

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA
LA MOLINA**

FACULTAD DE INDUSTRIAS ALIMENTARIAS



**“DETERMINACIÓN DE LA VIDA ÚTIL DE CHOCOLATES
OSCUROS SIN EMPAQUE CON 70 POR CIENTO DE CACAO
PERUANO”**

**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERO EN INDUSTRIAS
ALIMENTARIAS**

DORIS ASTRID MONTEALI PAUCAR

LIMA – PERÚ

2023

Document Information

Analyzed document	Resultados y discusión-Conclusiones-TESIS-MONTEALI-10.04.23.docx (D163576684)
Submitted	4/11/2023 1:39:00 AM
Submitted by	Milber Oswaldo Ureña Peralta
Submitter email	moup@lamolina.edu.pe
Similarity	12%
Analysis address	moup.unalm@analysis.arkund.com

Sources included in the report

SA	Universidad Nacional Agraria La Molina / EURIBE-GARRIDO, CLAUDIA SOFIA 111022.pdf Document EURIBE-GARRIDO, CLAUDIA SOFIA 111022.pdf (D147504917) Submitted by: moup@lamolina.edu.pe Receiver: moup.unalm@analysis.arkund.com	 11
W	URL: https://core.ac.uk/download/pdf/84901806.pdf Fetched: 2/22/2021 7:15:41 PM	 2
SA	ancajima maza jose tesis.docx Document ancajima maza jose tesis.docx (D29557290)	 1

Entire Document

I. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

I.1 ANÁLISIS PROXIMAL En la tabla 6, anexo 1 y anexo 2 se presentan los valores obtenidos en el análisis proximal de ambos chocolates.

De

100%

MATCHING BLOCK 1/14

SA

EURIBE-GARRIDO, CLAUDIA SOFIA 111022.pdf (D147504917)

acuerdo con los valores presentados en la tabla 6, se observa que

el chocolate A (Cusco) posee mayor contenido de grasa con 44,52 por ciento, con respecto al chocolate B (San Martín), con 41,04 por ciento, presentando diferencia estadística a un nivel de significancia de 0,05. Dado que el contenido de grasa en el chocolate está relacionado directamente con el porcentaje de grasa en los granos de cacao, es de esperarse que el cacao proveniente de Cusco tenga mayor porcentaje de grasa cruda

Tabla 16: Composición proximal del chocolate

A y B, gramos por 100 g de alimento

COMPOSICIÓN CHOCOLATE A (Cusco) CHOCOLATE B (San Martín) Proteína cruda $8,78 \pm 0,18$

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA
LA MOLINA**

FACULTAD DE INDUSTRIAS ALIMENTARIAS

**“DETERMINACIÓN DE LA VIDA ÚTIL DE CHOCOLATES OSCUROS SIN
EMPAQUE CON 70 POR CIENTO DE CACAO PERUANO”**

Presentado por:

DORIS ASTRID MONTEALI PAUCAR

TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERO EN INDUSTRIAS
ALIMENTARIAS

Sustentada y aprobada ante el siguiente jurado:

Mg. Sc. Walter F. Salas Valerio

PRESIDENTE

Jenny D.C. Valdez Arana, PhD.

MIEMBRO

Mg. Sc. Diana M. Nolazco Cama

MIEMBRO

Dr. Milber O. Ureña Peralta

ASESOR

Gabriela Chire Fajardo, PhD.

CO-ASESORA

Lima - Perú

2023

DEDICATORIA

A Dios, por el don de la vida que me ha regalado y sostenerme con su fortaleza cuando se acababa la mía.

A mis padres y hermanos, por su presencia y apoyo. En especial a mi madre, Doris Paucar, por su vivo ejemplo de esfuerzo, constancia y alegría para asumir cada reto.

A mi tío Medardo Navarro, quien en vida siempre confió en mí.

AGRADECIMIENTOS

A mis asesores, Dr. Mílber O. Ureña-Peralta y Gabriela C. Chire Fajardo PhD., por su asesoramiento, apoyo e infinita paciencia.

A la Universidad Nacional Agraria La Molina, por los años de estudio que me ha permitido vivir y darme los recursos necesarios para el desarrollo de la presente investigación.

A mi querida Facultad de Industrias Alimentarias, por todo lo aprendido para el desarrollo de mi carrera profesional.

A los miembros del jurado, Mg. Sc. Walter F. Salas Valerio, Jenny D.C. Valdez Arana PhD. y Mg Sc. Diana Nolzco Cama, por sus observaciones.

A todos los técnicos de los laboratorios de la Facultad de Industrias Alimentarias, por su buena disposición siempre.

INDICE GENERAL

RESUMEN

ABSTRACT

I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. REVISIÓN DE LITERATURA.....	3
2.1 DEFINICIÓN DE CHOCOLATE	3
2.1.1 CACAO	3
2.1.2 GRASA (MANTECA DE CACAO).....	5
2.1.3 AZÚCAR.....	5
2.2 CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS Y FÍSICAS DEL CHOCOLATE	6
2.2.1 CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS	6
2.2.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS: COLOR.....	7
2.3 FACTORES QUE AFECTAN EL DETERIORO DEL CHOCOLATE OSCURO	8
2.3.1 TEMPERATURA.....	8
2.3.2 HUMEDAD RELATIVA.....	10
2.3.3 PÉRDIDA DE OLOR Y SABOR	10
2.3.4 LUZ	10
2.4 PRINCIPALES TIPOS DE DETERIORO EN CHOCOLATES.....	10
2.4.1 MECANISMO DE EFLORESCENCIA GRASA.....	10
2.4.2 EFLORESCENCIA DE AZÚCAR	13
2.4.3. MIGRACIÓN DE LA HUMEDAD.....	13
2.5 DETERMINACIÓN DE LOS DESCRIPTORES CRÍTICOS	14
2.5.1 MÉTODOS DE EVALUACIÓN SENSORIAL.....	16
2.5.2. CONSIDERACIONES EN EL ANÁLISIS SENSORIAL	17
2.6 TIEMPO DE VIDA EN ANAQUEL	18

2.6.1. CINÉTICA DE DETERIORO EN LOS ALIMENTOS Y VELOCIDAD DE REACCIÓN	18
2.6.2. ECUACIÓN DE ARRHENIUS	21
2.7 PRUEBAS ACELERADAS PARA EL ESTUDIO DE VIDA ÚTIL	22
III. METODOLOGÍA	25
3.1 LUGAR DE EJECUCIÓN	25
3.2 MATERIA PRIMA	25
3.3 EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS	25
3.3.1 EQUIPOS PARA ANÁLISIS	25
3.3.2 MATERIALES Y REACTIVOS	25
3.4 MÉTODOS DE ANÁLISIS	25
3.5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	27
3.5.1. MÉTODO ACELERADO	27
3.5.2. MÉTODO SENSORIAL PARA DETERMINAR PARÁMETROS CRÍTICOS	29
3.6 TRATAMIENTO DE DATOS	31
3.6.1 DETERMINACIÓN DE LOS VALORES DE K (CONSTANTE DE VELOCIDAD) SEGÚN ORDEN DE REACCIÓN	31
3.6.2 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE VIDA ÚTIL	32
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
4.1 ANÁLISIS PROXIMAL.....	33
4.2.CINÉTICA DE LA EFLORESCENCIA GRASA Y LA HUMEDAD POR EL MÉTODO ACELERADO (MÉTODO RÁPIDO)	34
4.3. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CRÍTICOS DE EFLORESCENCIA GRASA (ÍNDICE DE BLANCURA) Y HUMEDAD	41

4.4 DETERMINACIÓN DE K Y EL ORDEN DE REACCIÓN (n).....	43
4.5 OBTENCIÓN DE LAS GRÁFICAS DE ARRHENIUS PARA AMBOS PARÁMETROS DE CALIDAD.....	47
4.6 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE VIDA ÚTIL.....	48
V. CONCLUSIONES.....	55
VI. RECOMENDACIONES.....	56
VII. BIBLIOGRAFÍA.....	57
VIII. ANEXOS.....	69

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Composición del cacao y del chocolate (referido a 100g de producto)	4
Tabla 2: Composición proximal de chocolates oscuros de varias procedencias y diferentes porcentajes de cacao peruano	9
Tabla 3: Diagrama experimental del método acelerado de vida útil	29
Tabla 4: Ficha de evaluación sensorial de la prueba de preferencia con consumidores para determinar la eflorescencia grasa crítica	30
Tabla 5: Ficha de evaluación sensorial de la prueba de preferencia con consumidores para determinar el contenido de humedad crítica.....	31
Tabla 6: Composición proximal del chocolate A y B, gramos por 100 g de alimento.....	33
Tabla 7: Humedad promedio en 20 días de almacenamiento con el método acelerado para los chocolates A y B	40
Tabla 8: Valores de los parámetros críticos de calidad para los chocolates A y B	41
Tabla 9: Resultado de la prueba de preferencia con consumidores para la determinación del límite crítico de calidad para eflorescencia grasa de los chocolates A y B	42
Tabla 10: Resultado de la prueba de preferencia con consumidores para la determinación del límite crítico de calidad para eflorescencia grasa de los chocolates A y B	43
Tabla 11: Valores de k (días-1) y r ² de la relación entre el índice de blancura y el tiempo para los chocolates A y B, con orden de reacción cero y uno	44
Tabla 12: Valores de k y r ² de la relación entre la humedad (bs) y el tiempo para los chocolates A y B, con orden de reacción cero y uno.....	46
Tabla 13: Ecuación lineal entre los valores de k y 1/T° ($\ln k = A + B \cdot (1/T)$, donde B es igual a E_a/R) para los chocolates tipo A y B	49
Tabla 14: Valores de k (días-1) a diferentes temperaturas convencionales de almacenamiento	50

Tabla 15: Ecuaciones de vida útil para los chocolates oscuros con 70% de cacao peruano	51
Tabla 16: Tiempo de vida útil (días) para los chocolates A y B (Cusco y San Martín) a dos temperaturas normales de almacenamiento para el parámetro crítico de índice de blancura	51
Tabla 17: Tiempo de vida útil (días) para los chocolates A y B (Cusco y San Martín) a dos temperaturas normales de almacenamiento para el parámetro crítico de humedad	52

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: a) Permeabilidad de vapor de agua como una función del contenido de sólidos grasos (Ghosh, Ziegler y Anatheswaran, 2005, citado en Hondo, 2013) b) Contenido de sólidos grasos como una función de la temperatura (Aguilera, Michel y Mayor, 2004,.....	15
Figura 2: Pérdida de la calidad en el alimento como una función del tiempo, que muestra la diferencia entre una reacción de orden cero y otra de primer orden	21
Figura 3: Pérdida del factor de calidad en el alimento para una reacción de primer orden ploteada en un papel semilogarítmico	22
Figura 4: Diagrama del procedimiento experimental	28
Figura 5: Variación del índice de blancura en función del tiempo (días) para los tratamientos C1A, C2A, C3A, C1B, C2B, C3B	35
Figura 6: Variación del logaritmo natural del índice de blancura en función del tiempo (días) para los tratamientos C1A, C2A, C3A, C1B, C2B, C3B	36
Figura 7: Variación de la humedad (bs) en función del tiempo (días) para los tratamientos C1A, C2A, C3A, C1B, C2B, C3B	39
Figura 8: Gráfica de Arrhenius para el parámetro índice de blancura.....	47
Figura 9: Gráfica de Arrhenius para el parámetro humedad (bs).....	48

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1: DATOS DE COMPOSICIÓN PROXIMAL EN TRES REPETICIONES DE CHOCOLATES OSCUROS CON 70 POR CIENTO DE CACAO PERUANO	69
ANEXO 2: ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA COMPOSICIÓN PROXIMAL DE LOS CHOCOLATES A (CUSCO) Y B (SAN MARTÍN).....	70
ANEXO 3: NORMA TÉCNICA PERUANA PARA CHOCOLATE	73
ANEXO 4: VALORES DE ÍNDICE DE BLANCURA EN EL TIEMPO PARA EL CHOCOLATE A Y B EN SEIS REPETICIONES, PARA EL CICLO DE 17-27°C	75
ANEXO 5: VALORES DE ÍNDICE DE BLANCURA EN EL TIEMPO PARA EL CHOCOLATE A Y B EN SEIS REPETICIONES, PARA EL CICLO DE 20-30°C	76
ANEXO 6: VALORES DE ÍNDICE DE BLANCURA EN EL TIEMPO PARA EL CHOCOLATE A Y B EN SEIS REPETICIONES, PARA EL CICLO DE 23-33°C	77
ANEXO 7: VALORES DE HUMEDAD EN BASE SECA EN EL TIEMPO PARA EL CHOCOLATE A Y B EN SEIS REPETICIONES, PARA EL CICLO DE 17-27°C	78
ANEXO 8: VALORES DE HUMEDAD EN BASE SECA EN EL TIEMPO PARA EL CHOCOLATE A Y B EN SEIS REPETICIONES, PARA EL CICLO DE 20-30°C	79
ANEXO 9: VALORES DE HUMEDAD EN BASE SECA EN EL TIEMPO PARA EL CHOCOLATE A Y B EN SEIS REPETICIONES, PARA EL CICLO DE 23-33°C	80
ANEXO 10: PROCEDIMIENTO DE EVALUACIÓN SENSORIAL PARA LA DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD Y BLANCURA CRÍTICA DE LOS CHOCOLATES OSCUROS	81
ANEXO 11: EVALUACIÓN PRELIMINAR DE EFLORESCENCIA GRASA A 25°C PARA DETERMINAR EL ÍNDICE DE BLANCURA CRÍTICO EN CHOCOLATES OSCUROS.....	82

ANEXO 12: EVALUACIÓN PRELIMINAR DE GANANCIA DE HUMEDAD EN CONDICIONES EXTREMAS DE HUMEDAD RELATIVA (100 POR CIENTO HR) PARA LOS CHOCOLATES OSCUROS	83
ANEXO 13: SIMULACIÓN DE LA RELACIÓN ENTRE LA HUMEDAD Y EL TIEMPO (DÍAS) DE ACUERDO CON UNA REACCIÓN DE PRIMER ORDEN, CON CICLO DE TEMPERATURA DE 17-27°C.....	84
ANEXO 14: SIMULACIÓN DE LA RELACIÓN ENTRE LA HUMEDAD Y EL TIEMPO (DÍAS) DE ACUERDO CON UNA REACCIÓN DE PRIMER ORDEN, CON CICLO DE TEMPERATURA DE 20-30°C.....	85
ANEXO 15: SIMULACIÓN DE LA RELACIÓN ENTRE LA HUMEDAD Y EL TIEMPO (DÍAS) DE ACUERDO CON UNA REACCIÓN DE PRIMER ORDEN, CON CICLO DE TEMPERATURA DE 23-33°C.....	85
ANEXO 16: OBTENCIÓN DE LAS ECUACIONES DE ARRHENIUS EN LA EVALUACIÓN DEL TIEMPO DE VIDA POR LOS PARÁMETROS DE HUMEDAD E ÍNDICE DE BLANCURA EN CHOCOLATES OSCUROS	87
ANEXO 17: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LAS PRUEBAS ACELERADAS DE VIDA ÚTIL DE LOS CHOCOLATES OSCUROS CUSCO Y SAN MARTÍN	89

RESUMEN

En la presente investigación se estimó el tiempo de vida útil de dos tipos de chocolates oscuros sin empaque con 70 por ciento de cacao, tomando como factores de calidad: la eflorescencia grasa (índice de blancura) y la ganancia de humedad. El estudio se realizó en chocolates comerciales elaborados con dos diferentes variedades de cacao peruano, de las regiones de Cusco y San Martín. El tiempo de vida útil se determinó mediante un método acelerado, sometiendo los chocolates a tres ciclos diferentes de temperatura: 17-27°C, 20-30°C y 23-33°C por 20 días de almacenamiento. De los datos obtenidos se construyeron gráficas por cada ciclo donde se relacionan el incremento del índice de blancura y de la humedad con el tiempo de almacenamiento (días), las cuales se ajustaron a ecuaciones de línea recta donde la pendiente representa la constante de velocidad de reacción (K). El tiempo de vida útil se determinó por la extrapolación de K en la ecuación de Arrhenius correspondiente a cada descriptor de calidad, a una temperatura de 20 y 25°C (condiciones normales de almacenamiento). Los valores críticos de cada descriptor: eflorescencia grasa (índice de blancura) y ganancia de humedad, se determinaron mediante prueba de preferencia con consumidores. Se estimó que el tiempo de vida útil de los chocolates oscuros según la eflorescencia a 20°C fue: 132 días (Cusco) y 115 días (San Martín); mientras que para la humedad a 20°C fue: 55 días (Cusco) y 58 días (San Martín).

Palabras clave: vida útil, chocolate peruano, pruebas aceleradas, eflorescencia grasa.

ABSTRACT

In the present investigation, it was estimated the shelf life of two types of dark chocolate without packaging with 70 percent cocoa, taking as quality factors: fat bloom (whiteness index) and moisture gain. The study was conducted in commercial chocolates made with two different varieties of Peruvian cocoa, from the regions of Cusco and San Martín. The shelf life is determined by an accelerated method, assessing chocolates at three different temperature cycles: 17-27°C, 20-30°C and 23-33°C for 20 days of storage. From the selected data, they were constructed graphically for each cycle where the increase in the whiteness index and humidity is related to the storage time (days), which are adjusted to straight-line equations where the slope represents the velocity constant of reaction (k). The shelf life is determined by extrapolation of k in the Arrhenius equation corresponding to each quality descriptor, a temperature of 20 and 25°C (normal storage conditions). The critical values of each descriptor: fat bloom (whiteness index) and moisture gain, were determined by a preference sensory method. It was estimated that the shelf life of dark chocolates according to the fat bloom at 20°C was: 132 days (Cusco) and 115 days (San Martín); while for humidity at 20°C it was: 55 days (Cusco) and 58 days (San Martín).

Key words: shelf-life, Peruvian chocolate, accelerated tests, fat bloom.

I. INTRODUCCIÓN

El chocolate es un alimento muy difundido en todo el mundo y además se considera un alimento estimulante y se define como el producto obtenido por la mezcla íntima y homogénea de cantidades variables de cacao en polvo o pasta de cacao y azúcar finamente pulverizada, con o sin adición de manteca de cacao, con un contenido del 35 por ciento de componentes del cacao, como mínimo (Torres, 2012).

La eflorescencia de la grasa es un problema significativo para la industria de la confitería y se manifiesta como una neblina grisácea en la superficie del chocolate. Los defectos de calidad adicionales asociados con la migración de grasa en chocolates rellenos, por ejemplo, son ablandamiento de cáscara, endurecimiento del relleno y deterioro sensorial. En su estudio, Jardim, Orse, Efraim y Moura (2011) mencionan que la ocurrencia de la reacción depende de las condiciones de humedad y temperatura, así como también de los cambios a estas condiciones, durante el almacenamiento del chocolate. Los datos de la cinética (constante y orden de la reacción, energía de activación (E_a) y el factor (Q_{10})) dan información acerca de la pérdida de calidad.

En el Perú, la industria cacaotera y chocolatera tiene gran potencial debido a las diversas zonas productoras que existen, siendo la zona selva y costa norte las principales. El chocolate producido tiene características artesanales debido a que no contiene insumos químicos artificiales, lo cual hace que su tratamiento y conservación se convierta en el principal interés de las industrias productoras para el logro de una mayor vida útil, siendo este el objeto de esta investigación, según precisa el Ministerio de Agricultura y Riego (MINAGRI, 2016).

De este modo, el problema de esta investigación se centró en que no se han realizado estudios para determinar el tiempo de vida útil del chocolate oscuro artesanal debido al cambio de color que sufre con la eflorescencia grasa, dado que es un producto muy sensible a este tipo de cambios y, además, siendo esta característica de suma importancia para la industria de confitería.

Por lo cual, en esta investigación se determinó el tiempo de vida útil de los chocolates oscuros sin empaque con 70 por ciento de cacao peruano usando la metodología de temperaturas cíclicas, denominado método rápido. Se aplicará ciclos de temperaturas de 17-27, 20-30 y 23-33°C. El modelo de Arrhenius será usado para determinar las ecuaciones que conlleven al tiempo de vida útil a una temperatura de almacenamiento de 20 y 25°C.

II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1 DEFINICIÓN DE CHOCOLATE

Dentro de la historia del chocolate, existen antecedentes que el chocolate fabricado por Joseph Fry era inicialmente un bloque de chocolate negro y recién en 1876 Daniel Peter en Suiza fabricó el primer chocolate con leche. Por otro lado, el chocolate no puede tener un contenido elevado de humedad, ya que el agua reacciona con el azúcar y puede convertir al chocolate fundido en una pasta, quitándole la capacidad de fluir suavemente como un líquido. Un contenido en humedad tan bajo como de un dos por ciento puede dar un producto con una vida útil reducida, así como de una textura inferior (Beckett, 2000). En la tabla 1 se muestra la composición de diversos derivados del cacao en chocolate.

El chocolate oscuro (comúnmente llamado chocolate) es el producto preparado a partir de cacao en grano, de cacao en pasta, de cacao en polvo o de cacao magro en polvo y de sacarosa, con adición de manteca de cacao o sin ella. Contiene al menos un 35 por ciento de materia seca total de cacao, un 14 por ciento de cacao desgrasado y un 18 por ciento de manteca de cacao (Becket, 2000).

2.1.1 CACAO

Para ser llamado “chocolate”, un producto debe contener cacao. El cacao o árbol de cacao (*Theobroma cacao* L.) se originó en el Sur y Centro América, pero actualmente también se puede desarrollar favorablemente en ambientes entre 20° norte y 20° sur (Beckett, 2008).

La composición química de los granos de cacao depende de varios factores entre los que se pueden citar: tipo de cacao, origen geográfico, grado de madurez, calidad de la fermentación y el secado. Hay cuatro tipos de cacao. El Criollo tiene granos con cotiledones blancos y un aroma suave. Las plantas son, sin embargo, relativamente de bajo rendimiento. La mayoría de cacao es Forastero, el cual es más vigoroso y frecuentemente cultivado en pequeñas

plantaciones (un terreno cultivado familiar que es más pequeño que una granja) en el Oeste de África. La tercera forma, Trinitario, es usualmente pensado que sea un híbrido de los otros dos tipos. El cuarto tipo es Nacional, el cual es cultivado solo en Ecuador, probablemente se origina del área amazónica de Ecuador y produce granos con un aroma completo de cacao con aromas florales y de especias adicionales (Beckett, 2008).

