



EPS

Escola Politècnica

UdG

Superior

Projecte/Treball Fi de Carrera

Estudi: Enginyeria Industrial. Pla 2002

Títol: Estudi calorimètric preliminar de xocolates industrials de qualitat

Document: Resum

Alumne: Marcel Alofra Marcé

Director/Tutor: Consol Blanch/Jordi Farjas

Departament: Física

Àrea: Física aplicada

Convocatòria (mes/any): Setembre/2009

1 INTRODUCCIÓ

1.1 Antecedents

La xocolata està formada per una barreja de sucres, pols de cacau i d'altres sòlids tots junts solidificats en una matriu de cristalls de mantega de cacau. Aquest greix extret de les llavors del cacau és complex i polimòrfic. Això significa que pot solidificar en un nombre de disposicions cristal·lines diferents anomenades polimorfs. Es troben fins a sis polimorfs diferents i l'aparició de cadascun d'ells depèn de les condicions tèrmiques i mecàniques sota les quals ha solidificat. De totes les varietats polimòrfiques, el conegut com a polimorf V està associat a xocolates de qualitat mentre que la varietat polimorf VI correspon a un empobriment important de les propietats. Per altra banda cal controlar la grandària dels cristalls per obtenir una mida cristal·lina petita. Tots dos aspectes es controlen amb els processos de conxat i temperat.

Les propietats físiques (òptiques i organolèptiques) de la xocolata i per tant la qualitat de la xocolata depenen en gran mesura de l'estructura dels cristalls de la mantega de cacau. Per altre banda l'estructura es pot analitzar mitjançant les tècniques de caracterització estructural emprades en tecnologia de materials. Tanmateix, si s'entenen els mecanismes de cristal·lització de la mateixa, es poden buscar unes determinades condicions per tal d'obtenir una xocolata d'alta qualitat així com optimitzar els processos de fabricació.

1.2 Objecte

L'objectiu d'aquest projecte és fer un estudi preliminar sobre la viabilitat de caracteritzar la qualitat i composició de les xocolates per difracció de raigs-X (DRX), termogravimetria (TG), calorimetria diferencial de rastreig (DSC) i microscopia òptica (MO). Així mateix, es volen establir els protocols i paràmetres per l'anàlisi sistemàtica de les xocolates. En concret les tècniques que utilitzarem són:

- **DRX:** permet identificar les fases cristal·lines.
- **DSC de baixa temperatura:** a partir dels pics de fusió identifica i quantifica fases cristal·lines.
- **DSC d'alta temperatura i TG:** permeten analitzar els processos de fusió i descomposició dels diferents components de la xocolata. A banda de l'anàlisi

de l'estabilitat dels diferents components també es pot fer una determinació aproximada de la composició.

- **MO.** Permet visualitzar l'estructura fins a una resolució de l'ordre de una micra.
- **ICP masses:** permet identificar els diferents elements inorgànics presents a la xocolata.

1.3 Especificacions i Abast

Els objectius abans esmentats es concreten en la realització de les següents tasques:

- 1) Establir els paràmetres d'anàlisi dels espectres de DRX i dels termogrames de DSC i TG.
- 2) Identificar els principals processos de descomposició i comparar ICP masses i DRX, valorar quines característiques sobre la composició es poden derivar de DSC i DRX.
- 3) Establir les condicions d'observació en microscòpia òptica.
- 4) Mostres a estudiar: S'estudiaran uns cacaus i unes xocolates de la Casa Simón Coll sotmesos a diferents processos de torrat i conxat. En total són 9 mostres segons el torrat i 3 mostres comercials de diferents qualitats: xocolata Lindt, xocolata Côte d'or i xocolata de monedes.

