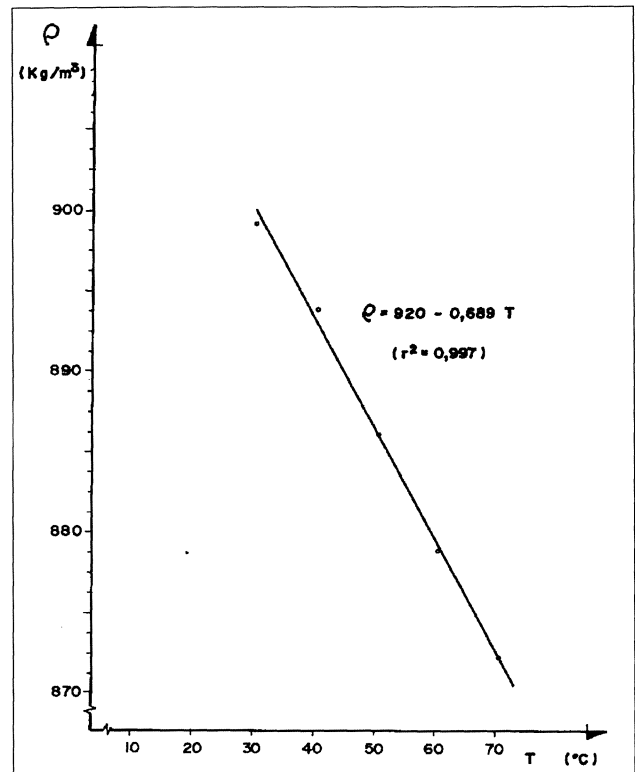


Figura 1
Valores de densidad como función de la temperatura en grasa (manteca) de cacao. Valores promedios de 2 determinaciones por duplicado.

Swern (1979) indicó que a temperaturas bajas, el cambio de la densidad con la temperatura registrado en grasas y aceites es próximo a 0,69 (kg/m³)/°C. Este valor es igual al de la pendiente de la ecuación obtenida, la cual puede ser aplicada en un intervalo amplio de temperaturas siempre que la grasa mantenga su estado líquido.

En el intervalo de temperaturas considerado, la relación lineal existente entre el inverso de la densidad y la temperatura conduce a la cuantificación del coeficiente volumétrico de expansión térmica, como se observa en la Figura 2. El valor determinado 0,00081/°C ó °K es similar al obtenido en grasas de coco y de palma y ligeramente superior al de aceites vegetales (Alvarado, 1990).

Es muy limitada la información sobre la tensión superficial a pesar de la importancia que tiene para operaciones como la limpieza de equipos. En la Figura 3 se presentan los datos expresados en N/m a diferentes temperaturas. Se aprecia que los valores son menores que los del agua, el valor determinado en la grasa de cacao a 40°C es 0,024 N/m frente a 0,0695 N/m reportado para el

agua. El efecto de la temperatura sobre esta propiedad es mínimo como se desprende de la ecuación de regresión establecida ($r = -0,998$).

$$\gamma = 0,02599 - 0,000051T$$

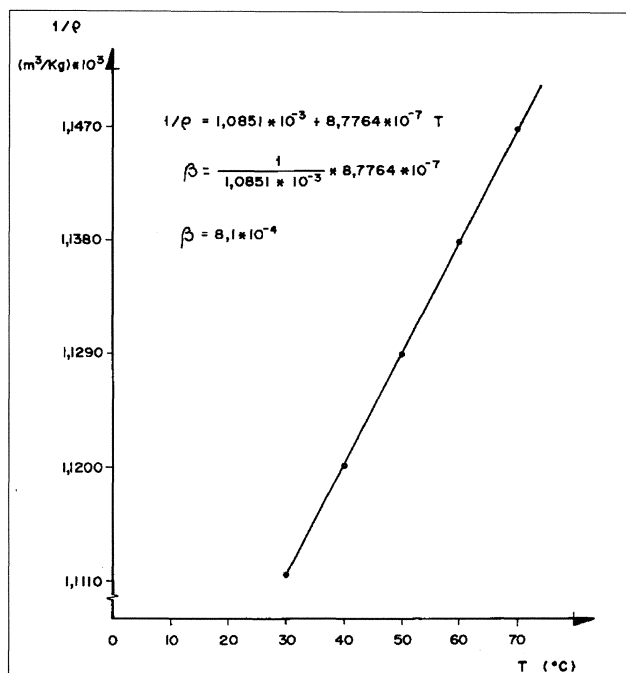


Figura 2

Valores del inverso de la densidad contra temperatura para el cálculo del coeficiente de expansión en grasa cruda (manteca) de cacao. Valores promedios de 2 determinaciones por duplicado.