Tabla 1: Composición del cacao y del chocolate (referido a 100g de producto)

	Cacao en grano (A)	Chocolate oscuro (B)
Energía (kCal)	-	449,00 - 534,00
Proteína cruda	14,64 ± 0,27	4,20 - 7,80
Azúcares	-	50,10 - 60,00
Carbohidratos totales	38,52 ± 0,34	-
Fibra cruda (g)	5,79 ± 0,04	5,90 - 9,00
Grasa cruda (g)	43,59 ± 0,12	29,00 - 30,60

FUENTE: (A) Reportado en base seca por Chire (2019), (B) Rafecas y Codony (2000), citado por Gil (2010)

Mejía, Ruiz, Portales y Rojas (2017) en su estudio sobre el perfil de calidad del chocolate oscuro peruano reportó valores de contenido de grasa, presenta el análisis proximal de diferentes muestras de chocolate oscuro con cacao peruano, tal como se muestra en la tabla 2.

La correcta fermentación es esencial para producir un buen aroma en el chocolate final. Es un proceso en el cual el grano es destruido, por lo que este no puede ser desechado por la germinación. Adicionalmente, ciertos químicos son formados, los cuales en calor brindan el sabor del cacao, mientras que estos químicos en sí mismos saben completamente diferente o, incluso, pueden no saber a nada en lo absoluto. Estos son conocidos como precursores de aroma así ellos conducen al aroma, pero no lo son ellos mismos. Los granos no fermentados pueden ser prensados para producir manteca de cacao, pero la materia sólida remanente de cacao normalmente no es usada para elaborar chocolate (Beckett, 2008).

Seguido a la fermentación, los granos deben ser secados antes de que puedan ser transportados a las fábricas que elaboran chocolate (Beckett, 2008).

2.1.2 GRASA (MANTECA DE CACAO)

La manteca de cacao es la grasa obtenida del cacao en grano (CODEX, 2001) y es el ingrediente de mayor influencia en el costo del chocolate. Constituye aproximadamente una tercera parte en el contenido del producto terminado y es la responsable de sus características tan apreciadas, como la dureza, la rápida y completa fusión en la boca, el brillo y la vida útil (Codini, Díaz, Ghirardi y Villavicencio, 2004).

Todas las grasas son mezclas de triglicéridos; es decir, tienen tres ácidos grasos unidos a un esqueleto de glicerol. En la manteca de cacao hay tres ácidos grasos principales, que suponen cerca de un 95 por ciento de los ácidos grasos presentes. Casi 35 por ciento es ácido oleico (C18:1), sobre un 34 por ciento es ácido esteárico (C18:0), y aproximadamente un 26 por ciento es ácido palmítico (C16:0). Es, de hecho, debido a que es una grasa relativamente simple, ya que tiene muy pocos componentes, por lo que funde rápidamente en un pequeño rango de temperatura, es decir entre la temperatura ambiente y la de la boca (Beckett, 2000).

2.1.3 AZÚCAR

La sucrosa (también conocida como sacarosa) es producida de remolacha de azúcar y caña de azúcar. Ambos brindan la misma materia disacárida cristalina natural. Es llamada un disacárido porque está compuesta de dos azúcares simples (monosacáridos) enlazados químicamente. Estos azúcares, llamados glucosa y fructosa, están presentes en igual proporción y pueden ser separados por tratamiento ácido o usando una enzima llamada invertasa (Beckett, 2008).

El azúcar amorfo es importante en la elaboración de chocolate, así esto puede causar ambos el aroma y las propiedades de flujo del chocolate líquido. Su superficie es muy reactiva y puede absorber fácilmente algunos aromas que son cercanos. Además, es formado de sucrosa cristalina a altas temperaturas (Beckett, 2008).

Si no hay otra materia alrededor, el azúcar puede desprender una nota metálica. De otra manera, si es molido junto con cacao, algunos de los aromas volátiles del cacao son absorbidos por el azúcar amorfo, más que escapar hacia la atmósfera como lo harían en otras condiciones.

Esto producirá luego un aroma a chocolate más intenso. Se debe tomar cuidado cuando muelen azúcar, especialmente por sí mismo, debido al alto riesgo de una explosión (Beckett, 2008).

2.2 CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS Y FÍSICAS DEL CHOCOLATE

2.2.1 CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS

a. HUMEDAD

Los métodos de secado son los más comunes para valorar el contenido de humedad en los alimentos; se calcula el porcentaje en agua por la pérdida en peso debida a su eliminación por calentamiento bajo condiciones normalizadas (Kirk, Sawyer y Egan, 1996). El método estandarizado para chocolates por la Association of Official Analytical Chemist (AOAC 931.04, 2016) se fundamenta en el principio antes mencionado.

b. PROTEÍNA CRUDA

Se determina mucho más frecuentemente la proteína total que las proteínas o aminoácidos individuales. En general, el procedimiento de referencia Kjeldahl determina la materia nitrogenada total, que incluye tanto las no proteínas como las proteínas verdaderas (Aurand, Woods y Wells, 1987). La AOAC 970.22 (2016) estandariza este método para la determinación del contenido de proteínas en chocolate.

c. GRASA CRUDA

El contenido total de lípidos se determina comúnmente por métodos de extracción con disolventes orgánicos como el método de Soxhlet (Nielsen, 2003). Este último considerado

por AOAC 963.15 (2016) para la determinación de grasa total en chocolates, donde la cantidad de grasa en un chocolate es relativo a su formulación.

d. CARBOHIDRATOS TOTALES

Álvarez, Pérez y Lares (2007) por diferencia porcentual respecto al resto de componentes.

e. CENIZAS

En este método de cuantificación de cenizas totales toda la materia orgánica se oxida en ausencia de flama a una temperatura de 600°C; el material inorgánico que no se volatiliza a esta temperatura se conoce como ceniza (Nollet, 1996). El método mencionado anteriormente es el sugerido por AOAC 972.15 (2016) para chocolates.

f. FIBRA CRUDA

Los métodos del American Oil Chemist's Society AOCS Ba 6-84 (2009) se fundamentan en aislar la fracción del interés con la precipitación selectiva y después determinar su peso. Una muestra gelatinizada de alimento seco, desengrasado se digiere enzimáticamente con alfa-amilasa, amiloglucosidasa y proteasa para hidrolizar al almidón y la proteína (Prosky *et al.*, 1985).

2.2.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS: COLOR

Lawless y Heymann (1999) mencionan que el color es la percepción que resulta de la detección de la luz después de su interacción con un objeto. El color percibido de un objeto es afectado por tres factores: la composición física y química del objeto, la composición espectral de la fuente de luz que ilumina el objeto y la sensibilidad espectral del ojo.

Asimismo, el color de los alimentos influye de manera importante en la aceptación de estos. Su calidad depende del grado de estabilidad de los pigmentos presentes y de los posibles cambios químicos que pueden desarrollarse (DeMan, 1999).

Según Pastor, Santamaría, Chiralt y Aguilera (2007), el porcentaje de cacao afecta a los cambios de color durante el almacenamiento, mientras mayor es el porcentaje de cacao, más estable es el color. Entre los factores que contribuyen al aspecto del chocolate (color, forma, tamaño, brillo, etc.) el color es el que más influye en la aceptación de los consumidores. Se analiza (L^* , C^* y h^*) a través del tiempo de almacenamiento (Pastor *et al.*, 2007).

Luminosidad: L^* , $L^*=0$ para negro y $L^*=100$ para blanco

Valores de Saturación: $C^* = (a^{*2}+b^{*2})^{1/2}$, Ángulo de matriz: $h = \arctan (b^*/a^*)$

Donde a^* es una medida de la intensidad de color rojo (y $-a^*$ de color verde), y b^* de la intensidad de color amarillo (y $-b^*$ de color azul), obtenidas del colorímetro, que también mide L^* . Además, muestras con $a^*=b^*=0$ resultan acromáticas (Pastor *et al.*, 2007).

2.3 FACTORES QUE AFECTAN EL DETERIORO DEL CHOCOLATE OSCURO

Dentro de los factores externos que afectan la calidad del chocolate (Man y Jones, 1994, citado por Chica y Osorio, 2003) mencionan los siguientes:

2.3.1 TEMPERATURA

La temperatura, cuando es alta y en condiciones fluctuantes pueden causar pérdidas en el atemperado como: eflorescencia grasa y enranciamiento acelerado. Sin embargo, las bajas temperaturas conservan el sabor y las propiedades de textura del chocolate (Man y Jones, 1994, citado por Chica y Osorio, 2003). Ali, Selamat, Che Man y Suria (2001) mencionan que la migración de la grasa puede ocurrir en un rango de temperatura de 17-23°C, pudiendo acelerarse cuando esta se incrementa. Por lo que Wootton, Weeden y Munk (1970) indican que el almacenamiento de bizcochuelos rellenos de chocolate en condiciones moderadas de calor (27-32°C) resulta en el deterioro de los productos.

Asimismo, Pastor *et al.* (2007) mencionan que a altas temperaturas de almacenamiento es cuando el chocolate se torna con un color amarillento, debido a una capa blanquecina que se forma en la superficie debido a la recristalización de la manteca de cacao.

Tabla 2: Composición proximal de chocolates oscuros de varias procedencias y diferentes porcentajes de cacao peruano

Tipo de chocolate	Grasa cruda (%)	Cenizas (%)	Proteína cruda (%)	Fibra cruda (%)	Energía (%)
San Martín 70% (A)	38,90 ± 0,40	1,70 ± 0,00	7,90 ± 0,20	2,90 ± 0,10	576,10
Cusco 60% (A)	38,60 ± 0,20	1,50 ± 0,00	7,10 ± 0,30	8,40 ± 0,20	553,40
Piura 70% (A)	40,00 ± 0,20	2,10 ± 0,00	7,90 ± 0,10	11,10 ± 0,10	546,80
Amazonas 70% (A)	41,40 ± 0,30	1,90 ± 0,10	8,20 ± 0,10	3,00 ± 0,10	587,00

FUENTE: (A) Mejía *et al.* (2017)

2.3.2 HUMEDAD RELATIVA

En condiciones de humedad relativa (HR) alta, puede causar la eflorescencia del azúcar similar a la eflorescencia de la grasa, pero mucho más áspero. Esto se debe a que el azúcar soluble en el chocolate se deposita en forma de grandes gránulos, por la captación de humedad del medio (Man y Jones, 1994, citado por Chica y Osorio, 2003).

2.3.3 PÉRDIDA DE OLOR Y SABOR

Esto se da por factores externos que penetran en el empaque. Puede darse por el almacenamiento del chocolate cerca de sustancias que contienen olores fuertes. También por una transferencia de tintes del empaque hacia el producto (Man y Jones, 1994, citado por Chica y Osorio, 2003).

2.3.4 LUZ

La exposición del chocolate a una fuente de luz inducida causa rancidez. Sin embargo, un buen empaque protege al producto incrementando su tiempo de vida útil (Man y Jones, 1994, citado por Chica y Osorio, 2003).

2.4 PRINCIPALES TIPOS DE DETERIORO EN CHOCOLATES

2.4.1 MECANISMO DE EFLORESCENCIA GRASA

La eflorescencia de grasa o “fat bloom” se presenta como una capa blanca en la superficie de los productos que contienen una base grasa, como chocolate, con o sin leche. En el caso del chocolate, se ve más claramente en el chocolate sin leche que en el chocolate con leche. Cuando se toca ligeramente con las puntas de los dedos, tiene una apariencia grasienta y se elimina fácilmente. Bajo el microscopio pueden observarse cristales grasos minúsculos. Esta capa blanca es perjudicial para la apariencia del chocolate y puede ser un defecto caro que conlleve grandes pérdidas para los productores de chocolate, según menciona la Oficina Española de Patentes y Marcas (OEPM, 2001).

Se piensa que la eflorescencia es causada por un mal tratamiento al chocolate, los métodos incorrectos de enfriamiento, incluyendo la cobertura de centros fríos, la presencia de grasa suave en los centros de unidades cubiertas con chocolates, condiciones de almacenamiento incorrectas y la añadidura al chocolate de grasas incompatibles con la manteca de cacao (OEPM, 2001).

La eflorescencia de la grasa es un proceso en el que la grasa se recrystaliza y causa que la superficie de un chocolate se vuelva apagada y aparentemente cubierta por una película gris. Este fenómeno no solo es superficial, sino que permanece en todo el seno del chocolate (Rosenthal, 2001). La manteca de cacao posee seis diferentes formas cristalinas: I, II, III, IV, V y VI, las formas inestables son: I al IV y las formas V y VI son las más estables son más densas, de modo que el chocolate se contraerá. Aun así, es importante resaltar que a temperatura ambiente la manteca de cacao puede presentarse en estado líquido y, además, puede liberar energía si pasa a un estado energético más bajo (Beckett, 2002).

Según Seguire (1991) citado por Lonchamp y Hartel (2004), define 'buen atemperado' al final del atemperado. Por otro lado, la forma V es la forma cristalina correcta que deben tener los pequeños cristales que contiene el chocolate. En este caso el chocolate cristaliza rápidamente y alcanza una contracción máxima; de este modo el producto final logra un alto brillo con buena resistencia a la eflorescencia y a la migración de grasa (en el caso de chocolates rellenos).

Dahlenborg (2014) describe cuatro mecanismos para explicar el fenómeno de eflorescencia grasa de una fase líquida en una fase sólida, difusión molecular según la ley de Fick, flujo capilar, flujo convectivo por presiones y migración del aceite relacionado a microestructuras.

a. DIFUSIÓN MOLECULAR

El transporte de aceite en los sistemas alimentarios se caracteriza normalmente como un proceso de difusión descrito por las leyes de Fick, un proceso de transferencia de masa que se verifica cuando un componente de una mezcla migra en una fase o de una fase a otra por acción de una llamada "fuerza impulsora". La ley de Fick explica la difusión de masa, en donde las moléculas tienden a desplazarse desde una zona de alta concentración a otra de baja concentración (Geankoplis, 2009).

b. FLUJO CAPILAR

La migración de la grasa se puede dar por el movimiento de la grasa líquida a través canales entre partículas y poros conectados bajo flujo capilar. En un medio poroso, el flujo se da a través del poro por una gradiente de presión de interfaces, entre fase líquida y sólida del chocolate (Dahlenborg, 2014).

Según cálculos realizados por flujo capilar es un proceso muy rápido, donde sólo unos pocos segundos son suficientes para que la manteca de cacao en fase líquida pueda llegar a la altura máxima dentro de los capilares. Este mecanismo fue comparado determinando el flujo capilar experimentalmente en días y tomando como un en cuenta la tortuosidad en el proceso, lo que retrasaría el flujo capilar, donde el tiempo previsto eran todavía demasiado corto en comparación con otros obtenidos experimentalmente (Dahlenborg 2014).

En la investigación realizada por Daza (2018), donde se evaluó la influencia de la temperatura y la humedad relativa sobre la efluencia grasa, el autor también explica el comportamiento de la cinética de efluencia grasa en chocolates oscuros con 70 por ciento de cacao, a través del fenómeno de flujo capilar.

c. FLUJO CONVECTIVO POR PRESIONES

Cuando se somete la manteca de cacao a temperaturas más altas se evidencia un aumento de la fase líquida, por ejemplo, la cantidad de fase líquida en una manteca de cacao procedente de África Occidental es de aproximadamente 15 por ciento a 20°C en comparación con 40 por ciento a 30°C. Puesto que la densidad de la manteca de cacao en fase líquida es menor que para manteca de cacao sólida esto significa que una fracción líquida ocupa un mayor volumen que una fracción sólida (Dahlenborg 2014).

Es decir, cuando una parte de la manteca de cacao en un producto de chocolate se disuelve debido a los efectos eutécticos, o se funde debido a un aumento de la temperatura, hay un aumento en el volumen. Esto obliga al líquido a fluir a través de la red de canales, poros y grietas hacia la superficie. Se ha sugerido que la diferencia de densidad es la clave fuerza

motriz de la migración de grasa y por lo tanto del desarrollo de la eflorescencia grasa (Dahlenborg, 2014).

d. MIGRACIÓN RELACIONADA A MICROESTRUCTURAS

Las investigaciones sobre microestructuras superficiales en chocolates han demostrado la presencia de imperfecciones en forma de poros y protuberancias. Dahlenborg (2014) menciona que estas imperfecciones podrían estar relacionadas con el desarrollo de la eflorescencia grasa, principalmente por canales conectados que llevan la manteca de cacao a través del cuerpo del chocolate (Dahlenborg, 2014).

2.4.2 EFLORESCENCIA DE AZÚCAR

La eflorescencia de azúcar o “Sugar Bloom” es otro defecto que afecta a la apariencia de chocolate. Aunque superficialmente parece similar a la eflorescencia grasa o “Fat Bloom”, la eflorescencia de azúcar se manifiesta como una capa de cristales de azúcar en la superficie y es causada por exposición de la superficie de chocolate a aire de alta humedad y/o por el uso de azúcar refinada que tiene un alto contenido de humedad (Robertson, 2013).

La rancidez oxidativa y lipolítica son defectos de sabor, el primero procede de la oxidación de grasas no saturadas y el segundo, de la hidrólisis enzimática de los triglicéridos de cadena corta y media. La manteca de cacao tiene componentes (los tocoferoles) que actúan como antioxidantes por lo que confieren una protección natural contra la oxidación del alimento durante el almacenamiento (Robertson, 2013).

2.4.3. MIGRACIÓN DE LA HUMEDAD

El contenido de humedad y la actividad de agua pueden influenciar en los parámetros cinéticos (E_a , K_o), las concentraciones de los reactantes y en algunos casos el orden de reacción aparente (Giraldo, 1999). La sorción de agua dentro de la fase dispersa del chocolate tiene un gran impacto en su difusión. Asimismo, la velocidad con la que se alcanza el equilibrio de sorción determinará el tipo de mecanismo de difusión que está involucrado en este proceso (Hondo, 2013).

Asimismo, Hondo (2013) menciona que existen varios factores que afectan la migración de humedad en chocolates, tales como el contenido de sólidos grasos y la temperatura, este comportamiento se muestra en la figura 1.

a. Contenido de grasa sólida y estructura cristalina

Se espera que las formas cristalinas, empacadas y cerradas tengan una tasa de permeabilidad más baja, es decir, la forma polimorfa α tendrá una permeabilidad mayor que β , que a su vez tendrá una permeabilidad mayor que la forma β' (Hondo, 2013). Sin embargo, en su estudio, Kester y Fennema (1989) encontraron que la forma α tenía la permeabilidad a humedad más baja de todas las formas polimorfas. Esto posiblemente se puede atribuir a la mayor porosidad de los polimorfos de mayor fusión (β y β'), promoviendo así la migración del agua a través del aumento capilar. Svanberg (2012), Nestius-Svensson (2011) y Galler (2011) mostraron cómo la migración de humedad depende del proceso de precristalización del chocolate; ya que el chocolate sin templar, con contenido de sólidos grasos reducido, muestra menor resistencia a la migración de humedad en comparación con muestras precristalizadas.

b. Temperatura

Hondo (2013) señala en su artículo que “debido a que la difusión es causada por el movimiento aleatorio de partículas, se espera que la velocidad de difusión sea dependiente de la temperatura con una relación equivalente a la ecuación de Arrhenius”. Asimismo, en el rango de 20-26°C se presentan principalmente cambios estructurales, causados en su mayoría por la reducción del contenido de sólidos grasos.

2.5 DETERMINACIÓN DE LOS DESCRIPTORES CRÍTICOS

La vida útil es un período en el cual, bajo circunstancias definidas, se produce una tolerable disminución de la calidad del producto. La calidad engloba muchos aspectos del alimento, como sus características físicas, químicas, microbiológicas, sensoriales, nutricionales y referentes a inocuidad. En el instante en que alguno de estos parámetros se considera como inaceptable el producto ha llegado al fin de su vida útil (Singh, 2000, citado en Restrepo y Montoya, 2010).

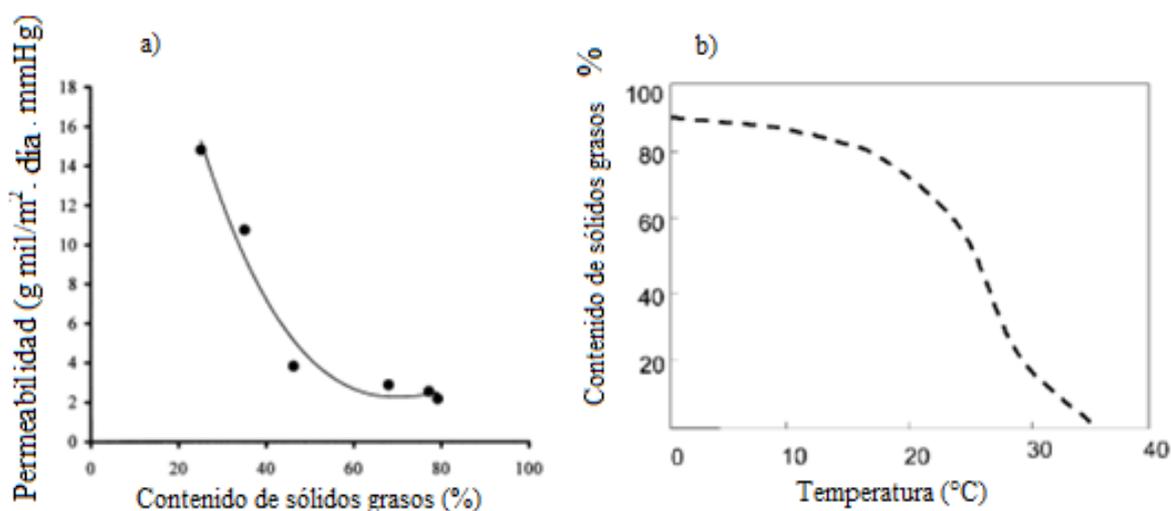


Figura 1: a) Permeabilidad de vapor de agua como una función del contenido de sólidos grasos (Ghosh, Ziegler y Anatheswaran, 2005, citado en Hondo, 2013) b) Contenido de sólidos grasos como una función de la temperatura (Aguilera, Michel y Mayor, 2004)

De acuerdo con lo expuesto por Curia *et al.* (2005), un descriptor crítico es aquella característica que limita la vida útil del producto, ya sea porque disminuye durante la vida comercial (contenido en vitaminas, funcionalidad de un aditivo, carácter crujiente, olor típico, etc.) o por aumento de este (pardeamiento, carga microbiana, olor o sabor extraño, sabor rancio, etc.).