2 MATERIALS

2.1 Preparació de les mostres

Totes les mostres d'aquest projecte han estat tractades igual. S'ha partit de la rajola de xocolata, la qual es trobava aïllada de les demés per tal de no contaminar les mostres. Amb les mans cobertes amb uns guants de làtex per evitar transmetre brutícia a la mostra, s'agafa la rajola i se'n treu una primera capa que ha estat en contacte amb l'aire. Tot seguit se'n realitza un ratllat suau intentant d'escalfar el menys possible la xocolata i s'emmagatzemen els petits brins de xocolata obtinguts. Entre mostra i mostra cal netejar a consciència les eines que toquen cada xocolata. Aquesta xocolata ratllada en porcions molt petites, és la que s'ha utilitzat en els diferents experiments de TG i DSC.

3 RESULTATS

3.1 Resultats de calorimetria

S'han estudiat els resultats de la descomposició de forma conjunta (TG i DSC) doncs aquestes dues tècniques es complementen molt bé i aporten informació que per separat no s'obtidria.

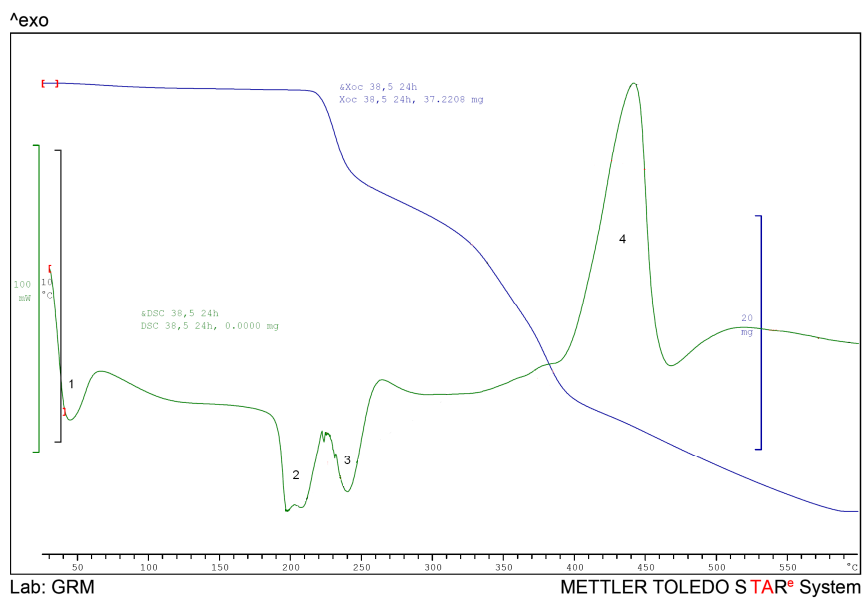


Fig. 1. Gràfica TG+DSC de la xocolata 38,5 24h

Un cop identificats els pics del DSC s'ha procedit a quantificar el sucre per tenir aquest element clarament fixat. Cal tenir en compte que el sucre i el cacau són els dos principals components de la xocolata. Per fer-ho s'ha partit de l'entalpia de fusió del sucre (120 J/g) i s'ha buscat l'àrea de fusió del sucre de cada xocolata (àrea del pic número 2), que es correspon amb l'entalpia total de fusió en J. Amb aquests valors i la massa de xocolata es poden obtenir les quantificacions de sucre de la mateixa. Els resultats obtinguts han mostrat que pràcticament totes les xocolates es troben entre el 30 i el 40% de sucre i aquest resultat és molt coherent segons ens han confirmat des de la Universitat de Vic i també concorda plenament amb els obtinguts dels articles estudiats. Per tant aquest mètode permet aconseguir un valor del percentatge de sucre que pot contenir una xocolata

També s'ha calculat el sucre de forma directe, a partir de la diferència de masses inicials i final del termogrames TG, fixant uns valors de temperatura segons el pic DSC (el número 3, que es correspon a l'evaporació del sucre). Es pot realitzar aquesta resta directament doncs es veu clar que en aquesta zona bàsicament hi ha només

l'evaporació del sucre. S'han obtingut uns valors molt aproximats als calculats a partir de les entalpies i per tant tots dos mètodes són vàlids.