Existen varios trabajos relacionados con la reología del chocolate y productos elaborados. Prentice (1984) en un análisis detenido, señaló que el chocolate además de presentar un comportamiento pseudoplástico requiere de una tensión de deformación para iniciar el flujo. Lo anterior no se cumple en la grasa cruda sin ser procesada, en la grasa fundida de cacao se comprobó el comportamiento Newtoniano por la relación lineal hacia el origen entre la velocidad de deformación y el esfuerzo cortante registrados en el viscosímetro rotacional; en consecuencia aplica el concepto de viscosidad y justifica la presentación en la Figura 4 de los datos expresados en Pa.s. La ecuación que describe las variaciones de esta propiedad con la temperatura en el intervalo indicado es logarítmica ($r = -0,993$).

$$\log \mu = -0,7841 - 0,0143T$$

Según se observa en la Figura 5, el modelo de Arrhenius define en forma adecuada el efecto de la temperatura sobre la viscosidad. La ecuación establecida a base de los datos de la grasa fundida de cacao entre 40° y 70°C y con un coeficiente de correlación $r = 0,995$, es:

$$\ln \mu = -7,544 + (3552/T_a)$$

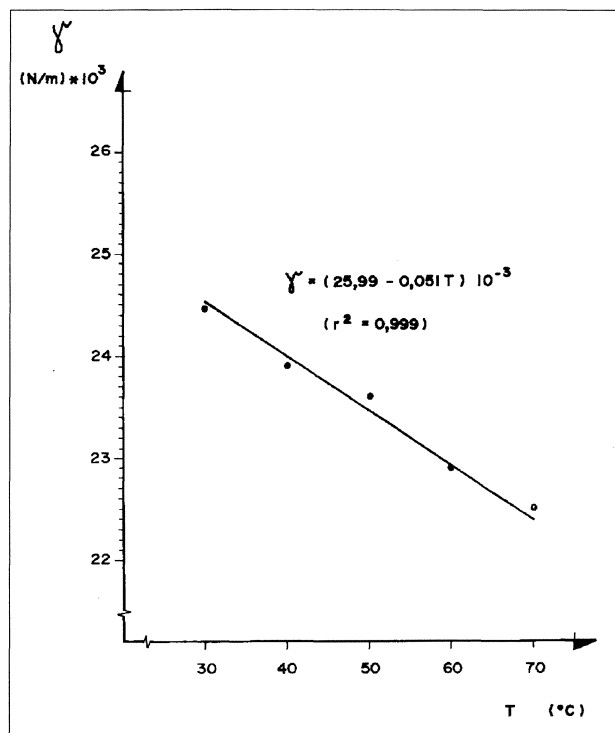


Figura 3

Valores de tensión superficial como función de la temperatura en grasa (manteca) de cacao. Valores promedios de 2 determinaciones por duplicado.

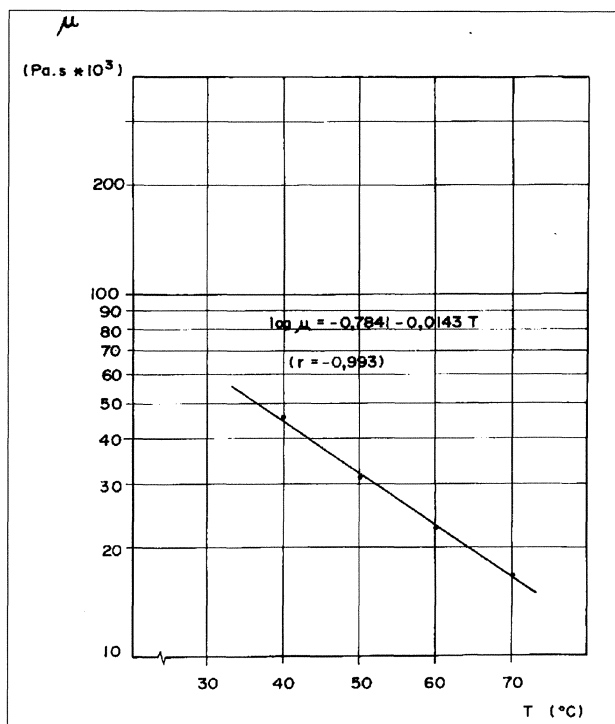


Figura 4

Valores de viscosidad como función de la temperatura en grasa (manteca) de cacao. Valores promedios de 2 determinaciones por duplicado.