En este sentido, para predecir la vida útil de un producto es necesario en primer lugar identificar y/o seleccionar la variable cuyo cambio es el que primero identifica el consumidor meta como una baja en la calidad del producto (Brody, 2003, citado en Restrepo y Montoya, 2010), por ejemplo, en algunos casos esta variable puede ser la rancidez, cambios en el color, sabor o textura, pérdida de vitamina C o inclusive la aparición de poblaciones inaceptables de microorganismos. Si no existe mucha información previa sobre el comportamiento del producto a lo largo del almacenamiento, hay que plantear un conjunto de análisis que pueden incluir análisis fisicoquímicos, microbiológicos y sensoriales como: análisis descriptivos con panel de evaluadores entrenados y aceptabilidad del producto con consumidores (Curia y Fiszman, 2005).

2.5.1 MÉTODOS DE EVALUACIÓN SENSORIAL

En algunos casos se podría dificultar determinar el valor del descriptor crítico en el cual ya deja de ser aceptable para el consumidor (es decir, donde acaba su período de vida útil). De este modo, puede usarse algunas técnicas de evaluación sensorial donde sea el consumidor quien determine cuál es el punto final de la vida útil de un alimento.

El análisis sensorial es una ciencia multidisciplinaria en la que participan panelistas humanos que utilizan los sentidos de la vista, olfato, gusto, tacto y oído para medir las características sensoriales y la aceptabilidad de diversos productos y materiales. No existe ningún otro instrumento que pueda reemplazar la respuesta humana; por lo tanto, la evaluación sensorial resulta un factor de importancia en cualquier estudio sobre alimentos (Elías, Jeffery, Watts y Ylimaki, 1992).

Ureña, D'Arrigo y Girón (1999) mencionan que la estabilidad de un producto, desde su producción hasta su consumo, es esencial para satisfacer la expectativa del consumidor, ya que de las transformaciones que se den durante este período dependerá su mayor o menor aceptación y preferencia. Para conocer dicha evolución se realizan las denominadas pruebas de vida en anaquel y, por lo general, en lo que atañe a las evaluaciones sensoriales aplicadas a estas pruebas, éstas se realizan aplicando análisis descriptivos en base a la comparación con un producto estándar, siendo sus resultados muchas veces correlacionados con los valores obtenidos por métodos físicos o químicos.

A su vez, Lawless y Heymann (2010) explican que la evaluación sensorial comprende un conjunto de técnicas que sirven para la medición precisa de las respuestas humanas a los alimentos y minimiza los aquellos efectos que pueden sesgar la identidad de la marca y otras influencias de la información sobre la percepción del consumidor.

Las pruebas afectivas se realizan con personas no seleccionadas ni entrenadas, las que constituyen los denominados jueces afectivos. Los mismos en la mayoría de los casos se escogen atendiendo a que sean consumidores reales o potenciales del producto que se evalúa, pudiendo tener en cuenta situaciones económicas, demográficas, entre otros aspectos. Las pruebas afectivas se emplean en condiciones similares a las que normalmente se utilizan al consumir el producto, de ahí que puedan llevarse a cabo en supermercados, escuelas, plazas,

etc. Los resultados que de las mismas se obtienen siempre permitirán conocer la aceptación, rechazo, preferencia o nivel de agrado de uno o varios productos por lo que es importante que las personas entiendan la necesidad de emitir respuestas lo más reales posibles (Espinoza, 2007).

La prueba de preferencia se realiza con consumidores y es utilizada para comparar entre dos o más productos y elegir uno sobre el resto. Asimismo, de acuerdo con Elías *et al.* (1992) las pruebas de preferencia permiten a los consumidores seleccionar entre varias muestras, indicando si prefieren una muestra sobre otra o si no tienen preferencia. Para obtener resultados válidos tienen que participar entre 50 a 100 consumidores (Kemp, Hollowood y Hort, 2009). Los participantes no están entrenados y se les pregunta su opinión subjetiva (Cordero, 2017).

2.5.2. CONSIDERACIONES EN EL ANÁLISIS SENSORIAL

Debido a que el costo asociado con una evaluación sensorial incrementa con el número de jueces participantes, es importante determinar el número óptimo de evaluadores necesario para las pruebas sensoriales (sobre todo si se necesitan jueces entrenados) (Heymann, Machado, Torri y Robinson, 2012, citado por Silva, Minim, Silva y Minim, 2014).

Los panelistas para ambos tipos de paneles (entrenados y no entrenados) pueden ser, por lo general, sacados del personal de la institución u organización donde se están llevando a cabo la investigación. La mayoría de las personas dentro de una organización son potenciales panelistas. Ellos normalmente estarán interesados en participar si sienten que su contribución es importante (Watts *et al.*, 1989).

Cuando los consumidores comen o beben productos alimenticios cada día de su vida, no analizan sino los disfrutan de una forma holística y unitaria (Prescott, 1999, citado por Kim, Yoon y Lee, 2015). También ha sido reportado que el proceso natural de percepción de los consumidores por los alimentos es generalmente afectivo más que analítico. Sin embargo, mientras se realizan las pruebas al consumidor, es deseable minimizar el número de pruebas con el fin de reducir la fatiga y adaptaciones sensoriales que podrían ser inducidas por las pruebas sensoriales complejas y susceptibles (Kim *et al.*, 2015).

2.6 TIEMPO DE VIDA EN ANAQUEL

Existen diversas definiciones sobre el tiempo de vida en anaquel de un producto, siendo igualmente aceptadas. El Institute of Food Technologists (IFT) de los EE.UU, define la vida en anaquel de un producto como: “El periodo entre la manufactura y venta al por menor de un producto alimenticio, durante el cual el producto tiene una calidad satisfactoria” (Dethmers, 1979, citado por Basilio, 2015).

Asimismo, se considera como vida en anaquel al periodo durante el cual el producto permanece seguro, conserva las características sensoriales, químicas, físicas y microbiológicas deseadas, y presenta una etiqueta con información acerca del aporte nutricional del producto (IFST, 1993, citados por Kilcast y Subramanian, 2000). Por otro lado, Hough y Fizman (2005) plantean que “la vida útil de un alimento representa aquel período de tiempo durante el cual el alimento se conserva apto para el consumo desde el punto de vista sanitario, manteniendo las características sensoriales, funcionales y nutricionales por encima de los límites de calidad previamente establecidos como aceptables”.

Labuza (2000), citado en Rivera (2016), menciona que la vida en anaquel de un producto depende principalmente de cuatro factores: formulación, procesamiento, empaque y condiciones de almacenamiento. La formulación involucra la selección de materia prima más apropiada e ingredientes, cuya función permita incrementar la aceptación y lograr la seguridad e integridad del producto. Por otro lado, el procesamiento somete dichos insumos a condiciones que son inhibitorias para las reacciones de deterioro y promueven cambios físicos-químicos favorables que dan al alimento su forma y características finales. Una vez que el alimento abandona la etapa de procesamiento, sigue manteniendo sus características y el periodo en que el alimento retiene dichos atributos están en función al microambiente del empaque.

2.6.1. CINÉTICA DE DETERIORO EN LOS ALIMENTOS Y VELOCIDAD DE REACCIÓN

La cinética de deterioro en los alimentos está relacionada estrechamente con la química, por lo que Singh (1996) indica que “la cinética química involucra el estudio de la velocidad y

mecanismos por el cual una especie química se convierte en otra”. Asimismo, la velocidad de una reacción química es determinada por la masa de un producto producida o el reactante consumido por unidad de tiempo. En general, las velocidades de reacción pueden ser determinadas conociendo la concentración de los reactantes o los productos de las reacciones. El mecanismo de una reacción, por otro lado, es más difícil de determinar dado que involucra un resultado global que se da a través de una secuencia de pasos. Solo en los sistemas simples se puede determinar el mecanismo de sus reacciones (Singh, 1996).

La velocidad de reacción, es decir, la velocidad de aparición o desaparición de alguna sustancia necesita ser adaptada a cada sistema. Además de tratarse de medios donde la densidad es casi constante, puede admitirse que la velocidad de reacción representa, de alguna manera, el cambio de concentración de un reactivo en función del tiempo (Johnson, Braddock y Chen, 1995).

De este modo, Taoukis *et al.* (2000), citados en Pacheco (2016) señalan que basados en este análisis y sin subestimar la complejidad fundamental de los sistemas alimenticios, el cambio en el alimento puede representarse por la pérdida de uno o más factores de calidad (por ejemplo, un nutriente de un sabor característico) o por la formación de un producto desagradable (por ejemplo, un sabor desagradable o decoloración).

Por otro lado, Labuza (1984) indica que la mayor parte de datos que se muestran en la literatura sobre los cambios en la calidad de los alimentos (basados en alguna reacción química, crecimiento microbiano o valor sensorial) sigue un modelo de reacción de orden cero ($n=0$) o primer orden ($n=1$).

a. ORDEN DE REACCIÓN CERO ($n=0$)

Se ha encontrado que en los alimentos con alto contenido de grasa o lípidos predominan las reacciones de oxidación, las cuales siguen un comportamiento de orden cero ((Labuza, 1984; Labuza, 1985; Pozo, 1992; Casp, 1999, citados en García y Molina, 2008).

Según Labuza (1984) y García y Molina (2008), El modelo para la reacción de orden cero se presenta en la ecuación (1).

$$-\frac{dX}{dt} = k \quad (1)$$

Integrando esta ecuación y reacomodando, se tiene la ecuación de una línea recta con pendiente k (ecuación (2)); siendo k la constante específica de reacción y cuyo valor depende de la temperatura.

$$X_f = X_0 - kt_u \quad (2)$$

Siendo:

X_f = Valor final o crítico del descriptor de calidad

X_0 = Valor inicial del descriptor de calidad (intercepto con el eje Y)

t_u = Tiempo de vida del producto

b. Orden de reacción uno (n=1)

Debido a que la vida en anaquel de algunos alimentos no sigue una velocidad constante de degradación, el valor de “n” puede variar para muchas reacciones desde cero hasta cualquier valor fraccional o sobre dos. Muchos alimentos que no se deterioran por orden cero siguen un modelo donde $n=1$, que resulta en un decrecimiento exponencial en la velocidad de pérdida como calidad decreciente (Labuza y Riboh, 1982, citado por Pacheco, 2016).

Según Labuza (1984) y Pacheco (2016), El modelo para la reacción de orden uno se presenta en la ecuación (3).

$$-\frac{dX}{dt} = kX \quad (3)$$

Integrando la ecuación tenemos:

$$\ln X = \ln X_0 - Kt \quad (4)$$

Labuza (1984), describe el comportamiento de las reacciones de orden cero y uno en una gráfica X versus Y , donde Y representa a la característica de calidad y X , el tiempo. En la Figura 2 se puede ver como los datos de orden cero encajan mejor en una línea recta. Sin embargo, los datos de primer orden presentan dificultad para extrapolarse de esta forma, por lo que es más conveniente representarlos como los logaritmos naturales de cada uno (Figura 3).

2.6.2. ECUACIÓN DE ARRHENIUS

En este sentido, la influencia de la temperatura en la velocidad de reacción ha sido derivada empíricamente, así como también a partir de mecanismos termodinámicos, estadísticos y otros medios. Por lo que, el logaritmo de la constante de velocidad es proporcional a la inversa de la temperatura absoluta (Labuza y Riboh, 1982).

$$k=k_0.e^{-Ea/RT} \quad (5)$$

Donde:

K = Constante de velocidad de reacción a la temperatura T (sus unidades dependen del orden de reacción).

K_0 = Constante pre-exponencial (mismas unidades que k).

Ea = Energía de activación (kJ/mol).

R = Constante de los gases ideales (8,314 J/molK).

T = Temperatura absoluta (K).

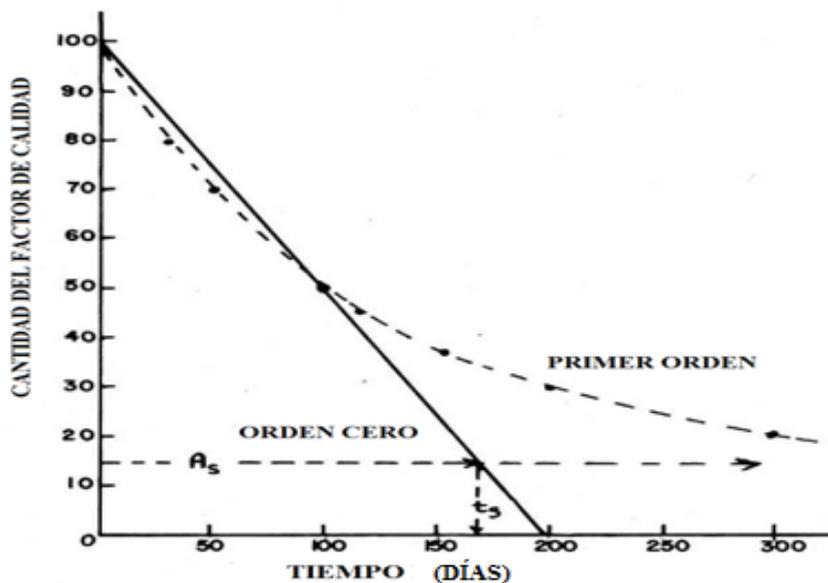


Figura 2: Pérdida de la calidad en el alimento como una función del tiempo, que muestra la diferencia entre una reacción de orden cero y otra de primer orden

FUENTE: Labuza (1984)

Asimismo, Escardino y Berna (2003) mencionan que con muy pocas excepciones la velocidad de las reacciones aumenta, a menudo de forma aguda, con la temperatura. La relación entre la constante de velocidad y la temperatura se describe mediante la ecuación de Arrhenius.

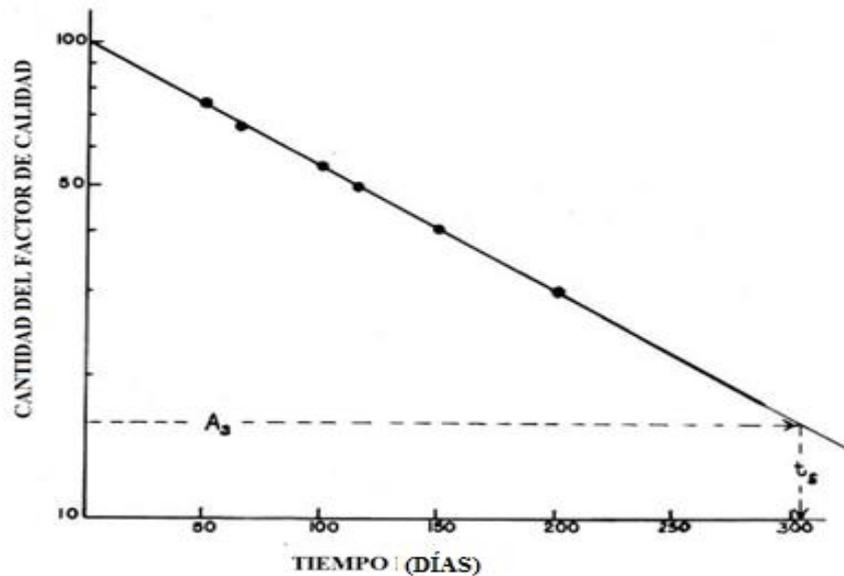


Figura 3: Pérdida del factor de calidad en el alimento para una reacción de primer orden ploteada en un papel semilogarítmico

FUENTE: Labuza (1984).

2.7 PRUEBAS ACELERADAS PARA EL ESTUDIO DE VIDA ÚTIL

Existen dos procedimientos generales para predecir la vida útil de un producto. El método más común es, elegir una situación desfavorable aislada, a la que se somete al alimento, realizar otros dos ensayos durante un periodo determinado y, generalmente, por métodos sensoriales extrapolar seguidamente los resultados a las condiciones de almacenamiento normal (García, Chacón y Molina, 2008). Otro proceder es, que determinados principios de cinética química son aplicables en lo que se refiere a la dependencia de la temperatura, tales como la ecuación de Arrhenius, y recurrir a un diseño más complejo que, aunque más costoso, probablemente da mejores resultados (Fennema, 2000).

Las pruebas aceleradas isotérmicas han sido usadas extensivamente en la industria. Los alimentos son almacenados a 37 y 51°C y se establecen correlaciones basadas en la ecuación

de Arrhenius (Q10) que permiten extrapolar los resultados a otras temperaturas de almacenamiento. La precisión de las estimaciones de Q10 o de la energía de activación, es mayor si se emplean 5 a 6 temperaturas, dado que se reduce al mínimo el límite del intervalo de confianza. Las temperaturas que pueden emplearse para alimentos secos y de humedad son: 0 (control), 23, 30, 35, 40 y 45°C; para los térmicamente procesados pueden emplearse: 5 (control), 23, 30, 35 y 40°C y para los congelados pueden emplearse las siguientes: -40 (control), -15, -10 y -5°C (Condezo, 2002).

Por otro lado, existen otros métodos rápidos como el registrado por Campbell (1967), donde el chocolate fue colocado en una cámara a 80 por ciento de humedad relativa, el ciclo completo para que la eflorescencia grasa se forme fue realizado por exposición del chocolate a 30°C por ocho horas, seguido a 20°C por 16 h. Se registró el número de ciclos completos requeridos para la formación de la eflorescencia grasa (Ali, Selamat, Che man y Suria, 2001). Estos ciclos de temperaturas están basados en la simulación de los cambios ambientales en una temporada dada, ya que puede subir y bajar, dando lugar a cambios en la estructura y apariencia de los chocolates. Asimismo, Labuza (1984) y Neter (1983) indican que para poder conducir un estudio de vida útil se deben considerar al menos tres temperaturas diferentes.

Por otro lado, Mizrahi (2004), citado por Corradini y Peleg (2007), menciona que el almacenamiento con pruebas aceleradas normalmente está asociado a un tratamiento con temperaturas elevadas, sin embargo, este también puede ser combinado con otros factores que afecten durante el almacenamiento al producto en estudio.

Sin embargo, Labuza y Schmidl (1985) señalan que una evaluación acelerada de vida en anaquel y la aplicación del modelo de Arrhenius tiene sus limitaciones. Aplicar condiciones extremas para acelerar la degeneración puede crear efectos que bajo condiciones normales no sucedan:

Los cambios de temperatura pueden generar cambios de fase, los cuales pueden acelerar ciertas reacciones, haciendo que la vida de anaquel predicha a temperaturas menores sea más corta que la real. Labuza (1984) indica que estos cambios se pueden producir con temperaturas mayores a 35°C.

La actividad del agua, A_w , en alimentos secos puede incrementar con la temperatura. Esto puede causar un incremento en la velocidad de reacción para productos de bajo A_w en empaques sellados y resultar en una sobre estimación de la verdadera vida de anaquel a bajas temperaturas.

La solubilidad de gases, especialmente el oxígeno decrece al menos en un 25 por ciento por cada aumento en 10°C en la temperatura, así la velocidad de una reacción oxidativa (pérdida de vitamina E, A, C o ácido linoleico), puede ser disminuida si el oxígeno disponible es el factor limitante. Por lo tanto, a altas temperaturas, la velocidad puede ser más baja que la velocidad teórica, y esto puede a su vez resultar en una predicción de la vida de anaquel por debajo de la real a temperaturas normales de almacenamiento. Si se usan altas temperaturas, puede darse en el alimento una desnaturalización de las proteínas. Esto puede resultar en un incremento o decremento en la velocidad de reacción de ciertas cadenas laterales de aminoácidos, provocando errores en la predicción de la vida de anaquel a temperaturas moderadas, dando como conclusión un tiempo de vida más bajo de lo real.

III. METODOLOGÍA

3.1 LUGAR DE EJECUCIÓN

La investigación fue realizada en el laboratorio de fisicoquímica de alimentos, laboratorio de envases y embalajes, laboratorio de investigación e instrumentación y el laboratorio de evaluación sensorial de la Facultad de Industrias Alimentarias en la Universidad Nacional Agraria La Molina.

3.2 MATERIA PRIMA

Se utilizaron tabletas de chocolate comerciales, con 70 por ciento de cacao peruano de dos procedencias: Cusco (chocolate A) y San Martín (chocolate B).

3.3 EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS

3.3.1 EQUIPOS PARA ANÁLISIS

Colorímetro Konica Minolta®, cámara climática *Climacell*, balanza analítica, estufa, equipo digestor y determinador de proteínas (micro-Kjeldahl), equipo determinador de grasa (Soxhlet), mufla y equipo digestor de fibra cruda.

3.3.2 MATERIALES Y REACTIVOS

Placas petri, campanas desecadoras de vidrio, pinzas de metal y solución saturada de nitrito de sodio.

3.4 MÉTODOS DE ANÁLISIS

Los dos tipos de chocolate oscuro fueron caracterizados por análisis proximal. Se procedió con las siguientes metodologías:

- **Humedad:** Se realizó por el método de estufa a $103 \pm 3^{\circ}\text{C}$, durante cuatro horas, (AOAC 931.04, 2016), los resultados fueron reportados en porcentaje. Para la variación de humedad, como estudio de vida útil, se usó la variación del peso con un posterior cálculo matemático.
- **Proteína cruda:** Se utilizó el método de Kjeldhal, que recomienda la AOAC 970.22 (2016) para chocolates y cuyos resultados fueron reportados en porcentaje.
- **Grasa cruda:** Se determinó por método gravimétrico en grasa recuperada aplicando extracción *Soxhlet* sobre muestra completa con éter de petróleo como indica la AOAC 963.15 (2016) y extracción con solventes sobre muestra hidrolizada en medio ácido para determinar si había diferencias entre la grasa libre y la ligada. Los resultados fueron reportados en porcentaje.
- **Ceniza:** Se determinó por método gravimétrico sometiendo la muestra a calcinación a 600°C durante seis horas (AOAC 972.15, 2016). Los resultados fueron reportados en porcentaje.
- **Fibra Cruda:** Se determinó mediante digestión ácida y alcalina (AOCS Ba 6-84, 2009), los resultados fueron reportados en porcentaje.
- **Carbohidratos totales:** Se realizó según la metodología utilizada por Álvarez *et al.* (2007) por diferencia del total de los otros componentes del proximal. Los resultados fueron reportados en porcentaje como se indica en la siguiente ecuación:

$$\text{Carbohidratos totales (por ciento)} = 100 - [(\text{Humedad (por ciento)} + \text{Proteína (por ciento)} + \text{Grasa total (por ciento)} + \text{Cenizas (por ciento)})]$$

Además, se determinó el color al inicio, expresado como índice de blancura inicial (IBi).

- **Índice de Blancura (IB):** Para la evaluación de la eflorescencia grasa durante el almacenamiento, las coordenadas CieLab (L^* , a^* , b^*) fueron determinadas con un colorímetro Minolta[®] CR-400, según el procedimiento señalado por AACC. 14.22 (1999),

citado por Pastor (2010). Se tomó el promedio de los valores L^* , a^* y b^* de cuatro muestras a cuatro diferentes posiciones con ángulo de 90°C y se determinó su desviación estándar. Las mediciones se realizaron a 20°C .