Una altra acció que s'ha pogut realitzar amb els resultats de calorimetria és la de calcular el percentatge de cacau d'una xocolata. Un cop obtingut el valor de l'entalpia del cacau, obtinguda experimentalment i xifrada en 543,03 J/g, s'ha procedit de forma similar a la realitzada amb el sucre però amb l'entalpia del pic número 4 (el que es correspon amb l'evaporació de la xocolata). Els resultats obtinguts han estat molt irregulars i per tant, poc satisfactoris. Per aquest motiu, s'ha buscat de quantificar el cacau per un altre camí.

Aquest altre camí ha estat el del DSC de baixa temperatura, desconvolucionant el pic principal en 4 pics que es corresponien als diferents polimorf. Per quantificar el cacau només ha calgut sumar els percentatges d'àrea del polimorf V i VI doncs els altres ha quedat demostrat que, tenint en compte les males condicions de conservació, els polimorfs baixos han evolucionat cap als més alts. S'ha arribat a uns valors del voltant del 20% de cacau en fase cristal·lina, i posteriorment han estat ratificats per la Universitat de Vic.

Aquest sistema, a més, ha permès detectar substàncies "estranyes" (productes més econòmics i amb un punt de fusió molt similar), i així s'ha trobat que la xocolata més "ordinària" tenia molt poc polimorf V i en canvi duia una quantitat important d'algun substitutiu, com podria ser l'oli de palma o les pólvores de garrofi.

3.2 Resultats de difracció

Amb la difracció de raigs X es tenien dos objectius. Un primer objectiu era el d'identificar i si podia ser quantificar els diferents polimorfs de cada xocolata (tot i que cal recordar que l'anàlisi DRX és qualitatiu). Per aquest motiu s'han establert les especificacions i els paràmetres per a realitzar l'anàlisi DRX correctament. Així s'ha acotat el rang d'adquisició d'angles als que cal realitzar la mesura i els altres paràmetres d'exploració. S'ha pogut confirmar que els pics atribuïts a un polimorf o altre o eren o no (part qualitativa). No obstant degut a la superposició dels espectres del cacau i del sucre no s'ha pogut realitzar un anàlisi quantitatiu de la quantitat de cada fase.

Pel que fa al segon objectiu, es tractava d'analitzar els residus obtinguts de les proves de calorimetria a través de la difracció de raigs X comparant els pics amb els resultats de ICP masses, l'objectiu és establir fins a quin punt es poden deduir informacions rellevants sobre la composició en substàncies inorgàniques a través de DRX (una tècnica molt més econòmica i senzilla que el ICP masses). Malauradament, la sensibilitat limitada de la tècnica i la complexitat dels espectres deguda a la gran quantitat de components presents, fan inviable l'anàlisi qualitativa de la composició a partir de DRX.

3.3 Resultats de microscòpia

La microscòpia òptica s'ha portat a terme per veure els cristalls de la xocolata. S'han realitzat aquestes proves amb il·luminació freda (utilitzant filtre IR). No s'ha pogut observar per SEM perquè la mostra s'escalfaria i per tant es transformaria (no es disposava de portamostres criogènic que permet refrigerar la mostra). Les conclusions que es poden treure d'haver realitzat les proves de microscòpia són varies:

1. Es poden arribar a veure els cristalls amb microscopi òptic.
2. La preparació de les mostres no és trivial i ha calgut realitzar varis intents. La forma de veure els cristalls sense alterar la estructura és per reflexió i fent el tall amb el ultramicròtom.
3. Cal rentar la mostra amb aigua desionitzada per treure els cristalls de sucre.
4. La fluorescència permet comprovar que s'ha eliminat el sucre.
5. Si es treballa amb llum polaritzada i una làmina quart d'ona millora sensiblement la capacitat de resoldre l'estructura.

4 RESUM DEL PRESSUPOST

La realització del projecte ascendeix a nou mil quatre-cents un euros amb vint-i-tres cèntims (9401,23€)

L'Autor,
Marcel Aofra Marcé

Girona, 29 d'agost de 2009