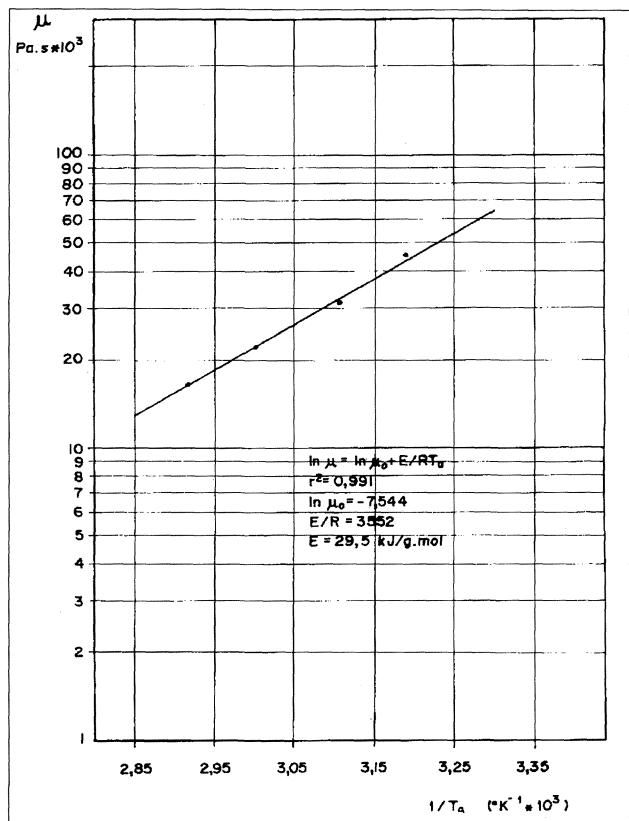


Figura 5
Gráfico de Arrhenius para grasa cruda (manteca) de cacao.

Del valor de la pendiente se establece que la energía de activación para el flujo es 29,5 kJ/mol. Esta ecuación aplica en un intervalo más amplio de temperaturas e indica que la temperatura tiene un efecto importante sobre la consistencia de esta grasa fundida.

Mediante el método de intercambio de calor, sin que exista contacto directo entre la muestra y el medio de enfriamiento, se determinó el calor específico. En la Figura 6 se presentan las historias de temperatura registradas en el agua utilizada como medio de intercambio calórico para las dos muestras analizadas, los valores de las pendientes de la sección lineal que corresponde al período de transferencia de calor uniforme, conjuntamente con el valor de la capacidad calórica del calorímetro, se utilizaron para el cálculo de esta propiedad. El valor promedio $C_p = 1,90 \text{ kJ/kg} \cdot \text{°K}$ o $\text{kJ/kg} \cdot \text{°C}$, es comparable con el reportado por Chevalley y colaboradores (1970) que fue $2,01 \text{ kJ/kg} \cdot \text{°K}$ a 40°C . Se anota que el método aplicado no permite determinar los valores a una temperatura particular; sin embargo se conoce que el efecto de la temperatura es mínimo y el valor establecido puede ser utilizado entre 40° y 70°C sin cometer errores de consideración para propósitos prácticos. Es interesante anotar que al mezclar la grasa con otros ingredientes para elaborar chocolates, el calor específico disminuye hasta valores del orden de $1,5 \text{ kJ/kg} \cdot \text{°K}$.