Con los datos obtenidos se calculó el índice de blancura (IB) según Lohman y Hartel (1994). La ecuación empleada fue:

$$IB = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}} \quad (6)$$

Donde según Pastor *et al.* (2007): Índice de blancura (IB); L^* , luminosidad rango de 0 a 100; a^* , coordenada CieLab rango de +60 a -60 corresponde de rojo a verde respectivamente; y b^* , coordenada CieLab rango de +60 a -60 corresponde de amarillo a azul respectivamente.

3.5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para determinar la intensidad de la efluorescencia de grasa (índice de blancura), como un factor que influye en la calidad del chocolate, se midió los valores L^* , a^* y b^* .

Asimismo, para determinar la humedad como un factor que afecta a la vida útil del chocolate, se tomaron los pesos de cada tableta de chocolate durante 20 días. La humedad se calculó por diferencia con el peso inicial.

El índice de blancura y humedad iniciales se midieron directamente en las muestras, aplicando las pruebas abajo mencionadas, que se esquematizan en la figura 4.

3.5.1. MÉTODO ACELERADO

Los chocolates fueron sometidos a tres tratamientos acelerados (Tabla 3), siguiendo un método similar al aplicado por Campbell (1967) y Ali *et al.* (2001). Este método se caracteriza principalmente por no ser a temperaturas constantes de almacenamiento, donde la cámara climática fue programada a una temperatura inicial, la cual permanecía por ocho horas y al cabo de este tiempo disminuía en diez grados centígrados, para luego permanecer así por 16 horas más, repitiendo el ciclo por 20 días.

El cambio de temperatura en cada ciclo de la temperatura máxima a la temperatura mínima no fue inmediato, se dio en función a una velocidad de variación de temperatura (rampa) $+3,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para incremento y $-1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para descenso:

- **C1:** Un ciclo continuo de temperatura entre $27 \pm 1^{\circ}\text{C}$ (por ocho horas) y $17 \pm 1^{\circ}\text{C}$ (por 16 horas), durante 20 días (a mediciones interdiarias) y humedad relativa de almacenamiento de 64 por ciento, lograda con una solución sobresaturada de nitrito de sodio.

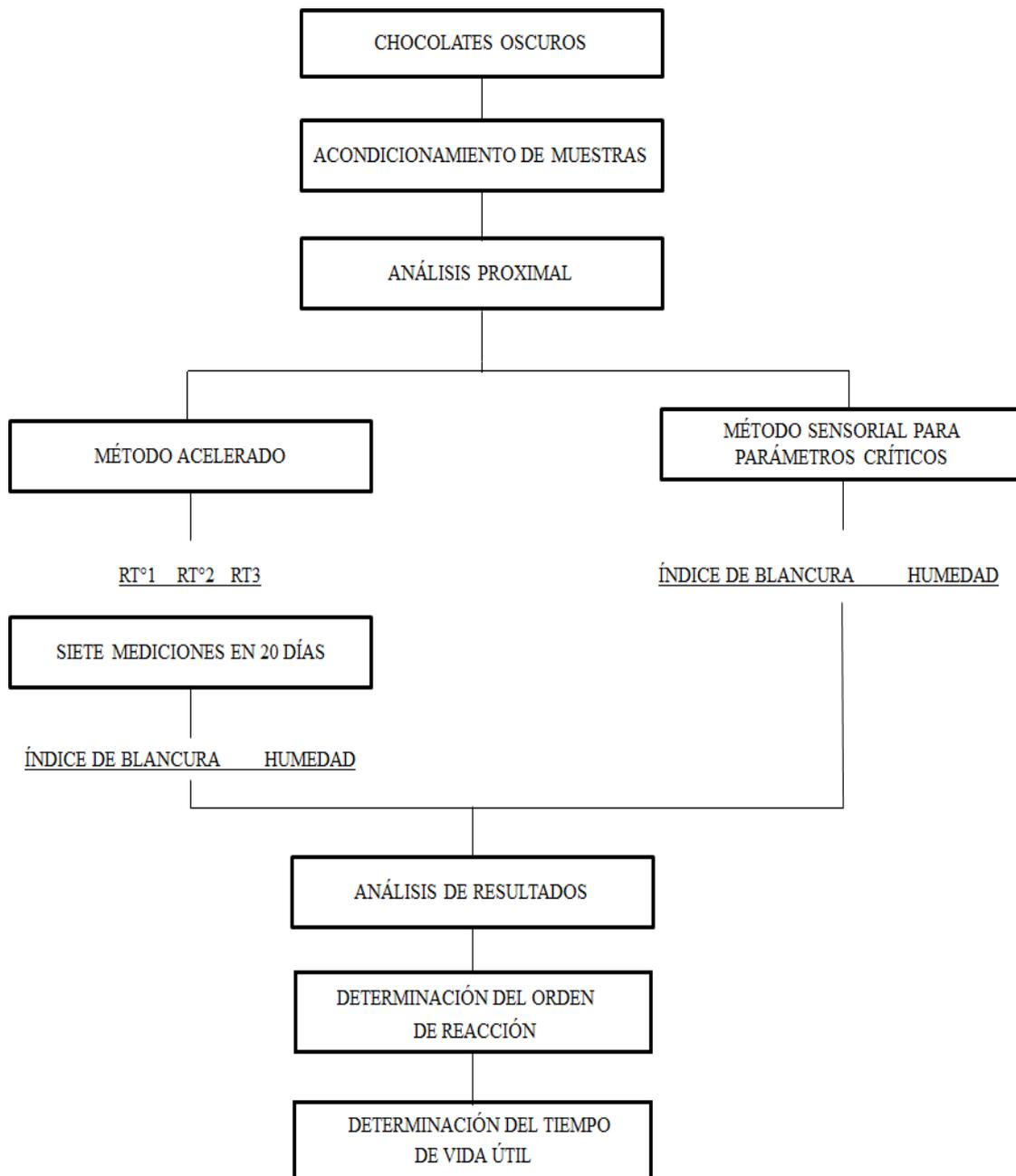


Figura 4: Diagrama del procedimiento experimental

- **C2:** Un ciclo continuo de temperatura entre $30 \pm 1^\circ\text{C}$ (por ocho horas) y $20 \pm 1^\circ\text{C}$ (por 16 horas), durante 20 días (a mediciones interdiarias) y humedad relativa de almacenamiento de 64 por ciento, lograda con una solución sobresaturada de nitrito de sodio.
- **C3:** Un ciclo continuo de temperatura entre $33 \pm 1^\circ\text{C}$ (por ocho horas) y $23 \pm 1^\circ\text{C}$ (por 16 horas), durante 20 días (a mediciones interdiarias) y humedad relativa de almacenamiento de 64 por ciento, lograda con una solución sobresaturada de nitrito de sodio.

Tabla 3: Diagrama experimental del método acelerado de vida útil

BLOQUES	Ciclo 1 T° = 17-27°C	Ciclo 2 T°=20-30°C	Ciclo 3 T°=23-33°C
Chocolate A	C1A	C2A	C3A
Chocolate B	C1B	C2B	C3B

3.5.2. MÉTODO SENSORIAL PARA DETERMINAR PARÁMETROS CRÍTICOS

a. ÍNDICE DE BLANCURA CRÍTICA

Se acondicionaron seis diferentes muestras de Chocolate A y seis de Chocolate B, que fueron almacenados sin empaque a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ durante seis días con la finalidad que se genere la eflorescencia grasa. Cada muestra fue retirada diariamente para su posterior evaluación.

Para la determinación del valor del límite crítico de calidad correspondiente a la eflorescencia grasa, se realizó inicialmente una valoración sensorial cualitativa del descriptor coloración blanquecina en la superficie del chocolate, que está relacionado con la misma. La valoración fue realizada por tres especialistas en chocolate, quienes evaluaron las seis muestras de cada una de las dos regiones.

Como prueba confirmatoria, posteriormente se realizó una prueba de preferencia con 50 consumidores, quienes evaluaron la muestra seleccionada como la portadora del Índice de Blancura considerada como límite crítico de calidad y la muestra del día anterior. Las

muestras sometidas a la prueba de preferencia fueron con uno y dos días de almacenamiento en condiciones extremas. Los consumidores tuvieron que elegir al preferir una mayor coloración oscura en la superficie del chocolate. En la tabla 4 se presenta la ficha de evaluación sensorial.

Tabla 4: Ficha de evaluación sensorial de la prueba de preferencia con consumidores para determinar la eflorescencia grasa crítica

Gracias por su participación...

Frente a usted tiene dos muestras de chocolate codificadas con números. Observe la superficie y diga cuál de las codificadas prefiere por tener un color marrón más oscuro, escribiendo el código en el casillero:

b. HUMEDAD CRÍTICA

Se acondicionaron seis muestras de Chocolate A y de Chocolate B, que fueron almacenadas sin empaque a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ y 100 por ciento de humedad relativa, siguiendo el método usado por Ghosh, Ziegler y Anantheswaran (2005), durante seis días con la finalidad de que adsorban humedad. Cada muestra fue retirada diariamente para su posterior evaluación.

Para la determinación del valor del límite crítico de calidad correspondiente a la humedad adquirida, se realizó inicialmente una valoración sensorial cualitativa del descriptor pegajosidad para tener referencia de esta. La valoración fue realizada por tres especialistas en chocolate, quienes evaluaron las seis muestras de cada una de las dos regiones al tocar con el dedo índice la superficie del chocolate y evaluar su adherencia.

Como prueba confirmatoria, posteriormente se realizó una prueba de preferencia con 50 consumidores, quienes evaluaron la muestra seleccionada como la portadora del mayor contenido de humedad considerada como límite crítico de calidad y la muestra del día posterior. Los consumidores tuvieron que elegir al preferir una menor pegajosidad al tocar con el dedo índice la superficie del chocolate. En la tabla 5 se presenta la ficha de evaluación sensorial.

Tabla 5: Ficha de evaluación sensorial de la prueba de preferencia con consumidores para determinar el contenido de humedad crítica

Gracias por su participación...

Frente a usted tiene dos muestras de chocolate codificadas con números. Diga cuál de las muestras prefiere por tener menor pegajosidad escribiendo el código en el casillero:

3.6 TRATAMIENTO DE DATOS

3.6.1 DETERMINACIÓN DE LOS VALORES DE k (CONSTANTE DE VELOCIDAD) SEGÚN ORDEN DE REACCIÓN

Se determinaron los valores de k (coeficiente de velocidad de reacción) para cada temperatura de tratamiento a través de las ecuaciones obtenidas de la relación entre el índice de blancura con el tiempo, así como de los valores de la humedad y el tiempo; en las cuales la pendiente de cada ecuación corresponderá a la constante de velocidad para cada temperatura de tratamiento respectivamente. Los valores de k dependen del orden de reacción, el cual puede ser cero, uno o dos. Para lo cual se realizó una regresión lineal de los

datos de índice de blancura y humedad siguiendo las siguientes ecuaciones, donde la pendiente representa a k (Labuza, 1984):

Para orden de reacción = 0

$$C = C_0 + Kt \dots (7)$$

Para orden de reacción = 1

$$\ln C = \ln C_0 + Kt \dots (8)$$

En donde:

C_0 : índice de blancura o humedad iniciales del chocolate (tiempo cero)

t : tiempo

C : índice de blancura o humedad finales del chocolate para un tiempo (t)

En ambos tipos de linealización se obtuvieron valores de r^2 para cada tratamiento, de donde el orden de reacción corresponde a aquel que presentó mayores valores para r^2 .

3.6.2 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE VIDA ÚTIL

Para determinar el tiempo de vida de los chocolates A y B se obtuvo la correlación entre los valores de k con las temperaturas de los ciclos estudiados, por medio del logaritmo natural de k y la inversa de la temperatura de cada tratamiento. La temperatura de cada tratamiento es el resultado del promedio de las dos temperaturas a las que ha trabajado cada ciclo (temperatura alta y baja), los ciclos no trabajaron a temperatura constante. De la ecuación obtenida se calculó el valor de k para 20°C y 25°C. Este procedimiento se realizó para los valores de k del índice de blancura y la humedad. La pendiente de esta recta representa la energía de activación (E_a) dividida entre la constante universal de los gases ($R=8,314$ J/mol.K) (Ulín-Montejo, Salinas-Hernández y Gonzales, 2010).

Finalmente, se usó el valor de K obtenido para calcular el tiempo de vida de los chocolates A y B a 20°C y 25°C, siguiendo la ecuación (1) y (2), considerando el valor final del parámetro crítico como aquel donde la calidad ya es inaceptable, el cual se obtuvo con el método sensorial.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 ANÁLISIS PROXIMAL

En la tabla 6, anexo 1 y anexo 2 se presentan los valores obtenidos en el análisis proximal de ambos chocolates.

De acuerdo con los valores presentados en la tabla 6, se observa que el chocolate A (Cusco) posee mayor contenido de grasa con 44,52 por ciento, con respecto al chocolate B (San Martín), con 41,04 por ciento, presentando diferencia estadística a un nivel de significancia de 0,05.

Tabla 6: Composición proximal del chocolate A y B, gramos por 100 g de alimento

COMPOSICIÓN	CHOCOLATE A (Cusco)	CHOCOLATE B (San Martín)
Proteína cruda	8,78 ± 0,18 ^b	7,58 ± 0,26 ^a
Humedad	1,64 ± 0,03 ^a	1,40 ± 0,08 ^b
Grasa cruda	44,52 ± 0,02 ^b	41,04 ± 0,14 ^a
Fibra Cruda	1,68 ± 0,12 ^b	1,42 ± 0,07 ^a
Cenizas	2,23 ± 0,00 ^a	1,74 ± 0,11 ^b
Carbohidratos	42,83 ± 0,16 ^a	48,24 ± 0,41 ^b

Los resultados se expresan como promedio ± desviación estándar de tres repeticiones. Las distintas letras en la misma fila indican diferencias significativas ($p \leq 0,05$) de menor a mayor en orden alfabético.

Dado que el contenido de grasa en el chocolate está relacionado directamente con el porcentaje de grasa en los granos de cacao, es de esperarse que el cacao proveniente de Cusco tenga mayor porcentaje de grasa cruda.

Asimismo, los valores de contenido graso obtenidos se encuentran dentro de lo establecido por el Instituto Nacional de Calidad (INACAL, 2012) para chocolates y confiterías, que señala “el chocolate debe contener no menos de 35 por ciento de sólidos de cacao, por lo tanto, la manteca no debe ser menor al 18 por ciento” (Anexo 3).

Por otro lado, Mejía *et al.* (2017) reporta valores de 38,90% de grasa cruda para chocolates oscuros con 70% de cacao San Martín y 38,60% para chocolates oscuros con 60% de cacao Cusco. En forma general se puede apreciar que los chocolates con cacao proveniente del Cusco tienden a un mayor contenido de grasa cruda en comparación a los chocolates de procedencia San Martín.

4.2. CINÉTICA DE LA EFLORESCENCIA GRASA Y LA HUMEDAD POR EL MÉTODO ACELERADO (MÉTODO RÁPIDO)

De los datos obtenidos experimentalmente se construyó la cinética de eflorescencia grasa y humedad para cada tratamiento, donde la variable dependiente fue: el índice de blancura (IB) y la humedad (H), respectivamente; y la variable independiente fue el tiempo expresado en días. En las figuras 5, 6 y 7 se muestra la relación entre el índice de blancura, la humedad (g de agua/100g de materia seca) y el tiempo (días) de los tratamientos C1A, C1B, C2A, C2B, C3A y C3B.

De la figura 5 se puede observar que los tratamientos C3A y C3B alcanzaron puntos de índice de blancura más altos a lo largo de todo el experimento, considerando una cinética con orden de reacción cero, ya que están por encima del resto de datos provenientes de los cuatro tratamientos restantes. De este modo, el valor máximo de índice de blancura (IB) dentro de todos los tratamientos fue de 50,02; el cual corresponde al chocolate tipo B (San Martín) con el ciclo de temperatura de 23-33°C, en 20 días de almacenamiento. Sin embargo, con el mismo tiempo de almacenamiento el chocolate tipo A (Cusco) solo alcanzó 29,77 de índice de blancura en un ciclo de temperatura de 17-27°C, siendo el valor más bajo de todo el experimento (Anexos 4, 5 y 6).

Esto se puede deber a que los tratamientos con ciclos de temperatura que oscilaban entre 23 y 33°C (las condiciones más extremas que se usaron en el presente estudio) aceleraron la manifestación de la eflorescencia grasa.

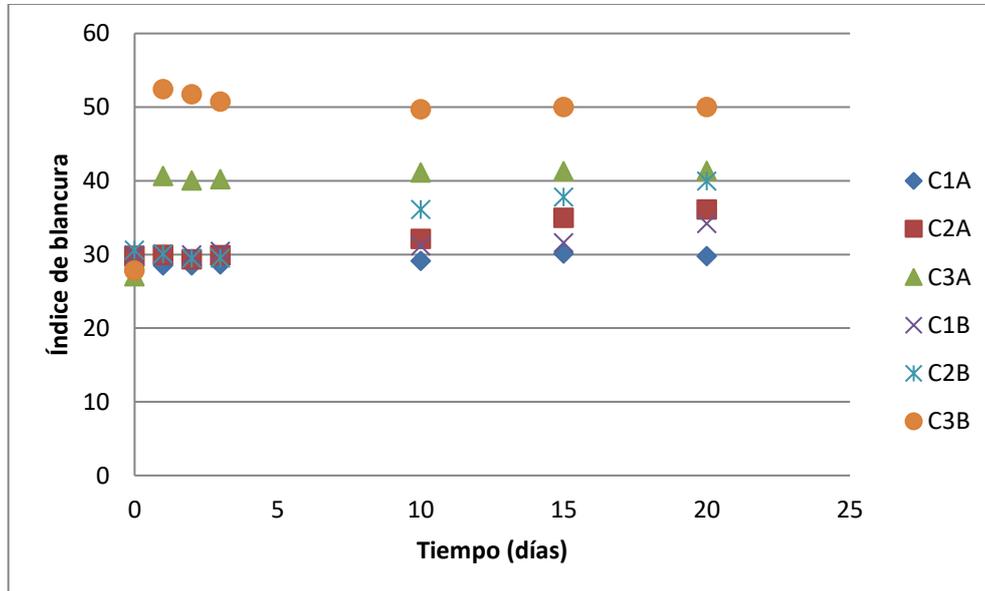


Figura 5: Variación del índice de blancura en función del tiempo (días) para los tratamientos C1A, C2A, C3A, C1B, C2B, C3B

De acuerdo con lo señalado por Ali *et al.* (2001) y Wootton *et al.* (1970), el rango normal de almacenamiento de chocolates es de 17-23°C, siendo de 23-32°C un rango en el que los chocolates pueden deteriorarse fácilmente, por lo que es explicable el comportamiento del índice de blancura en los tratamientos C3A y C3B.

Por otro lado, en la figura 6 se muestran los logaritmos naturales del índice de blancura en relación con el tiempo (días), que corresponde a una cinética de orden de reacción uno.

Con respecto a la cinética de deterioro, Pastor *et al.* (2007) señala en su artículo que los valores para los parámetros de color cambian notablemente a una temperatura de 30°C, luego de 10 días de almacenamiento. Debido a lo mencionado, se puede evidenciar en la figura 5 que los tratamientos C2A y C2B, los cuales fueron realizados bajo el ciclo de temperatura de 20-30°C, muestran una notable curva de incremento del índice de blancura en comparación al resto de tratamientos.

El índice de blancura se ha tomado como un indicador de la eflorescencia grasa, por lo que se puede evidenciar que esta se hace más notoria con el pasar de los días y con el incremento de la temperatura (Figura 5 y 6). Esto se explica con lo mencionado por Dahlenborg (2014), ya que cuando una parte de la manteca de cacao en un producto de chocolate se disuelve debido a los efectos eutécticos, o se funde debido a un aumento de la temperatura, hay un aumento en el volumen. Esto obliga a fluir al líquido a través de la red de canales, poros y grietas hacia la superficie. Se ha sugerido que la diferencia de densidad es la clave fuerza motriz de la migración de grasa y por lo tanto del desarrollo de la eflorescencia grasa.

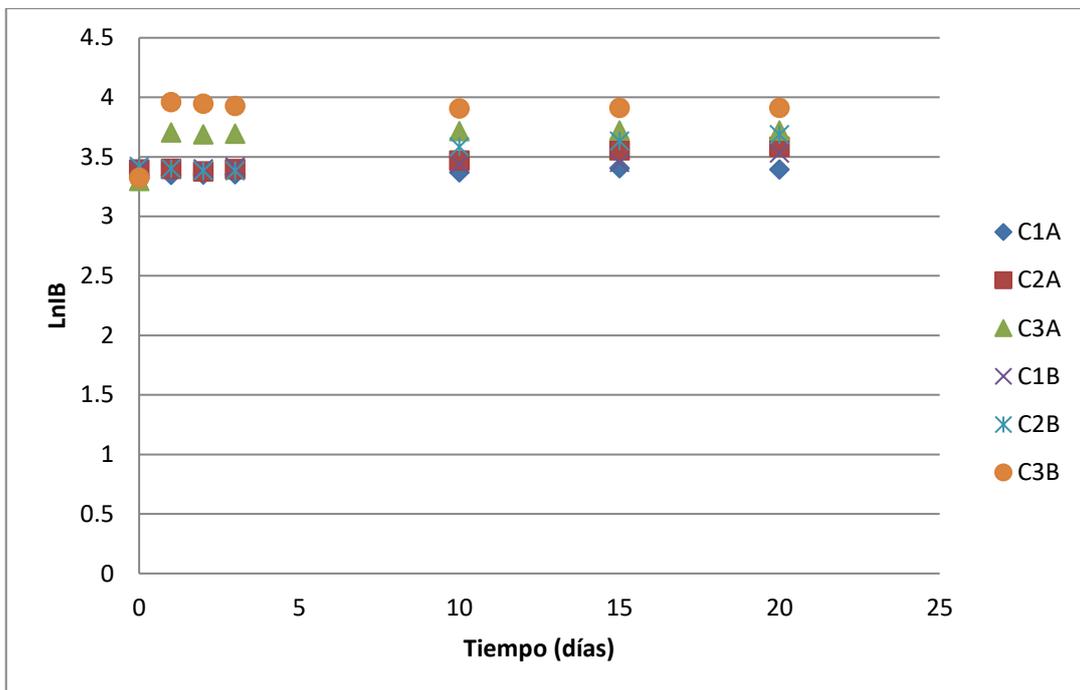


Figura 6: Variación del logaritmo natural del índice de blancura en función del tiempo (días) para los tratamientos C1A, C2A, C3A, C1B, C2B, C3B

Las muestras sometidas al método acelerado de temperatura presentaron pérdida de brillo durante el almacenamiento, la cual fue causada porque presentaron una variación en la rugosidad de la superficie. Briones, Aguilera y Brown. (2006) evaluaron características físicas en chocolates como brillo expresado por L^* y el índice de blancura (IB) en seis muestras de chocolates preparadas a distintos niveles de rugosidad. Los autores reportaron que la rugosidad de su superficie afecta directamente al brillo de los chocolates, mientras más rugosa sea la superficie del chocolate menor será el brillo (L^*) que presente ya que las superficies rugosas no reflejan de forma uniforme la luz.

Los ciclos de temperatura se han aplicado de acuerdo con la metodología usada por Ali *et al.* (2001) y Zarringhalami *et al.* (2010), quienes usaron el método acelerado con variación de temperatura de 20-30°C. Este método asegura que se pueda dar la formación de la capa grasa (eflorescencia grasa), debido a que la grasa se fluidiza al elevarse la temperatura y se recristaliza al disminuir, lo que ayuda a la medición de los valores L^* , a^* y b^* de color para determinar el índice de blancura. Sin embargo, Aguilera, Michel y Mayor (2004) mencionan que, con temperaturas por encima de 26°C, la tendencia puede alcanzar rápidamente un valor asintótico al relacionar la variable respuesta contra el tiempo o la raíz cuadrada del tiempo. Por ello, los resultados se obtienen de la aplicación de tres tratamientos de temperatura cíclica: 1) 17-27°C, 2) 20-30°C y 3) 23-33°C.

Cada ciclo funciona en dos períodos de temperatura, siendo la más baja aquella con mayor tiempo de duración (16 horas) y la temperatura más alta con menor tiempo (ocho horas). Esta característica permite que la grasa se fluidice con la temperatura más alta (mayor energía por menos tiempo), para luego reestructurarse y solidificarse en el período de temperatura baja (menor energía por más tiempo) (Campbell, 1967).

Los tratamientos ensayados (C3A y C3B) mostraron una mayor aceleración de la eflorescencia grasa que lo reportado por Chire y Hartel (2011) ya que a entre las 24 y 72 horas se observó que las muestras habían llegado casi al IB máximo en comparación a lo reportado por los autores de 40 días en condiciones de almacenamiento de ciclos de temperatura de 19 a 29°C cada seis horas.

Tal diferencia de tiempo podría ser explicada por el mayor contenido graso de los chocolates A y B (70 por ciento), la presencia de emulsificantes aplicados por los autores y porque en la presente investigación se utilizó un método acelerado a $33 \pm 1^\circ\text{C}$ (por ocho horas) y $23 \pm 1^\circ\text{C}$ (por 16 horas) que pudo haber permitido generar una mayor fase líquida de la manteca de cacao y favorecer su difusión.

Asimismo, este comportamiento también se ve explicado por Bricknell y Hartel (1998), quienes evaluaron la eflorescencia grasa en chocolates preparados con sustitución de azúcar (50/50, p/p) con azúcar y sucrosa, los chocolates fueron sometidos a métodos acelerados de almacenamiento 19°C por seis horas y 29°C por seis horas, se observó que después de dos

días de almacenamiento las muestras presentaron la mayor diferencia del índice de blancura y luego la variación del IB se mantuvo estable.

Cabe mencionar que la formación de la eflorescencia grasa también es influenciada por el tamaño de partícula que presenten los chocolates ya que a mayor tamaño de partícula el chocolate presentará mayor porosidad por donde fluirá la fase líquida de la manteca de cacao, Afoakwa, Paterson, Fowler y Vieira (2008) evaluaron la eflorescencia grasa en una formulación de chocolate a distintos tamaños de partícula. Evidenciaron que después de 90 horas de almacenamiento a $18 \pm 1^\circ\text{C}$ y 50 por ciento HR las muestras de chocolate llegaron a su máximo valor de L^* como indicador de blancura.

Por otro lado, la figura 7 muestra la variación de la humedad (g de agua/100g de materia seca) en función del tiempo (días) para los tratamientos C1A, C2A, C3A, C1B, C2B, C3B, donde se puede evidenciar que el factor humedad sigue una tendencia creciente, esto también se puede visualizar en la tabla 7, donde se alcanzó el valor máximo de 1,93 (expresado en g de agua/100g de materia seca) con el tratamiento C2A y mínimo de 1,42 g de agua/100g de materia seca para el tratamiento C1B, en 20 días de almacenamiento bajo condiciones aceleradas (Ver Anexos 7, 8 y 9).

Sin embargo, Becket (2008) menciona que la migración de humedad en chocolates resulta en un proceso muy lento y puede tomar un largo tiempo, por lo que es posible que al incrementar el tiempo de almacenamiento se haya podido lograr valores más altos de humedad con las pruebas aceleradas en la presente investigación. Además, según Ghosh *et al.* (2005) menciona que la migración de humedad va a depender en gran medida del estado físico de la grasa que contenga, así como de la cantidad y tipo de los componentes hidrofílicos y las condiciones de almacenamiento.

Asimismo, el contenido de humedad y la actividad de agua pueden influenciar los parámetros cinéticos (E_a y K_o), las concentraciones de los reactantes y en algunos casos el orden de reacción aparente (Giraldo, 1999). Es por ello que, si el contenido de humedad inicial para el chocolate A fue de 1,03 y 1,05 g de agua/100g de materia seca para el B, y fueron incrementando gradualmente como indica la figura 7 y la tabla 7, es posible que la vida útil se vea afectada.

Además, Chica y Osorio (2003) muestran en su investigación que la humedad del chocolate con empaque de polipropileno presenta un incremento muy leve en los primeros 60 días, y luego estos valores crecen considerablemente de acuerdo con cada una de las condiciones de almacenamiento (humedad relativa variable), por lo que se justifica que la pendiente de los tratamientos más extremos (C2A, C3A, C2B y C3B) se hayan incrementado en los últimos puntos de almacenamiento del experimento, tal como muestra la figura 7.

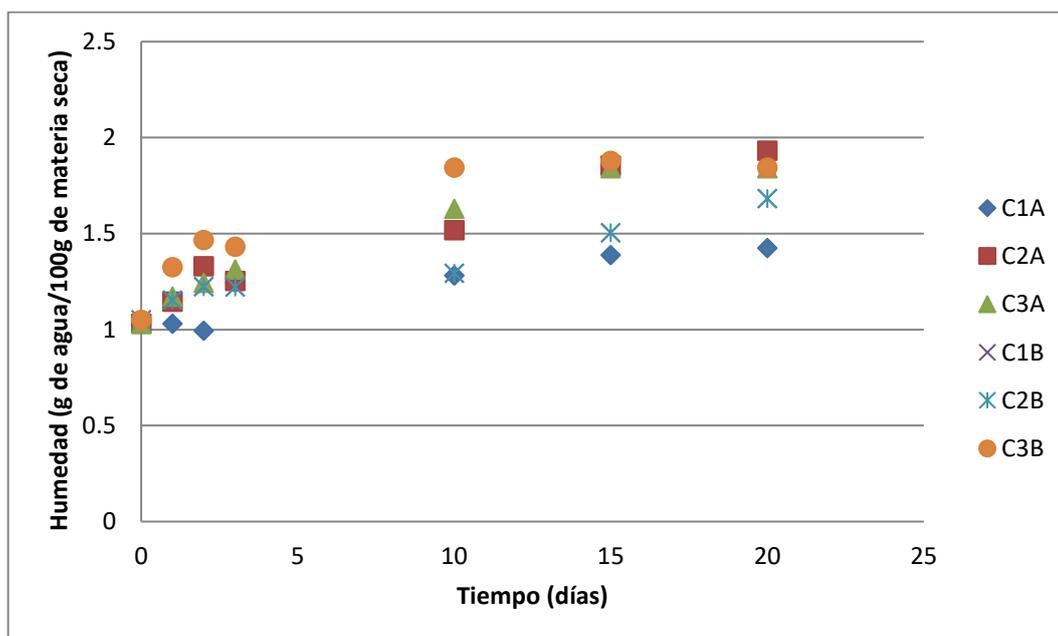


Figura 7: Variación de la humedad (bs) en función del tiempo (días) para los tratamientos C1A, C2A, C3A, C1B, C2B, C3B

Por otro lado, cabe resaltar que Svanberg (2012), Nestius-Svenson (2011) y Galler (2011), reportado por Hondo (2013), mencionan que un menor contenido de grasa puede ocasionar una tasa más baja de permeabilidad a la humedad, por lo que el chocolate B (con 41,04 g de grasa/100g de chocolate) debería haber alcanzado el valor máximo de humedad al final del experimento.

Sin embargo, según la tabla 7 el valor máximo de humedad (1,93 por ciento) lo obtuvo el chocolate tipo A (Cusco), en 20 días de almacenamiento en condiciones aceleradas, aunque dicho valor no muestra diferencias significativas a los obtenidos en los tratamientos C3A y C3B. En la tabla 7 se pueden ver los valores obtenidos en la simulación de una cinética de primer orden para el factor de calidad humedad (ver Anexos 9, 10 y 11).

Tabla 7: Humedad promedio en 20 días de almacenamiento con el método acelerado para los chocolates A y B

Tratamientos						
Tiempo (días)	C1A	C2A	C3A	C1B	C2B	C3B
0	1,03 ± 0,00 ^a	1,03 ± 0,00 ^a	1,03 ± 0,00 ^a	1,05 ± 0,00 ^b	1,05 ± 0,00 ^b	1,05 ± 0,00 ^b
1	1,03 ± 0,00 ^a	1,15 ± 0,13 ^c	1,17 ± 0,11 ^c	1,05 ± 0,00 ^b	1,15 ± 0,25 ^c	1,32 ± 0,10 ^c
2	0,99 ± 0,09 ^a	1,33 ± 0,11 ^c	1,24 ± 0,14 ^c	1,05 ± 0,00 ^b	1,22 ± 0,16 ^c	1,47 ± 0,14 ^c
3	1,25 ± 0,01 ^a	1,25 ± 0,14 ^a	1,31 ± 0,12 ^a	1,20 ± 0,20 ^a	1,22 ± 0,16 ^a	1,43 ± 0,10 ^b
10	1,28 ± 0,10 ^a	1,52 ± 0,23 ^b	1,63 ± 0,10 ^b	1,27 ± 0,01 ^a	1,29 ± 0,15 ^a	1,84 ± 0,18 ^b
15	1,39 ± 0,11 ^a	1,85 ± 0,40 ^b	1,84 ± 0,10 ^b	1,31 ± 0,17 ^a	1,51 ± 0,14 ^a	1,88 ± 0,16 ^b
20	1,43 ± 0,09 ^a	1,93 ± 0,46 ^c	1,84 ± 0,10 ^c	1,42 ± 0,12 ^a	1,68 ± 0,11 ^b	1,84 ± 0,12 ^c

Los resultados se expresan como promedio ± desviación estándar de seis repeticiones. Las distintas letras en la misma fila indican diferencias significativas ($p \leq 0,05$) de menor a mayor en orden alfabético.

4.3. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CRÍTICOS DE EFLORESCENCIA GRASA (ÍNDICE DE BLANCURA) Y HUMEDAD

En la tabla 8, se presentan los valores seleccionados como índice de blancura y humedad críticas para ambos chocolates (A y B), como resultado de las valoraciones cualitativas iniciales y la prueba de preferencia con consumidores (ver Anexo 10).

Tabla 8: Valores de los parámetros críticos de calidad para los chocolates A y B

PARÁMETRO DE CALIDAD	CHOCOLATE A	CHOCOLATE B
IB crítico	29,44 ± 0,06 ^a	32,76 ± 0,09 ^b
H crítica (g de agua/100g de materia seca)	2,09 ± 0,26 ^a	1,91 ± 0,16 ^a

Los resultados se expresan como promedio ± desviación estándar de tres repeticiones. Las distintas letras en la misma fila indican diferencias significativas ($p \leq 0,05$) de menor a mayor en orden alfabético.

En la valoración cualitativa inicial del descriptor coloración blanquecina para determinar el límite crítico de calidad correspondiente a la eflorescencia grasa, se seleccionó la muestra del sexto día y, para la prueba de preferencia con consumidores, también la del quinto día. En la prueba con consumidores se eligió la muestra del sexto día por tener mayor porcentaje de preferencia para los chocolates de ambas regiones (Tabla 9 y Anexo 11). La muestra seleccionada tuvo como índice de blancura crítica el valor de $29,44 \pm 0,06$ para el chocolate A y $32,76 \pm 0,09$ para el chocolate B, siendo ambos chocolates del mismo contenido de sólidos de cacao (70 por ciento). Al aplicar la comparación de medias a un nivel de significancia de 0,05 se encontró que sí existe diferencia significativa entre ambos chocolates para el factor índice de blancura crítica.

Lonchamp y Hartel, (2004) mencionan que la eflorescencia grasa puede tener diferentes apariencias, desde un gris opaco hasta un aspecto a mármol, tanto como de unos pequeños puntos individuales hasta unas manchas blancas sobre el chocolate. Evidentemente, cuando

el producto alcanza este estado, ya no puede mantenerse en venta e incluso resulta en pérdidas de producto. Es por ello por lo que dentro de la metodología se determinó el valor del índice de blancura crítica en el que el consumidor ya no acepta el chocolate.

Tabla 9: Resultado de la prueba de preferencia con consumidores para la determinación del límite crítico de calidad para eflorescencia grasa de los chocolates A y B

Región	Días de almacenamiento	Preferencia (Número de consumidores)	Preferencia (porcentaje)	Total (porcentaje)
Cusco	5	20	40	100
	6	30	60	
San Martín	5	17	34	100
	6	33	66	

La eflorescencia grasa es evaluada mediante técnicas de color usando colorímetros (Bricknell y Hartel, 1998), análisis de imagen (Briones y Aguilera, 2005) y también inspección visual (Ali *et al.*, 2001). En esta investigación, la prueba sensorial para determinar el índice de blancura crítica se basó en la comparación visual tanto en la valoración inicial como en la prueba de preferencia con consumidores.

En la investigación realizada por Daza (2018), se asumió como índice de blancura crítica la correspondiente a la manteca de cacao (60,90), valor que es superior a los índices de blancura de ambos tipos de chocolate de esta investigación, siendo $29,44 \pm 0,06$ para el chocolate A y $32,76 \pm 0,09$ para el chocolate B, teniendo ambos chocolates el mismo contenido de sólidos de cacao (70 por ciento).

En la valoración cualitativa inicial del descriptor pegajosidad para determinar el límite crítico de calidad correspondiente a la humedad adquirida, se seleccionó la muestra del primer día y, para la prueba de preferencia con consumidores, también la del segundo día (Anexo 12). En la prueba con consumidores se eligió la muestra del primer día por tener mayor porcentaje de preferencia para los chocolates de ambas regiones (Tabla 10). La

muestra seleccionada tuvo como contenido de humedad crítica el valor de $2,09 \pm 0,26$ para el chocolate A y $1,91 \pm 0,16$ para el chocolate B. Al aplicar la comparación de medias a un nivel de significancia de 0,05 se encontró que no existe diferencia significativa entre ambos chocolates para el factor contenido de humedad crítica.

Tabla 10: Resultado de la prueba de preferencia con consumidores para la determinación del límite crítico de calidad para eflorescencia grasa de los chocolates A y B

Región	Días de almacenamiento	Preferencia (Número de consumidores)	Preferencia (porcentaje)	Total (porcentaje)
Cusco	1	33	66	100
	2	17	34	
San Martín	1	29	58	100
	2	21	42	

Aunque INDECOPI (2013), no indica valores límite para el contenido de humedad en chocolates, se puede tomar como referencia el estudio realizado por Chire, Valdivia, Orihuela y Ureña (2017), donde se analizaron diversos chocolates oscuros nacionales e importados, encontrándose valores de humedad de 0,17-2,08 por ciento. Sin embargo, Mixan (2014) señala que el contenido de humedad en chocolates no debería sobrepasar uno por ciento de humedad, con base en el proceso realizado en la empresa NEGUSA CORP S.A. La correlación entre una característica físico-química y otra sensorial se usó tomando en cuenta lo señalado por algunos autores, quienes mencionan que las correlaciones sensoriales e instrumentales han sido realizadas en muchos productos alimenticios, incluyendo tomates (Lee, Luna-Guzman, Chang, Barret y Guinard, 1999), manzanas (Abbot, Watada y Massie, 1984), pan (Gambaro, Varela y Gimenez, 2002) y formulaciones variadas de chocolate con leche (Markov y Tscheuschner, 1989, Guinard and Mazzucchelli, 1999).

4.4 DETERMINACIÓN DE K Y EL ORDEN DE REACCIÓN (n)

Para determinar la ecuación de deterioro de los chocolates en estudio se debe tener en cuenta que el modelo cinético puede ser de orden cero o primer orden. Para ello, se realizó una

linealización a los valores obtenidos de índice de blancura y humedad, según las ecuaciones 1 y 2 del numeral 3.6.1. De los valores de r^2 (coeficiente de determinación) se puede deducir cuál es el orden de reacción que mejor se ajusta a la cinética de deterioro.

En las tablas 11 y 12 se muestran los valores de k y r^2 obtenidos de la relación entre el índice de blancura, la humedad y el tiempo para los chocolates A y B, con orden de reacción cero y uno.

En la tabla 11 se puede observar que los valores de coeficiente de determinación (r^2) para ambos órdenes de reacción son muy similares para el factor eflorescencia grasa, siendo iguales en el tratamiento C2A ($n=0$: 0,96 y $n=1$: 0,96); y mayor en el tratamiento C2B con orden de reacción cero ($r^2=0,95$). Por lo que se considera que la cinética de eflorescencia grasa sigue un orden de reacción cero, ya que presenta velocidades de deterioro más altas, que pueden dar mayor seguridad al consumidor.

Tabla 11: Valores de k (días⁻¹) y r^2 de la relación entre el índice de blancura y el tiempo para los chocolates A y B, con orden de reacción cero y uno

TRATAMIENTO	ÍNDICE DE BLANCURA			
	Orden de reacción cero		Orden de reacción uno	
	k (días ⁻¹)	r^2	k (días ⁻¹)	r^2
C1A	0,081	0,88	0,003	0,89
C2A	0,346	0,96	0,011	0,96
C3A	3,887	0,57	0,117	0,58
C1B	0,187	0,89	0,006	0,90
C2B	0,553	0,95	0,016	0,93
C3B	6,810	0,54	0,179	0,56

Según Prieto *et al.* (2012) para tener una buena correlación entre los datos modelados, el coeficiente de determinación (r^2) debe ser mayor a 0,85.

Daza (2018) señala que para ajustar el coeficiente de determinación el autor utilizó un método de iteración con el objetivo de alcanzar un $r^2 > 0,90$. Fidalgo (2012) define a la iteración como a la repetición de una acción dentro de un proceso condicionado, donde

después de cada repetición se debe modificar un elemento para optimizar la respuesta. Sin embargo, en la presente investigación se ajustó el coeficiente de determinación tomando los datos que corresponden a un incremento lineal, que se muestran en la figura 6 para el tratamiento C3A y C3B, lo cual dio valores de r^2 de C3A: 0,57 y C3B: 0,54 para un orden de reacción cero; y C3A: 0,57 y C3B: 0,54 también para una reacción de orden cero.

Los valores de la constante de velocidad de reacción (k) para cada tratamiento fueron extraídos de la relación entre los logaritmos naturales del índice de blancura y el tiempo (días) que se muestra en la figura 6.

Es importante resaltar que en los tratamientos C3A y C3B, las muestras se expusieron al ciclo de temperatura más extremo (23-33°C) y la eflorescencia grasa se hizo visible en menos tiempo de almacenamiento. Por lo que los valores más altos de índice de blancura se alcanzaron rápidamente en los primeros días de evaluación, tal como muestran las figuras 5 y 6. En este caso, los valores de k y r^2 corresponden a la regresión lineal entre los días cero, uno dos y tres de almacenamiento y sus respectivos índices de blancura, donde no se incluyen los valores de los días 10, 15 y 20 de almacenamiento, debido a que ya no presentan incremento en el índice de blancura, se manifiestan de forma casi constante y las mediciones se realizaron sobre una superficie irregular.

De este modo, la tabla 11 muestra que los tratamientos C3A y C3B presentan las pendientes (k) más altas (C3A: 0,117 días⁻¹ y C3B: 0,179 días⁻¹), con coeficientes de determinación de 0,58 y 0,56; respectivamente. Por otro lado, es notable mencionar que las constantes de velocidad de reacción se van incrementando a medida que la temperatura del tratamiento se incrementa.

Asimismo, dichas constantes son diferentes en magnitud entre ambos tipos de chocolates (A y B), siendo de mayor valor para el chocolate tipo B (C1B: 0,006; C2B: 0,016 y C3B: 0,179 días⁻¹). Esto se explica debido a que, como mencionan Escardino y Berna (2003), la velocidad de las reacciones aumenta de forma aguda con el incremento de la temperatura.

En la tabla 12 se puede observar que los valores más altos para el coeficiente de determinación (r^2) en la mayoría de los tratamientos resultan en cinéticas con orden de

reacción cero. Por lo que la cinética de deterioro respecto a la humedad se ajusta mejor a una reacción de orden cero.

Tabla 12: Valores de k y r^2 de la relación entre la humedad (bs) y el tiempo para los chocolates A y B, con orden de reacción cero y uno

TRATAMIENTO	HUMEDAD			
	Orden de reacción 0		Orden de reacción 1	
	k (días ⁻¹)	r^2	k (días ⁻¹)	r^2
C1A	0,021	0,84	0,017	0,81
C2A	0,043	0,95	0,029	0,92
C3A	0,041	0,93	0,028	0,90
C1B	0,018	0,91	0,015	0,89
C2B	0,027	0,94	0,020	0,93
C3B	0,036	0,77	0,023	0,72

Sin embargo, aunque al linealizar la relación entre la humedad y el tiempo de los chocolates A y B se obtuvieron valores altos para los coeficientes de determinación, Chica y Osorio (2003), graficaron el comportamiento de la humedad de chocolates de taza con empaque en el tiempo como una función polinomial, con r^2 mayores a 0,95.

Los valores de la constante de velocidad de reacción (k) para cada tratamiento fueron extraídos de la relación entre la humedad (base seca) y el tiempo (días) que se muestra en la figura 7 (ver Anexos 13, 14 y 15).