Desde el punto de vista físico, la difusividad térmica es una propiedad que relaciona la capacidad de un material para conducir calor y su aptitud para almacenarlo. Las pruebas de transferencia de calor, repetidas varias veces

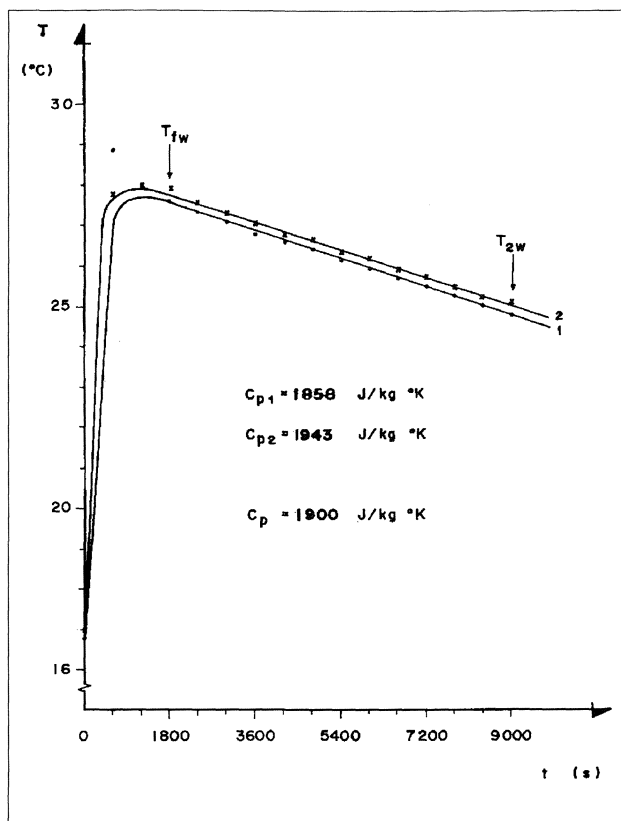


Figura 6
Cambios de temperatura registrados con grasas (mantecas) de cacao para la determinación del calor específico.

para obtener resultados reproducibles que permitan establecer la linealidad en un gráfico semilogarítmico invertido, indicado en la Figura 7, llevaron a cuantificar el factor de calentamiento que corresponde al tiempo requerido para que la sección recta atravesase un ciclo logarítmico. Este factor se utiliza para determinar a la difusividad térmica, en el presente caso $\alpha = 1,95 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$.

La conductividad térmica corresponde al producto de la difusividad térmica por el calor específico y por la densidad. Considerando una temperatura de 40°C se obtiene $k = 0,33 \text{ W/m} \cdot \text{°K}$ o $\text{W/m} \cdot \text{°C}$. Este valor es superior al reportado en forma general para aceites $0,18 \text{ W/m} \cdot \text{°K}$, pero se aproxima al límite superior de los datos recopilados por Sweat (1986) para grasas y aceites con bajo contenido o libres de agua, cercanos a $0,4 \text{ W/m} \cdot \text{°K}$.

El punto de fusión de una grasa no es definido, existe un intervalo pequeño en el cual ocurre este cambio de estado físico. Al calentarse la grasa de cacao lentamente cambia al estado líquido, un ligero aumento de temperatura puede provocar la solidificación y posteriormente la fusión definitiva, el fenómeno se atribuye a la presencia de mezclas de glicéridos. El valor promedio determinado para el punto de fusión es $33,5^\circ\text{C}$ en un intervalo entre $32,0^\circ$ y $35,0^\circ\text{C}$. Este dato es similar al reportado por Minifie (1982) y concuerda en el intervalo con la recopilación hecha por Allerton (1974).

Los puntos de solidificación obtenidos por enfriamiento de las muestras, son de manera general más bajos que los puntos de fusión por la presencia de polimorfismos con varias formas cristalinas. En general los puntos de