De este modo, la tabla 12 muestra que los tratamientos C2A y C3B presentan las pendientes (k) más altas (C2A: 0,043 y C3B: 0,036 días⁻¹), con coeficientes de determinación de C2A: 0,95 y C3B: 0,77. Por otro lado, es notable mencionar que las constantes de velocidad de reacción se van incrementando a medida que la temperatura del tratamiento se incrementa. Asimismo, dichas constantes son diferentes en magnitud entre ambos tipos de chocolates (A y B), siendo de mayor valor para el chocolate tipo A (C1A: 0,021; C2A: 0,043 y C3A: 0,041 días⁻¹). Esto se explica debido a que, como mencionan Escardino y Berna (2003), la velocidad de las reacciones aumenta de forma aguda con el incremento de la temperatura.

4.5 OBTENCIÓN DE LAS GRÁFICAS DE ARRHENIUS PARA AMBOS PARÁMETROS DE CALIDAD

Dado que la cinética de deterioro de los chocolates A y B sigue el orden de reacción cero al evaluar la eflorescencia grasa (índice de blancura) y la ganancia de humedad, se obtuvieron dos ecuaciones de vida útil, que relacionan los logaritmos naturales de k con la inversa de los valores de temperatura de cada tratamiento, siguiendo el modelo de Arrhenius.

En las figuras 8 y 9 se muestra la relación entre el logaritmo natural de los valores de k y la inversa de las temperaturas de trabajo para los parámetros de estudio: eflorescencia grasa (índice de blancura) y humedad. Asimismo, los valores usados para lograr el modelamiento de Arrhenius se muestran en el anexo 16.

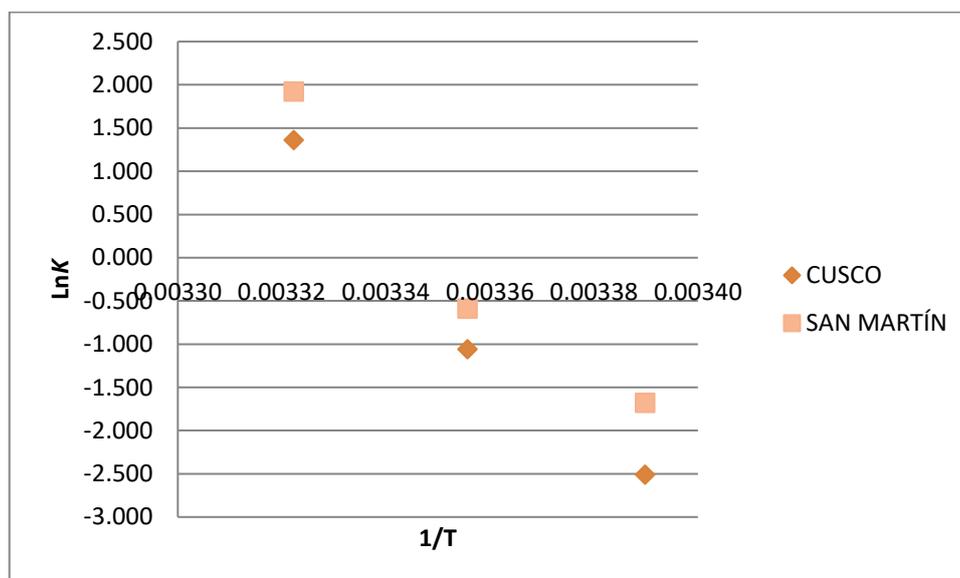


Figura 8: Gráfica de Arrhenius para el parámetro índice de blancura

La velocidad de una reacción química es determinada por la masa de un producto producida o el reactante consumido por unidad de tiempo. Es decir, si se conoce la concentración de los reactantes o los productos de las reacciones, es posible determinar las velocidades de reacción (Singh, 1996). Siguiendo este enunciado, los valores de la constante de reacción se han obtenido conociendo los valores experimentales del índice de blancura y contenido de humedad para cada período de tiempo específico en el almacenamiento acelerado de chocolates oscuros.

En este sentido, la influencia de la temperatura en la velocidad de reacción ha sido derivada empíricamente, así como también a partir de mecanismos termodinámicos, estadísticos y otros medios. Por lo que, el logaritmo de la constante de velocidad es proporcional a la inversa de la temperatura absoluta (Labuza y Riboh, 1982). De este modo, las figura 8 y 9 muestran que para la presente investigación la relación en las constantes de velocidad y la inversa de la temperatura siguen una tendencia lineal, tal como indican Labuza y Riboh (1982), donde la pendiente de la recta representa a la energía de activación dividida entre la constante universal de los gases R (8,314 J/mol.K).

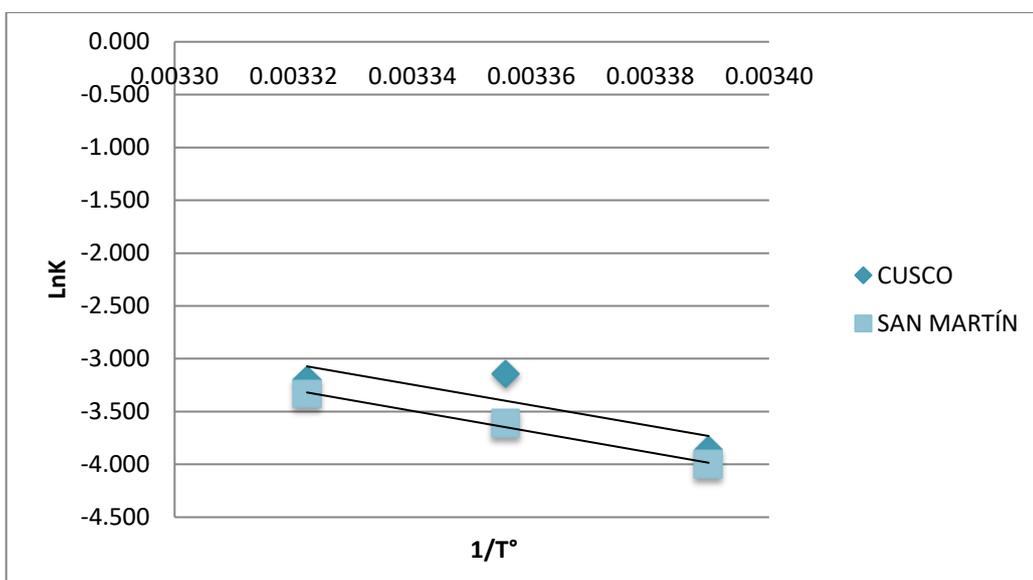


Figura 9: Gráfica de Arrhenius para el parámetro humedad (bs)

Además, Labuza y Riboh (1982) señalan que si dos reacciones, con diferentes valores de E_a (energía de activación), causantes de pérdida de calidad pueden ocurrir en un alimento a una alta temperatura, va a predominar aquella que tenga la mayor energía de activación. Para el caso del presente estudio, se puede ver en la figura 8 que la pendiente que relaciona la velocidad de reacción del índice de blancura es mayor que la pendiente para el parámetro de humedad (Figura 9). Por lo que, a altas temperaturas, predominaría la reacción de deterioro por incremento de la efluorescencia grasa.

4.6 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE VIDA ÚTIL

La estimación de la vida útil del producto se realizó a partir de las ecuaciones obtenidas en las gráficas de Arrhenius que se muestran en la figura 8 y 9. La ecuación de Arrhenius para

cada parámetro de calidad se presenta en la tabla 13. Para el parámetro de índice de blancura se obtuvo valores r^2 igual a chocolate A: 0,978 y chocolate B: 0,9478; indicando que, el 97,80 y 94,78 por ciento de la variabilidad de la variable $\text{Ln}k$ (Logaritmo neperiano de la constante de velocidad de reacción), es explicado por el modelo de regresión ajustado, para el caso de los chocolates A y B.

Por otro lado, para el parámetro de humedad se obtuvo valores de r^2 igual a chocolate A: 0,6879 y chocolate B: 0,9928; indicando que, el 68,79 y 99,28 por ciento de la variabilidad de la variable $\text{Ln}k$ (Logaritmo neperiano de la constante de velocidad de reacción), es explicado por el modelo de regresión ajustado, para el caso de los chocolates A y B.

Tabla 13: Ecuación lineal entre los valores de k y $1/T^\circ$ ($\text{Ln}k = A + B*(1/T)$, donde B es igual a E_a/R) para los chocolates tipo A y B

Parámetro de calidad	Ecuación Chocolate Tipo A	Ecuación Chocolate Tipo B
Índice de blancura	$\text{Ln}k = -57237(1/T) + 191,34$ $r^2 = 0,978$	$\text{Ln}k = -53170(1/T) + 178,32$ $r^2 = 0,9478$
Humedad	$\text{Ln}k = -9769,6(1/T) + 29,355$ $r^2 = 0,6879$	$\text{Ln}k = -9852,9(1/T) + 29,415$ $r^2 = 0,9928$

Asimismo, Labuza y Riboh (1982) también indican que es posible extrapolar otros valores de k a temperaturas menores, si el experimento así lo requiere. Por lo que, en las ecuaciones mencionadas anteriormente se reemplazó el valor de temperatura de 20°C y 25°C (condiciones normales de almacenamiento) para cada tipo de chocolate y tomando en cuenta los dos parámetros de calidad (índice de blancura y humedad). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 14.

Por otro lado, Pastor *et al.* (2007) determinaron las constantes de velocidad de reacción en la pérdida de color y brillo de diferentes marcas de chocolates oscuros con 70 por ciento de cacao, dando como resultado a 20°C : $-0,0583 \text{ días}^{-1}$ para la marca A y $-0,0832 \text{ días}^{-1}$ para la marca B. Asimismo, al evaluarla constante a 25°C se obtiene: $-0,0843 \text{ días}^{-1}$ para la marca A y $0,0969 \text{ días}^{-1}$ para la marca B. Estos valores resultan similares pero superiores a los

obtenidos en la presente investigación a 20°C, pero no así a 25°C, debido a que el factor evaluado por Pastor *et al.* (2007) sigue una tendencia decreciente.

Luego de haber obtenido los valores de k , se reemplazaron en la ecuación (1) (numeral 3.6.1) considerando el valor de humedad crítica e inicial de ambos tipos de chocolate (A y B), para poder determinar el tiempo de vida útil (TVU), los valores de tiempo de vida calculados se muestran en la tabla 14 y 15.

Tabla 14: Valores de k (días-1) a diferentes temperaturas convencionales de almacenamiento

Parámetro de calidad	Chocolate A		Chocolate B	
	Temperatura		Temperatura	
	20°C	25°C	20°C	25°C
Índice de blancura	0,0182	0,4817	0,0430	0,9023
Humedad	0,0191	0,0334	0,0148	0,0260

Asimismo, en la tabla 15 se presentan las ecuaciones de vida útil para ambos tipos de chocolate en estudio (A y B).

Las tablas 16 y 17 muestran los tiempos de vida útil calculados a partir de los datos obtenidos de la evaluación de la eflorescencia grasa (índice de blancura) y ganancia de humedad en los chocolates A y B y reemplazándolos en las ecuaciones que se muestran en la tabla 15.

Por mucho, la razón más importante para la limitación del tiempo de vida de los productos a base de chocolate es la ocurrencia de la eflorescencia grasa (Nopens *et al.*, 2008). La eflorescencia grasa es la principal causa de pérdida de calidad en la industria del chocolate (Ziegleder, 1997), debido a que esta ocurre cuando el chocolate no es temperado apropiadamente o cuando se ha expuesto a elevadas temperaturas o fluctuaciones de temperatura (Andrae-Nightingale *et al.*, 2009).

Esto comprueba lo observado en la tabla 16, ya que a una temperatura de 25°C se obtiene un tiempo de vida bastante bajo al considerar el índice de blancura como parámetro crítico, dando solo seis días para el chocolate A y lo mismo para el chocolate B. Sin embargo, si se disminuye la temperatura de almacenamiento a 20°C, el tiempo de vida incrementa considerablemente de la siguiente forma: 132 días para el chocolate A y 115 días para el chocolate B.

Tabla 15: Ecuaciones de vida útil para los chocolates oscuros con 70% de cacao peruano

Parámetro de calidad	Ecuación de vida útil		Orden de reacción
	Chocolate A	Chocolate B	
Índice de blancura	$TVU=(IBc - 27,05)/k$	$TVU=(IBc - 27,82)/k$	0
Humedad	$TVU=(Hc - 1,03)/k$	$TVU=(Hc - 1,05)/k$	0

Tabla 16: Tiempo de vida útil (días) para los chocolates A y B (Cusco y San Martín) a dos temperaturas normales de almacenamiento para el parámetro crítico de índice de blancura

	CHOCOLATE A	CHOCOLATE B
TVU 20°C	132	115
TVU 25°C	5	5

De la tabla 17 se puede interpretar que, dependiendo de la temperatura de almacenamiento, a partir de este período de tiempo el consumidor es capaz de identificar la eflorescencia grasa como un tono blanquecino y no característico, por lo que podría rechazar el producto.

Es importante resaltar que el tratamiento trabajado a 17 y 27°C de temperatura no experimentó eflorescencia grasa de forma tan acelerada en el almacenamiento, respecto a los otros niveles de temperatura. Se observó que los índices de blancura de los tratamientos tendieron a disminuir, esto se debe a que durante el almacenamiento los chocolates perdieron brillo, el cual tiene una relación directa con el índice de blancura (Pastor *et al.*, 2007).

Tabla 17: Tiempo de vida útil (días) para los chocolates A y B (Cusco y San Martín) a dos temperaturas normales de almacenamiento para el parámetro crítico de humedad

	CHOCOLATE A	CHOCOLATE B
TVU 20°C	55	58
TVU 25°C	32	33

Mexis *et al.* (2010) realizaron un estudio de calidad de envases en chocolates oscuros donde evaluaron la eflorescencia grasa como un indicador de deterioro. Los autores reportaron que las muestras de chocolate oscuro almacenadas a 20°C presentaron eflorescencia grasa significativa después de cuatro meses; sin embargo, esta no presentó un crecimiento constante ya que se observó que hasta el segundo mes de evaluación la eflorescencia tendió a disminuir, un resultado similar se evidenció experimentalmente con la pérdida de brillo de la superficie del chocolate (Daza, 2018).

Alí *et al.* (2001) evaluó chocolates con ciclos de 20°C por 16 horas y 30°C por ocho horas, también utilizó temperaturas constantes de almacenamiento de 18°C donde reportó que no hubo eflorescencia después de ocho semanas de almacenamiento, mientras que a 30°C las muestras eflorescieron a la segunda semana de almacenamiento. El autor mencionó que a 30°C de temperatura la migración de grasa hacia la superficie se incrementa en el tiempo hasta llegar a un equilibrio. Daza (2018) también observó este fenómeno en su investigación donde a 28 y 30°C las muestras presentan alto porcentaje de la materia grasa en fase líquida que migra a la superficie ocasionando que las muestras presenten su máximo índice de blancura. Lo descrito también se ha observado en el presente experimento, donde a 33°C se presentó el máximo índice de blancura en los chocolates A y B.

De este modo, Subramanian, Robert, Kilcast y Jones (1999) reportaron que a temperaturas de 20°C los chocolates tardan en eflorescer entre 12 a 18 meses, mientras que Cebula y Ziegleder (1993) encontraron que a 5°C la eflorescencia se inhibe completamente ya que a esa temperatura no se da la recristalización de las formas de βV a βVI . Cabe resaltar que si estas referencias no son compatibles con lo reportado en el presente estudio es porque los chocolates fueron evaluados sin empaque primario, por lo cual, evidentemente, se reduce su tiempo de vida.

Por otro lado, la tabla 17 muestra los tiempos de vida calculados a partir de la pérdida de calidad a causa de la humedad en los chocolates oscuros. De este modo, se tiene que a 20°C el chocolate A concluye su vida útil a los 55 días de almacenamiento, mientras que el chocolate B a los 58 días. Sin embargo, a 25°C el tiempo de vida útil se reduce a la mitad, aproximadamente; siendo 32 días para el chocolate A y 33 días para el chocolate B.

La humedad del chocolate presenta un incremento muy leve en los primeros 60 días, y luego estos valores crecen considerablemente de acuerdo con cada una de las condiciones de almacenamiento (Chica y Osorio, 2003). Los autores estudiaron la pérdida de calidad en el tiempo de chocolates de mesa sin azúcar, dando 255,87 días como tiempo de vida en anaquel en condiciones normales de almacenamiento (18°C y 80 por ciento de humedad relativa); sin embargo, estas muestras fueron evaluadas con un empaque primario de polipropileno, lo cual no se realizó en la presente investigación, ya que se hizo sin empaque (ver Anexo 17).

Es importante resaltar este último punto, ya que como menciona Robertson (2013), una de las funciones principales del empaque es mantener su contenido fuera de influencias medioambientales, tales como el agua, vapor de agua, gases, olores, microorganismos, polvo, vibraciones y fuerzas de compresión, por lo que, al exponer las piezas de chocolate sin empaque a los cambios acelerados de temperatura, se incrementa aún más el deterioro y acorta su tiempo de vida.

Asimismo, Pacheco (2016) indica que los empaques tienen una gran influencia sobre la reducción de la velocidad de deterioro del café tostado y que el impacto está determinado, generalmente, por sus propiedades de barrera al agua o vapor de agua, mientras más altas sean, mejor será la protección.

Por otro lado, cabe resaltar que existen diferentes metodologías que podrían ser usadas para determinar el tiempo de vida de productos alimenticios, usando la información de los consumidores, tal como indica (Gimenez *et al.*, 2007, citado por Montes y Trindade, 2010). En la metodología de punto de corte de la falla, la vida útil es determinada como el tiempo en el que los consumidores expresan la primera reducción significativa en la aceptabilidad promedio del producto sin embargo esto no significa que el consumidor rechace el producto (Gimenez *et al.*, 2007). Por lo que, no siempre es necesario realizar mediciones fisicoquímicas para determinar el tiempo de vida en anaquel de un producto, como se realizó en la presente investigación.

Así también lo señala Muñoz, Civille y Carr (1993), quienes indican que el tiempo de vida sensorial podría ser determinado por el tiempo que es requerido para que el nivel de aceptación promedio del producto sea reducido a cierto valor predeterminado, por ejemplo 6,0 en una escala hedónica estructurada de 9,0 puntos.

V. CONCLUSIONES

1. Los contenidos de humedad, proteínas, carbohidratos, cenizas y grasa de los chocolates oscuros con 70 por ciento de cacao de Cusco y de San Martín, presentan diferencias significativas a un nivel significancia de 0,05.
2. La eflorescencia grasa crítica de chocolates oscuros con 70 por ciento de cacao de Cusco y de San Martín, expresada como índice de blancura crítico, fue de 29,44 y 32,76; respectivamente.
3. La humedad crítica de chocolates oscuros con 70 por ciento de cacao de Cusco y de San Martín, fue de 2,09 y 1,91 g de agua/100 g de materia seca; respectivamente.
4. Las cinéticas de eflorescencia grasa (índice de blancura) y ganancia de humedad de chocolates oscuros con 70 por ciento de cacao de Cusco y de San Martín, siguen reacciones de orden cero.
5. Considerando la eflorescencia grasa como índice de blancura de los chocolates oscuros con 70 por ciento de cacao almacenados a 20°C, se determinó que el tiempo de vida útil es de 131 y 115 días para los de Cusco y San Martín, y de cinco días para ambas regiones a una temperatura de almacenamiento de 25°C.
6. Considerando el contenido de humedad de los chocolates oscuros con 70 por ciento de cacao almacenados a 20°C, se determinó que el tiempo de vida útil es de 45 y 72 días para los de Cusco y San Martín, y de 26 y 41 días a una temperatura de 25°C, respectivamente.
7. Al incrementar la temperatura a 33°C durante las pruebas aceleradas, se forma rápidamente la eflorescencia grasa en menos de 72 horas, dando lugar a los valores máximos de índice de blancura durante todo el experimento.

VI. RECOMENDACIONES

- Se recomienda reemplazar el ciclo de temperatura de 23-33°C por uno menos drástico, para evitar que haya una elevada deformación de la superficie producto de la fluidización de la manteca.
- Considerar el tiempo de evaluación más prolongado al que se usó en el presente estudio, para obtener un mayor número de puntos y un coeficiente de determinación más ajustado.
- Considerar intervalos de medición más cortos al inicio de cada ciclo (horas en lugar de días) para mejorar precisión.
- Evaluar la incidencia de otro factor de calidad además de la efluencia grasa y humedad en chocolates oscuros.

VII. BIBLIOGRAFÍA

- Abbot, J.A., Watada, A.E. y Massie, D.R. (1984). Sensory and instrument measurement of apple texture. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 109(2), p. 221–228. Recuperado de https://ucanr.edu/sites/Postharvest_Technology_Center_/files/231934.PDF.
- Afoakwa, E. O., Paterson, A., Fowler, M. y Vieira, J. (2008). Modelling tempering behaviour of dark chocolates from varying particle size distribution and fat content using response surface methodology. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9, p.527–533. doi: 10.1016/j.ifset.2008.02.002
- Aguilera, J. M., Michel, M., y Mayor, G. (2004). Fat Migration in Chocolate: Diffusion or Capillary Flow in a Particulate Solid? A Hypothesis Paper. *Journal of Food Science*, 69 (7), p. 167–174. doi: 10.1111/j.1365-2621.2004.tb13615.x
- Ali, A., Selamat, J., Che Man, Y.B. y Suria, A.M. (2001). Effect of storage temperature on texture, polymorphic structure, bloom formation and sensory attributes of filled dark chocolate. *Food chemistry* (72), p. 491-497. doi:10.1016/S0308-8146(00)00271-5
- Álvarez, C., Pérez, E. y Lares, M. (2007). Caracterización física y química de almendras de cacao fermentadas, secas y tostadas cultivadas en la región de Cuyagua, estado Aragua. *Agronomía tropical*, 57(4), p. 249-256. Recuperado en https://www.researchgate.net/publication/28239710_Caracterizacion_fisica_y_quimica_de_almendras_de_cacao_fermentadas_secas_y_tostadas_cultivadas_en_la_region_de_Cuyagua_estado_Aragua.
- Andrae-Nightingale, L. M., Lee, S-Y. y Engeseth, N. J. (2009). Textural changes in chocolate characterized by instrumental and sensory techniques. *Journal of Texture Studies*, 40, p. 427–444. doi: 10.1111/j.1745-4603.2009.00190.x

- Association of Official Analytical Chemist. (2016). Official methods of analysis of association of AOAC international. Cocoa beans and its products. Maryland, USA: William Horwitz and George W. Latimer, Jr
- American Oil Chemist's Society (2009). Method Ba 6-84. Crude Fiber, Official methods and recommended practices of AOCS. 6th Edition. Champaign IL.
- Aurand, L., Woods, A. y Wells, M. (1987). Food composition and analysis. Springer Science & Business Media. New York, USA.
- Basilio, J. E. (2015). Predicción de la vida útil de chifles de plátanos (*Musa paradisiaca*) mediante modelos matemáticos. (Tesis de maestría, Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima, Perú).
- Becket, S. T. (2000). La ciencia del chocolate. Zaragoza: Acribia.
- Beckett, S. T. (2002). La ciencia del chocolate. Zaragoza: Acribia.
- Beckett, S. T. (2008). The science of chocolate. Second edition. The Royal Society Chemistry. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Bricknell, J. y Hartel, R. (1998). Relation of fat bloom in chocolate to polymorphic transition of cocoa butter. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(11), p. 1609-1615. doi: 10.1007/S11746-998-0101-0
- Briones, V., Aguilera, J.M. y Brown, C. (2006). Effect of surface topography on color and gloss of chocolate samples. *Journal of food engineering*, 77(4), p. 776-783. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2005.08.004
- Briones, V. y Aguilera, J. (2005). Image analysis of changes in surface colour of chocolate. *Food research international*, 38(1), p. 87-94. doi: 10.1016/j.foodres.2004.09.002
- Campbell, L. (1967). Fat bloom on chocolate and its control by tempering. *Scientific and Technology Survey*, 48, p. 2-19.