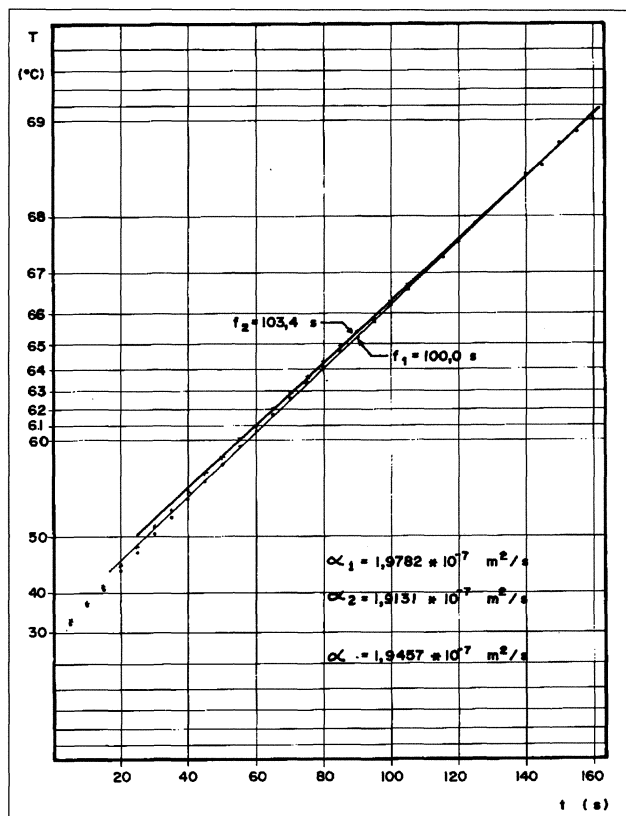


Figura 7
Historia de temperatura registrada en grasa (manteca) de cacao
para el cálculo de la difusividad térmica.
Valores promedios de 8 pruebas.

fusión y de solidificación de las grasas son más altos cuantos más ácidos grasos saturados estén presentes. El valor promedio del punto de solidificación registrado en la grasa de cacao es 21,5°C con un rango entre 26,0° y 17,0°C.

4. CONCLUSIONES

El efecto de la temperatura sobre el índice de refracción, la densidad, la tensión superficial y la viscosidad de la grasa de cacao, es inverso; conforme se

incrementa la temperatura disminuye el valor de la propiedad, en especial la viscosidad.

Los datos presentados son útiles como medidas de control, en cálculos de ingeniería y en la adaptación o desarrollo de tecnologías que utilizan cacao.

AGRADECIMIENTO

Al Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Proyecto Multinacional de Biotecnología y Alimentos de la Organización de los Estados Americanos (OEA) por el apoyo económico y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de Ecuador (CONACYT).

BIBLIOGRAFÍA

- Alvarado, J. de D. (1990).- "Determinación de propiedades físicas y térmicas de productos alimenticios cultivados en Ecuador".- Investigación Universitaria 3, 97-112.
- Allerton, J. (1974).- "Chocolate and Cocoa Products" en "Encyclopedia of Food Technology" Vol. 2, p.195.- A.H. Johnson and M.S. Peterson, (Eds.).- The AVI Publishing Co. Inc., Westport (Conn).
- Charm, S. E. (1981).- "The Fundamentals of Food Engineering".- 3rd Ed.- The AVI Publishing Co. Inc., Westport (Conn).
- Chevalley, J., Rostagno, W. and Egli, R.H. (1970).- "A study of the physical properties of chocolate".- Rev. Intern. Chocolat. 25, 1-3.
- Hwang, M.P. and Hayakawa, K.I. (1979).- "A specific heat calorimeter for foods".- J. Food Sci. 44, 435-438.
- Kirschenbauer, H.G. (1964).- "Grasas y Aceites. Química y Tecnología".- Editorial Continental S.A., México.
- Lees, R. and Jackson, E.B. (1985).- "Sugar Confectionary and Chocolate Manufacture".- Leonard Hill. Scotland.
- Minifie, B.W. (1982).- "Chocolate, Cocoa and Confectionary: Science and Technology".- 2nd Ed.- The AVI Publishing Co. Inc., Westport (Conn).
- Prentice, J.H. (1984).- "Measurements in the Rheology of Foodstuffs".- Elsevier Science Pub. England.
- Sweat, V.E. (1986).- "Thermal Properties of Foods" en "Engineering Properties of Foods" p. 49.- M.A. Rao and S.S.H. Rizvi, (Eds.).- Marcel Dekker Inc. New York.
- Swern, D. (1979).- "Bailey's Industrial Oil and Fat Products".- 4th Ed.- V.1. Interscience Publishers, John Wiley & Sons. New York.
- Villavecchia, V. (1963).- "Tratado de Química Analítica Aplicada".- T.2.- Editorial Gustavo Gili. Barcelona.
- Wilson, J.M., Newcombe, R.J., Denaro, A.R. y Reckett, R.M. (1966).- "Prácticas de Química-Física".- Editorial Acirbia. Zaragoza.

(Recibido: Febrero 1994)