- Cebula, DJ; Ziegleder, G. (1993). Studies of bloom formation using X-Ray diffraction from chocolates after long-term storage. *European journal of lipid science and technology*, 95(9), p. 340-343. doi:10.1002/LIPI.19930950907
- Chica C., Osorio S. (2003). Determinación del Tiempo de Vida en Anaquel del Chocolate de Mesa sin Azúcar en una Película de Polipropileno Biorientado. (Tesis de grado, Universidad Nacional de Colombia, Manizales, Colombia).
- Chire, G. (2019). Mejora de propiedades físicas y su efecto en el contenido de ácidos grasos en chocolate peruano aplicando superficie de respuesta. (Tesis doctoral, Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima, Perú).
- Chire, G. C., Valdivia, R. A., Orihuela, C. A. y Ureña, M. O. (2017). Assessment of physical and physicochemical quality of main chocolates traded in Peru: Evaluación de la calidad física y fisicoquímica de los principales chocolates comercializados en el Perú. *Acta Agron.*, 66 (2), p. 164-171. doi: 10.15446/acag.v66n2.53779
- Chire, G; Hartel, R. (2011). Efectos de diferentes emulsificantes en las propiedades reológicas y la eflorescencia grasa del chocolate oscuro. *Anales Científicos UNALM*, 72(1), p. 1-12.
- CODEX STAN 86-1981. [Codex Alimentarius]. (2001). Norma para la Manteca de cacao.
- Codini, M; Díaz, V; Ghirardi, M; Villavicencio. (2004). Obtención y utilización de la manteca de cacao. *Invenio: Revista de investigación académica* (12), p. 143-148. Recuperado de <https://www.redalyc.org/pdf/877/87701213.pdf>.
- Condezo, L. (2002). Predicción de la vida útil de galleta soda mediante modelos matemáticos deterministas. (Tesis de maestría, Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima, Perú).
- Cordero, Gustavo A. (2017). *Análisis sensorial de alimentos*. Madrid: AMV Ediciones, p. 475.

- Corradini, M. G. y Peleg, M. (2007). Shelf-life estimation from accelerated storage data. *Trends in Food Science & Technology*, 18, p. 37-47. doi: 10.1016/j.tifs.2006.07.011
- Curia, A., Fiszman, S., Gámbaro, A., Gómez, G., Hough, G. y López, N. (2005). Estimación de la vida útil sensorial de los alimentos. Madrid: Cytel.
- Dahlenborg, H. (2014). Fat Bloom on Confectionery Systems from core to surfaces. (Tesis doctoral, Lund University, Lund, Sweden)
- Daza, A. (2018). Cinética de eflorescencia grasa en dos tipos de chocolate oscuro peruano. (Tesis de grado, Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima, Perú).
- DeMan, J. (1999). Principles of food chemistry. 3 ed. Maryland: AVI Publishing Co.
- Elías, L. G., Jeffery, L. E., Watts, B. M., Ylimaki, G. L. (1992). Métodos sensoriales básicos para la evaluación de alimentos. Ottawa: Internacional Development Research Centre.
- Escardino, A., Berna, A. (2003). Introducción a la Ingeniería de las reacciones químicas. Valencia: Editorial Universidad de Valencia.
- Espinoza, J. (2007). Evaluación sensorial de los alimentos. La Habana, Cuba: Editorial Universitaria. 116 p.
- Fennema, O. R. (2000). Química de los alimentos. Acribia. Zaragoza, España.
- Fidalgo, A. (2012). Innovación Educativa, Introducción a la algoritmia (en línea). Madrid, España. Recuperado en <https://innovacioneducativa.wordpress.com/2012/10/09/introduccion-a-la-algoritmia/>
- Galler, M. (2011). Chocolate Pre-crystallization and its Relation to Solidification, Crystal Polymorphs and Migration Stability. (Master thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Switzerland).

- Gambaro, A., Varela, P. y Gimenez, A. (2002). Textural quality of white pan bread by sensory and instrumental measurements. *Journal of Texture Studies*, 33, p. 401–413. Recuperado de <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1111/j.1745-4603.2002.tb01356.x>
- García, C. y Molina M. (2008). Estimación de la vida útil de una mayonesa mediante pruebas aceleradas. *Revista de Ingeniería*, 18 (1-2), p. 57-64. doi: 10.15517/ring.v18i1-2.653
- García, C.; Chacón, G.; Molina, M. E. (2011). Evaluación de la vida útil de una pasta de tomate mediante pruebas aceleradas por temperatura. *Revista Ingeniería 2*. doi: 10.15517/ring.v21i2.2683
- Geankoplis, C. (2009). *Procesos de transporte y principios de procesos de separación*. México: Editorial Patria.
- Ghosh, V., Ziegler, G. y Anantheswaran, R. (2005). Moisture migration through chocolate-flavored confectionery coatings. *Journal of food engineering*, 66(2), p. 177-186. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2004.03.012
- Gil, A. (2010). (2da ed.). *Tratado de nutrición: composición y calidad nutritiva de los alimentos (Vol. 2)*. Granada: Editorial médica panamericana.
- Giménez, A., Varela, P., Salvador, A., Ares, G., Fiszman, S. y Garitta, L. (2007). Shelf life estimation of brown pan bread: A consumer approach. *Food Qual. Prefer.* 18, 196–204. doi: 10.1016/j.foodqual.2005.09.017
- Giraldo, G. I. (1999). *Métodos de estudio de vida de anaquel de los alimentos*. (Monografía, Universidad Nacional de Colombia, Manizales, Colombia). Recuperado de <http://www.bdigital.unal.edu.co/51276/1/metodosdeestudiodevidadeanaqueldelosalimentos.pdf>
- Guinard, J.X. y Mazzucchelli, R. (1999). Effects of sugar and fat on the sensory properties of milk chocolate: Descriptive analysis and instrumental measurements. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79, p. 1331–1339. Recuperado de

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/%28SICI%291097-0010%28199908%2979%3A11%3C1331%3A%3AAID-JSFA365%3E3.0.CO%3B2-4>.

Hondo, H. (2013). Modeling of Moisture Migration through Chocolate. (Thesis of Master degree, Chalmers University of Technology, Sweden).

Hough, G.; Fiszman, S. (2005). Estimación de la vida útil sensorial de los alimentos. Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. España.

Instituto Nacional de la Calidad. (2013). Chocolate y productos del chocolate: Requisitos. NTP-CODEX STAN 87 2013. Recuperado de <https://es.scribd.com/document/396385044/Ntp-codex-Stan-87-2013-Chocolate-y-Productos-Del-Chocolate#download>.

Instituto Nacional de Calidad. (2012). Chocolate: requisitos. NTP 208.002. 4ta edición. Lima, Perú.

Jardim, D. C. P., Orse, A. G., Efraim, P. y De Moura, S. C. (2011). Kinetic of white chocolate color loss. *Procedia Food Science*, 1, p. 1026-1030. doi:10.1016/j.profoo.2011.09.153

Johnson, J., Braddock, R., Chen, C. (1995). Kinetics of ascorbic acid loss and nonenzymatic browning in orange juice serum: experimental rate constants. *Journal Food Science*, 60(3), p. 502-505. doi:10.1111/j.1365-2621.1995.tb09812.x

Kemp, S., Hollowood, T. y Hort, J. (2009). *Sensory Evaluation: A practical Handbook*. Oxford, UK, Wiley-Brackwell, p.196.

Kester, J. J., Fennema, O.R. (1989). Resistance of lipid films to moisture migration. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 66(8), p. 1139. doi: 10.1007/978-1-4899-0664-9_39

- Kilcast, D. y Subramanian, P. (2000). *The Stability and Shelf Life of Food*. Woodhead Publishing Limited. England.
- Kim, I. A., Yoon, J. Y. y Lee, H. S. (2015). Measurement of consumers' sensory discrimination and preference: Efficiency of preference-difference test utilizing the 3-point preference test precedes the same-different test. *Food Sci. Biotechnol.*, 24(4), p. 1355-1362. doi: 10.1007/s10068-015-0174-0
- Kirk, R.S., Sawyer, R. y Egan, H. (1996). *Composición y análisis de alimentos de Pearson*. México, CECSA.
- Labuza, T. (1984). Application of chemical kinetics to deterioration of foods. *Chemical Education*, 61(4), p. 348-358. doi:10.1021/ED061P348
- Labuza, T., Riboh, D. (1982). Theory and applications of Arrhenius kinetics to prediction of nutrient losses in foods. *Food Technology*, 36(10), p. 66-74.
- Labuza, T. y Schmidt, M. (1985). Accelerated shelf-life testing of foods. *Food Technology*, 39 (9), p. 57-64.
- Lawless, H. y Heymann, H. (1999). *Sensory evaluation of food: principles and practices*. Maryland: Springer Science & Business Media. doi: 10.1007/978-1-4419-6488-5
- Lawless, H. T. y Heymann, H. (2010). *Sensory Evaluation of Food*. Food Science Text Series. New York: Springer.
- Lee, S.-Y., Luna-Guzmán, I., Chang, S., Barrett, D. M. y Guinard, J.-X. (1999). Relating descriptive analysis and instrumental texture data of processed diced tomatoes. *Food Qual. Prefer.*, 10, p. 447–455. doi: 10.1016/S0950-3293(99)00035-X
- Lohman, M. y Hartel, R. (1994). Effect of milk fat fractions on fat bloom in dark chocolate. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 71(3), p. 267-276. doi:10.1007/BF02638052

- Lonchamp, P. y Hartel, R. (2004). Fat bloom in chocolate and compound coatings. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106 (4), p. 241-274. doi:10.1002/ejlt.200400938
- Markov, E. y Tscheuschner, H.D. (1989). Instrumental texture studies on chocolate IV: Comparison between instrumental and sensory texture studies. *J. Texture Studies*, 20, p. 151–160. doi:10.1111/j.1745-4603.1989.tb00429.x
- Mejía, R. A.; Ruiz, c.; Portales, R. y Rojas, R. (2017). Quality profile of peruvian dark chocolate: a preliminary approach. *International symposium on cocoa research (ICSR)*.
- Mexis, S., Badeka, A., Riganakos, K. y Kontominas, M. (2010). Effect of active and modified atmosphere packing on quality retention of dark chocolates with hazelnuts. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 11(1), p. 177-186. doi: 10.1016/j.ifset.2009.09.001
- Ministerio de Agricultura y Riego. (2016). Estudio del cacao en el Perú y el Mundo: Situación actual y perspectivas en el mercado nacional e internacional al 2015. Recuperado de http://agroaldia.minagri.gob.pe/biblioteca/download/pdf/videoconferencias/2017/estudio_cacao_para_iica.pdf.
- Mixan, E. (2014). Experiencia profesional adquirida en la empresa Negusa Corp. S.A. – lima, en el área de Control de calidad para la elaboración de chocolate. (Tesis de grado, Universidad Nacional de la Amazonía Peruana, Iquitos, Perú). Recuperado de http://repositorio.unapiquitos.edu.pe/bitstream/handle/UNAP/3669/Emerson_Tesis_Titulo_2014.pdf?sequence=1&isAllowed=y.
- Montes, N. D. y Trindade, M. A. (2010). Estimating sensory shelf life of chocolate and carrot cupcakes using acceptance tests. *Journal of Sensory Studies*, 25, p. 260–279. doi: 10.1111/j.1745-459X.2009.00256.x

- Muñoz, A.M., Civille, V.G. y Carr, B.T. (1993). *Sensory Evaluation in Quality Control*, 2nd Ed., Academic Press, Inc., Orlando, FL.
- Nestius-Svensson, L. V. (2011). *Novel tools to monitor the solidification process in chocolate*. (Master thesis, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden).
- Neter, J. (1983). *Applied linear regression models*. Illinois: Richard D. Irwin, Inc.
- Nielsen, S. (2003). *Food Analysis*. 3 ed. New York: Kluwer Academic Plenum Publishers.
- Nollet, L.M.L. (1996). *Handbook of Food Analysis*. New York: M. Dekker.
- Nopens, I., Foubert, I., De Graef, V., Van Laere, D., Dewettinck, K y Vanrolleghem, P. (2008). Automated image analysis tool for migration fat bloom evaluation of chocolate coated food products. *Food Science and Technology*, 41 (2008), p. 1884-1891. doi: 10.1016/j.lwt.2008.01.008
- Oficina Española de Patentes y Marcas. (2001). *Método para retrasar la eflorescencia de grasa en masas de confitería con base grasa*. (ES2158926 T3. Madrid, España).
- Pacheco, V. R. (2016). *Estimación del tiempo de vida útil del café tostado tipo premium (coffea arabica) en diferentes empaques mediante pruebas aceleradas*. (Tesis de grado, Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima, Perú).
- Pastor, C. (2010). *Recubrimientos comestibles a base hidroxipropil metilcelulosa caracterización y aplicación*. (Tesis doctoral, Universidad Politecnica de Valencia, Valencia, España).
- Pastor, C., Santamaría, J., Chiralt, A. y Aguilera, J. (2007). Gloss and colour of dark chocolate during storage. *Food science and technology international*, 13(1), p. 27-34. doi:10.1177/1082013207075664

- Prieto, J., Prieto, F., Román, A., Otazo, E. y Méndez. (2012). Correlación de modelos matemáticos de adsorción de humedad en cereales para desayuno. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(1), p. 137-150. Recuperado de <https://www.redalyc.org/pdf/3236/323627685013.pdf>
- Prosky, L., Asp, N.G., Furda, I., DeVries, J.W., Schweizer, T.F. y Harland, B.F. (1985). Determination of total dietary fiber in foods and food products: collaborative study. *Journal-Association of official analytical chemists*, 68 (4), p. 677-679.
- Restrepo, A. F., Montoya C. A. (2010). Implementación y diseño de procedimiento para determinación de vida útil de quesos frescos, chorizos frescos y aguas en bolsa. (Tesis de grado. Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia) Recuperado de <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/11059/1787/1/6640286R436.pdf>.
- Rivera, J. Y. (2016). Estimación del tiempo de vida útil del café verde y pergamino (*Coffea arabica*) en diferentes empaques mediante pruebas aceleradas. (Tesis de grado, Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima, Perú).
- Robertson, G. L. (2013). *Food packaging: Principles and Practice*. London: CRC Press.
- Rosenthal, A. J. (2001). *Textura de los alimentos: Medida y percepción*. Zaragoza: Acribia.
- Rubio, E. (2004). Determinación del tiempo óptimo de homogenización de partículas en un mezclador de volteo tipo pantalón. (Tesis de grado, Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima, Perú).
- Silva, R. C., Minim, V. P., Silva, A. y Minim, L. A. (2014). Number of judges necessary for descriptive sensory tests. *Food Quality and Preference*, 31, p. 22–27. doi:10.1016/j.foodqual.2013.07.010
- Singh, P. (1996). *Computer applications in Food Technology. Use of Spreadsheets in Graphical, Statistical, and Process Analyses*. Recuperado en <https://gpadampur.files.wordpress.com/2015/08/02-computer-applications-in-food-technology-r-paul-singh-notes-2014.pdf>.

- Subramanian, P; Robert, C; Kilcast, D; Jones, S. (1999). Accelerated shelf-life testing of chocolate products. Leatherhead Food Research Association Research Report N° 738.
- Svanberg, L. (2012). Pre-crystallization processing of dark chocolate – effect on fat crystal structure and product properties. (Thesis Doctoral, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Switzerland).
- Torres, M. (2012). Influencia de las características y procesado del grano de cacao en la composición físico-química y propiedades sensoriales del chocolate negro. (Tesis doctoral, Universidad de Vic- Escuela Politécnica Superior, Barcelona, España).
- Ulín-Montejo, F., Salinas-Hernández, R. y Gonzáles, G. (2010). Estimación de vida útil mediante análisis de datos censurados y pruebas de vida acelerada. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/245025630_Estimacion_de_Vida_Util_Mediante_Analisis_de_Datos_Censurados_y_Pruebas_de_Vida_Acelerada.
- Ureña, M. O. Y D'Arrigo, M. (1997). Nuevo método para el tratamiento de datos obtenidos a partir de pruebas descriptivas.-Aplicación en una guía para la evaluación sensorial del espárrago peruano enlatado. Lima: Ediagraria.
- Ureña, M. O., D'Arrigo, M. y Girón, O. (1999). Evaluación sensorial de los alimentos: Aplicación didáctica. Lima: Editorial Agraria.
- Watts, B. M., Ylimaki, G. L., Jeffery, L. E. y Elias, L. G. (1989). Basic sensory methods for food evaluation. Recuperado de <https://idl-bnc-idrc.dspacedirect.org/bitstream/handle/10625/2844/IDL-2844.pdf?sequence=1>.
- Wootton, M.; Weeden, D. y Munk, N. (1970). Mecanism of fat migration in chocolate enrobed goods. Chemical industry (32), p. 1052-1053.
- Zarringhalami, S., Ali, M., Barzegar, M. y Hamidi-Esfehani, Z. (2010). Enzymatically modified tea seed oil as cocoa butter replacer in dark chocolate. International Journal

of Food Science and Technology, 45, p. 540–545. doi:10.1111/j.1365-2621.2009.02162.x

Ziegleder, G. (1997). Fat bloom and migration. *The Manufacturing Confectionary*, 77, p. 43–44.

VIII. ANEXOS

ANEXO 1: DATOS DE COMPOSICIÓN PROXIMAL EN TRES REPETICIONES DE CHOCOLATES OSCUROS CON 70 POR CIENTO DE CACAO PERUANO

Componente (%)	Réplica	Cusco	San Martín
Proteína cruda	1	8,86	7,84
Humedad	1	1,61	1,35
Grasa cruda	1	44,51	40,91
Fibra Cruda	1	1,71	1,34
Cenizas	1	2,23	1,81
Carbohidratos	1	42,79	48,08
Proteína cruda	2	8,58	7,60
Humedad	2	1,64	1,49
Grasa cruda	2	44,54	41,19
Fibra Cruda	2	1,54	1,44
Cenizas	2	2,22	1,79
Carbohidratos	2	43,01	47,93
Proteína cruda	3	8,91	7,32
Humedad	3	1,68	1,36
Grasa cruda	3	44,50	41,02
Fibra Cruda	3	1,78	1,48
Cenizas	3	2,23	1,60
Carbohidratos	3	42,69	48,71

ANEXO 2: ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA COMPOSICIÓN PROXIMAL DE LOS CHOCOLATES A (CUSCO) Y B (SAN MARTÍN)

Resumen Estadístico

	<i>Proteína % Cusco</i>	<i>Proteína % San Martin</i>
Recuento	3	3
Promedio	8.7826	7.58517
Desviación Estándar	0.176495	0.262823
Coefficiente de Variación	2.0096%	3.46496%
Mínimo	8.5806	7.3157
Máximo	8.907	7.8408
Rango	0.3264	0.5251
Sesgo Estandarizado	-1.12858	-0.167015
Curtosis Estandarizada		

Prueba t para comparar medias

Hipótesis nula: $media1 = media2$

Hipótesis Alt.: $media1 < media2$

suponiendo varianzas iguales: $t = 6.55119$ valor-P = 0.00280701

Se rechaza la hipótesis nula para $\alpha = 0.05$.

Resumen Estadístico

	<i>Humedad % Cusco</i>	<i>Humedad % San Martin</i>
Recuento	3	3
Promedio	1.64253	1.3983
Desviación Estándar	0.0325001	0.0783424
Coefficiente de Variación	1.97865%	5.60269%
Mínimo	1.61	1.3502
Máximo	1.675	1.4887
Rango	0.065	0.1385
Sesgo Estandarizado	-0.0065271	1.2172
Curtosis Estandarizada		

Prueba t para comparar medias

Hipótesis nula: $media1 = media2$

Hipótesis Alt.: $media1 < media2$

suponiendo varianzas iguales: $t = -4.98755$ valor-P = 0.0075567

Se rechaza la hipótesis nula para $\alpha = 0.05$.

<<Continuación>>

Resumen Estadístico

	<i>Grasa cruda % Cusco</i>	<i>Grasa cruda% San Martín</i>
Recuento	3	3
Promedio	44.5155	41.0398
Desviación Estándar	0.0231321	0.138519
Coefficiente de Variación	0.0519641%	0.337523%
Mínimo	44.4982	40.9123
Máximo	44.5418	41.1872
Rango	0.0436	0.2749
Sesgo Estandarizado	1.04557	0.44626
Curtosis Estandarizada		

Prueba t para comparar medias

Hipótesis nula: media1 = media2

Hipótesis Alt.: media1 < media2

suponiendo varianzas iguales: t = 42.8668 valor-P = 0.00000177047

Se rechaza la hipótesis nula para alfa = 0.05.

Resumen Estadístico

	<i>Fibra cruda % Cusco</i>	<i>Fibra cruda % San Martín</i>
Recuento	3	3
Promedio	1.67677	1.42137
Desviación Estándar	0.124461	0.0713975
Coefficiente de Variación	7.42267%	5.02316%
Mínimo	1.5393	1.3425
Máximo	1.7818	1.4816
Rango	0.2425	0.1391
Sesgo Estandarizado	-0.772886	-0.773872
Curtosis Estandarizada		

Prueba t para comparar medias

Hipótesis nula: media1 = media2

Hipótesis Alt.: media1 < media2

suponiendo varianzas iguales: t = -3.083 valor-P = 0.0368236

Se rechaza la hipótesis nula para alfa = 0.05.

<<Continuación>>

Resumen Estadístico

	<i>Cenizas % Cusco</i>	<i>Cenizas % San Martín</i>
Recuento	3	3
Promedio	2.2288	1.73627
Desviación Estándar	0.00430349	0.118213
Coefficiente de Variación	0.193085%	6.80848%
Mínimo	2.2244	1.6003
Máximo	2.233	1.8147
Rango	0.0086	0.2144
Sesgo Estandarizado	-0.14756	-1.18182
Curtosis Estandarizada		

Prueba t para comparar medias

Hipótesis nula: media1 = media2

Hipótesis Alt.: media1 <> media2

suponiendo varianzas iguales: t = -7.21177 valor-P = 0.00196003

Se rechaza la hipótesis nula para alfa = 0.05.

Resumen Estadístico

	<i>Carbohidratos totales % Cusco</i>	<i>Carbohidratos totales % San Martín</i>
Recuento	3	3
Promedio	42.8304	48.2405
Desviación Estándar	0.164929	0.411932
Coefficiente de Variación	0.385075%	0.853915%
Mínimo	42.6867	47.9313
Máximo	43.0105	48.7081
Rango	0.3238	0.7768
Sesgo Estandarizado	0.66696	1.04293
Curtosis Estandarizada		

Prueba t para comparar medias

Hipótesis nula: media1 = media2

Hipótesis Alt.: media1 <> media2

suponiendo varianzas iguales: t = -21.1178 valor-P = 0.0000297226

Se rechaza la hipótesis nula para alfa = 0.05.

ANEXO 3: NORMA TÉCNICA PERUANA PARA CHOCOLATE

CUADRO 1 - Cuadro resumido de los requisitos de composición del capítulo 4²

(Porcentaje % calculado sobre la materia seca en el producto y después de haber deducido el peso de los otros productos alimenticios comestibles autorizados del capítulo 2)

PRODUCTOS	COMPONENTES (%)						
	Manteca de cacao	Extracto seco magro de cacao	Total de extracto seco de cacao	Materia grasa de la leche	Total de extracto seco magro de la leche	Almidón / Harina	Avellanas
2.1 TIPOS DE CHOCOLATE (COMPOSICIÓN)							
2.1.1 Chocolate	≥ 18	≥14	≥35				
2.1.1.1 Chocolate a la taza	≥ 18	≥14	≥35			< 8	
2.1.2 Chocolate dulce / familiar	≥ 18	≥12	≥30				
2.1.2.1 Chocolate familiar a la taza	≥ 18	≥12	≥30			< 18	
2.1.3 Chocolate de cobertura	≥ 31	≥2,5	≥35				
2.1.4 Chocolate con leche		≥2,5	≥25	2,5-3,5	12-14		
2.1.5 Chocolate con leche familiar		≥2,5	≥20	≥5	≥20		
2.1.6 Chocolate de cobertura con leche		≥2,5	≥25	≥3,5	≥14		
2.1.7 Otros productos de chocolate							

<<Continuación>>

PRODUCTOS	COMPONENTES (%)						
	Manteca de cacao	Extracto seco magro de cacao	Total de extracto seco de cacao	Materia grasa de la leche	Total de extracto seco magro de la leche	Almidón / Harina	Avellanas
2.1.7.1. Chocolate blanco	≥20			2,5-3,5	≥14		
2.1.7.2 Chocolate Gianduja		≥8	≥32				≥20 y ≤40
2.1.7.3 Chocolate Gianduja con leche		≥2,5	≥25	2,5-3,5	≥10		≥15 y ≤40
2.1.7.4 Chocolate para mesa							
2.1.7.4.1 Chocolate para mesa	≥11	≥9	≥20				
2.1.7.4.2 Chocolate semi amargo para mesa	≥15	≥14	≥30				
2.1.7.4.3 Chocolate amargo para mesa	≥22	≥18	≥40				
2.2 TIPOS DE CHOCOLATE (formas)							
2.2.1 Chocolate en formas cilíndricas, copos y en hojuelas/kibles							
2.2.1.1 Chocolate en formas cilíndricas, copos/hojuelas /kibles	≥12	≥14	≥32				
2.2.1.2 Chocolate con leche en formas cilíndricas, gotas (chips) y en hojuelas/kibles		≥2,5	≥20	≥3	≥12		
2.2.2 Chocolate relleno (véase el apartado 2.2.2)							
2.2.3 Bombones de chocolate (véase el apartado 2.2.3)							

ANEXO 4: VALORES DE ÍNDICE DE BLANCURA EN EL TIEMPO PARA EL CHOCOLATE A Y B EN SEIS REPETICIONES, PARA EL CICLO DE 17-27°C

		CHOCOLATE A: CUSCO					
DÍA	INDICE DE BLANCURA						
	R1	R2	R3	R4	R5	R6	
0	27,05	27,05	27,05	27,05	27,05	27,05	
1	28,56	28,42	28,27	28,57	28,56	28,57	
2	28,57	28,46	28,31	28,61	28,56	28,58	
3	28,58	28,48	28,38	28,67	28,64	29,14	
10	28,95	29,46	28,90	28,84	28,93	29,53	
15	30,08	30,39	29,89	29,73	29,93	30,64	
18	28,98	29,21	28,73	28,72	28,70	29,38	
20	29,72	29,48	29,36	29,64	30,01	30,41	
23	30,08	29,87	29,76	30,04	30,42	30,79	

		CHOCOLATE B: SAN MARTÍN					
DÍA	INDICE DE BLANCURA						
	R1	R2	R3	R4	R5	R6	
0	27,82	27,82	27,82	27,82	27,82	27,82	
1	29,90	29,88	29,95	29,90	29,89	29,92	
2	29,88	29,90	29,98	29,97	29,95	29,94	
3	30,35	30,52	30,39	30,44	30,21	30,66	
7	30,63	30,82	30,67	30,70	30,48	30,93	
10	30,51	31,10	31,60	31,08	31,28	31,33	
15	31,27	31,82	32,00	31,39	31,32	31,59	
18	31,43	31,74	31,45	31,52	31,33	31,44	
20	34,14	34,24	33,81	34,46	34,14	34,26	
23	38,39	38,76	38,47	39,13	38,76	38,90	

ANEXO 5: VALORES DE ÍNDICE DE BLANCURA EN EL TIEMPO PARA EL CHOCOLATE A Y B EN SEIS REPETICIONES, PARA EL CICLO DE 20-30°C

CHOCOLATE A: CUSCO						
DÍA	ÍNDICE DE BLANCURA					
	R1	R2	R3	R4	R5	R6
0	27,05	27,05	27,05	27,05	27,05	27,05
1	29,68	30,13	29,92	30,11	29,94	29,82
2	29,17	29,60	29,24	29,46	29,25	29,20
3	29,08	30,22	30,43	29,84	29,62	30,17
7	31,90	34,86	31,52	29,89	28,96	30,89
10	32,56	35,59	32,30	30,52	29,69	32,01
14	34,23	37,20	34,01	32,27	31,46	33,70
16	35,38	38,28	35,19	33,50	32,70	34,86
18	36,10	38,94	36,08	34,36	33,47	35,65
20	36,40	39,22	36,40	34,68	33,82	35,98

CHOCOLATE B: SAN MARTÍN						
DÍA	ÍNDICE DE BLANCURA					
	R1	R2	R3	R4	R5	R6
0	27,82	27,82	27,82	27,82	27,82	27,82
1	30,05	30,48	30,46	29,99	29,77	29,60
2	29,20	29,78	29,69	29,55	29,36	29,14
3	29,37	29,85	29,68	29,51	29,46	29,20
7	31,15	31,89	31,12	31,37	31,17	30,59
10	36,40	39,22	36,40	34,68	33,82	35,98
14	36,40	39,22	36,40	34,68	33,82	35,98
16	38,06	40,79	38,11	36,45	35,61	37,63
18	39,29	41,95	39,33	37,71	36,87	38,48
20	40,25	42,87	40,32	38,74	37,91	39,46

ANEXO 6: VALORES DE ÍNDICE DE BLANCURA EN EL TIEMPO PARA EL CHOCOLATE A Y B EN SEIS REPETICIONES, PARA EL CICLO DE 23-33°C

CHOCOLATE A: CUSCO						
DÍA	ÍNDICE DE BLANCURA					
	R1	R2	R3	R4	R5	R6
0	27,05	27,05	27,05	27,05	27,05	27,05
2	40,87	46,45	39,34	36,25	40,55	36,80
4	39,14	43,92	40,79	38,66	42,97	35,77
7	38,50	40,76	41,25	40,65	41,00	40,43
8	38,59	40,79	41,88	40,87	42,47	41,28
10	38,80	40,86	41,97	41,06	42,69	41,33
13	38,96	40,93	42,13	41,17	42,78	41,40
15	38,97	40,98	42,16	41,22	42,93	41,48
17	38,98	41,00	42,16	41,24	42,94	41,50
20	38,99	41,01	42,19	41,42	43,01	41,50

CHOCOLATE B: SAN MARTÍN						
DÍA	ÍNDICE DE BLANCURA					
	R1	R2	R3	R4	R5	R6
0	27,82	27,82	27,82	27,82	27,82	27,82
2	52,02	52,63	50,12	50,34	51,52	53,80
4	51,27	50,95	49,20	49,40	51,35	52,29
7	48,88	49,26	48,41	48,14	49,49	50,32
8	49,84	49,57	48,83	48,24	49,86	50,89
10	50,09	49,94	48,89	48,29	49,93	50,97
13	50,20	50,16	49,02	48,76	50,35	51,28
15	50,24	50,22	49,05	48,78	50,35	51,32
17	50,25	50,22	49,07	48,78	50,36	51,33
20	50,27	50,26	49,08	48,79	50,37	51,34

ANEXO 7: VALORES DE HUMEDAD EN BASE SECA EN EL TIEMPO PARA EL CHOCOLATE A Y B EN SEIS REPETICIONES, PARA EL CICLO DE 17-27°C

CHOCOLATE A: CUSCO						
DÍA	HUMEDAD (Base Seca)					
	R1	R2	R3	R4	R5	R6
0	1,031	1,031	1,031	1,031	1,031	1,031
1	1,031	1,031	1,031	1,031	1,031	1,031
2	1,031	0,814	1,031	1,031	1,031	1,031
3	1,241	1,247	1,255	1,248	1,240	1,242
6	1,241	1,247	1,255	1,248	1,240	1,242
10	1,241	1,247	1,479	1,248	1,240	1,242
15	1,451	1,247	1,479	1,465	1,240	1,454
20	1,451	1,464	1,479	1,465	1,240	1,454
23	1,451	1,464	1,479	1,682	1,240	1,454

CHOCOLATE B: SAN MARTÍN						
DÍA	HUMEDAD (Base Seca)					
	R1	R2	R3	R4	R5	R6
0	1,051	1,051	1,051	1,051	1,051	1,051
1	1,051	1,051	1,051	1,051	1,051	1,051
2	1,051	1,051	1,051	1,051	1,051	1,051
3	1,051	1,270	1,275	1,051	1,285	1,281
6	1,051	1,270	1,051	1,051	1,285	1,051
10	1,263	1,270	1,275	1,265	1,285	1,281
15	1,263	1,489	1,275	1,265	1,520	1,051
20	1,263	1,489	1,500	1,265	1,520	1,511
23	1,263	1,489	1,275	1,265	1,520	1,511

ANEXO 8: VALORES DE HUMEDAD EN BASE SECA EN EL TIEMPO PARA EL CHOCOLATE A Y B EN SEIS REPETICIONES, PARA EL CICLO DE 20-30°C

CHOCOLATE A: CUSCO						
DÍA	HUMEDAD (Base Seca)					
	R1	R2	R3	R4	R5	R6
0	1,031	1,031	1,031	1,031	1,031	1,031
1	1,264	1,031	1,259	1,031	1,031	1,258
2	1,264	1,260	1,259	1,472	1,242	1,485
3	1,031	1,260	1,259	1,251	1,242	1,485
6	1,264	1,718	1,259	1,472	1,242	1,485
8	1,264	1,718	1,487	1,472	1,454	1,485
10	1,264	1,947	1,487	1,472	1,454	1,485
13	1,498	2,405	1,487	1,692	1,878	1,712
15	1,498	2,634	1,715	1,692	1,878	1,712
17	1,732	2,863	1,715	1,692	1,878	1,712
20	1,732	2,863	1,715	1,692	1,878	1,712

CHOCOLATE B: SAN MARTÍN						
DÍA	HUMEDAD (Base Seca)					
	R1	R2	R3	R4	R5	R6
0	1,051	1,051	1,051	1,051	1,051	1,051
1	1,670	1,051	1,051	1,051	1,051	1,051
2	1,257	1,274	1,248	1,051	1,466	1,051
3	1,463	1,051	1,248	1,262	1,258	1,051
6	1,257	1,051	1,248	1,262	1,258	1,280
8	1,257	1,051	1,248	1,262	1,258	1,280
10	1,257	1,051	1,444	1,262	1,466	1,280
13	1,463	1,274	1,641	1,473	1,466	1,508
15	1,463	1,274	1,641	1,473	1,673	1,508
17	1,670	1,497	1,837	1,684	1,673	1,737
20	1,670	1,497	1,837	1,684	1,673	1,737

ANEXO 9: VALORES DE HUMEDAD EN BASE SECA EN EL TIEMPO PARA EL CHOCOLATE A Y B EN SEIS REPETICIONES, PARA EL CICLO DE 23-33°C

CHOCOLATE A: CUSCO						
DÍA	HUMEDAD (Base Seca)					
	R1	R2	R3	R4	R5	R6
0	1,031	1,031	1,031	1,031	1,031	1,031
1	1,251	1,244	1,031	1,031	1,236	1,243
2	1,251	1,458	1,031	1,244	1,236	1,243
3	1,471	1,458	1,231	1,244	1,236	1,243
6	1,691	1,671	1,231	1,457	1,441	1,455
8	1,691	1,671	1,231	1,670	1,647	1,667
10	1,691	1,671	1,432	1,670	1,647	1,667
13	1,911	1,885	1,633	1,883	1,852	1,880
15	1,911	1,885	1,633	1,883	1,852	1,880
17	1,911	1,885	1,633	1,883	1,852	1,880

CHOCOLATE B: SAN MARTÍN						
DÍA	HUMEDAD (Base Seca)					
	R1	R2	R3	R4	R5	R6
0	1,051	1,051	1,051	1,051	1,051	1,051
1	1,264	1,261	1,236	1,271	1,449	1,468
2	1,477	1,471	1,236	1,490	1,449	1,677
3	1,477	1,471	1,236	1,490	1,449	1,468
6	1,690	1,681	1,421	1,710	1,648	1,677
8	1,690	1,681	1,421	1,710	1,648	1,677
10	1,904	1,681	1,606	1,930	1,847	2,095
13	1,904	2,101	1,606	1,930	1,847	2,095
15	2,117	1,891	1,606	1,930	1,847	1,886
17	1,904	1,891	1,606	1,930	1,847	1,886

ANEXO 10: PROCEDIMIENTO DE EVALUACIÓN SENSORIAL PARA LA DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD Y BLANCURA CRÍTICA DE LOS CHOCOLATES OSCUROS



i) Evaluación sensorial preliminar, ii) y iii) Método sensorial del tacto y iv) Muestras de chocolate con ganancia de humedad

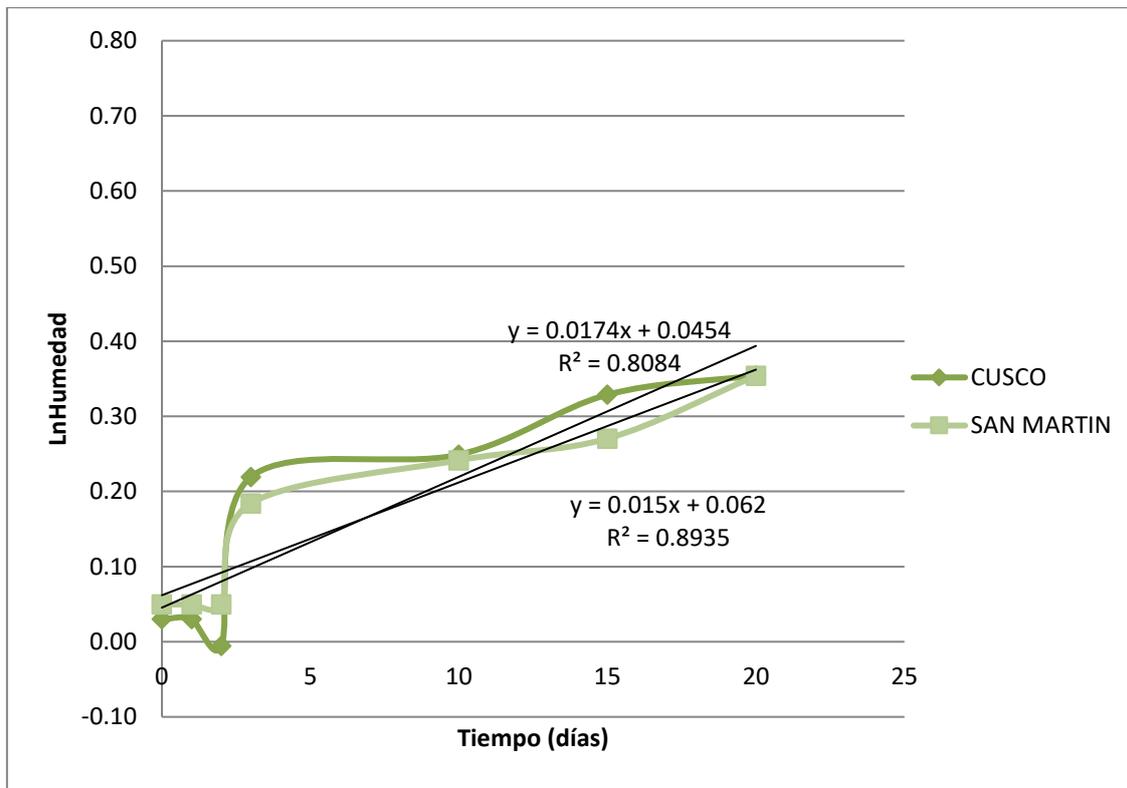
ANEXO 11: EVALUACIÓN PRELIMINAR DE EFLORESCENCIA GRASA A 25°C PARA DETERMINAR EL ÍNDICE DE BLANCURA CRÍTICO EN CHOCOLATES OSCUROS

Tiempo (días)	CHOCOLATE A		CHOCOLATE B	
	Índice de blancura (IB)	Promedio ± Desv. Estándar	Índice de blancura (IB)	Promedio ± Desv. Estándar
0	27,03	27,05 ± 0,10	28,12	27,82 ± 0,31
	26,96		27,85	
	27,16		27,50	
1	27,18	27,21 ± 0,04	28,48	28,33 ± 0,15
	27,20		28,18	
	27,26		28,32	
2	27,98	28,02 ± 0,39	29,24	29,19 ± 0,08
	27,65		29,10	
	28,43		29,22	
3	28,92	28,74 ± 0,26	30,79	30,85 ± 0,07
	28,86		30,93	
	28,45		30,84	
4	28,45	28,50 ± 0,07	31,05	3,68 ± 0,32
	28,47		31,12	
	28,58		31,02	
5	29,03	28,83 ± 0,33	31,76	31,92 ± 0,18
	29,00		32,11	
	28,45		31,90	
6	29,48	29,44 ± 0,06	32,70	32,76 ± 0,09
	29,38		32,71	
	29,47		32,86	

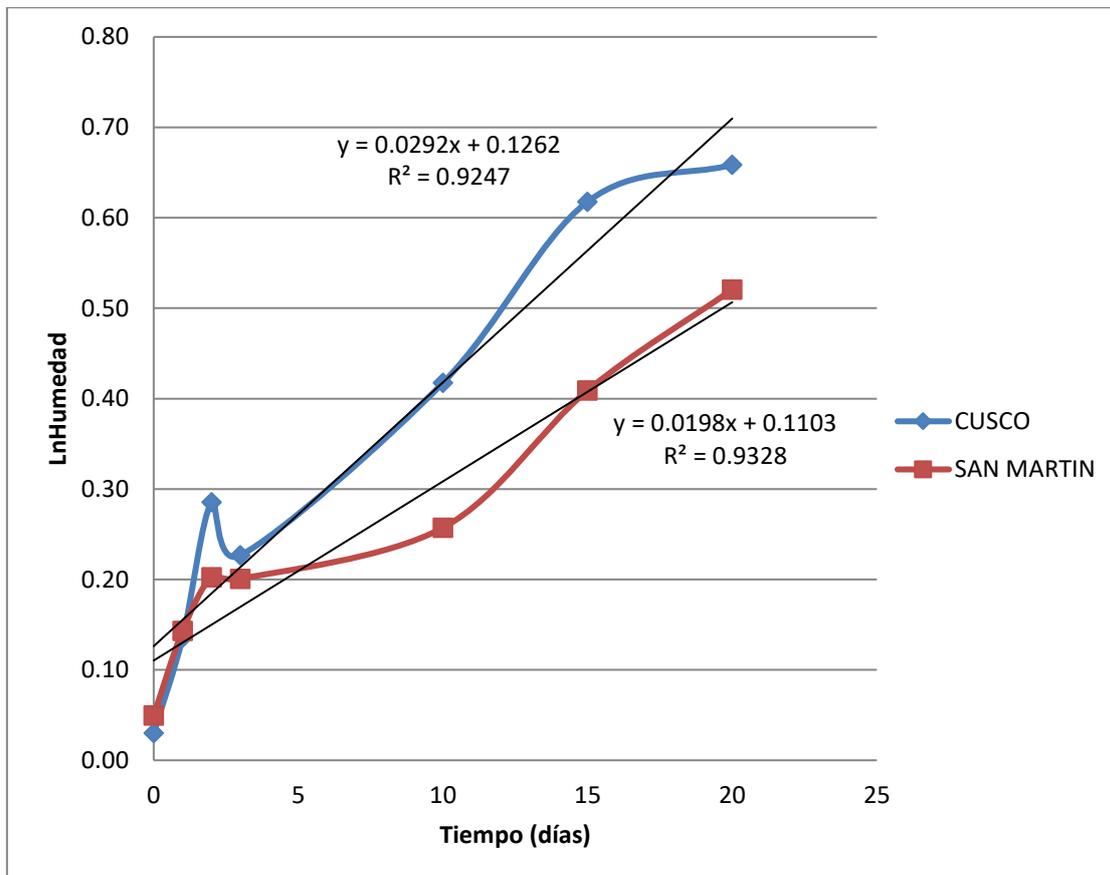
ANEXO 12: EVALUACIÓN PRELIMINAR DE GANANCIA DE HUMEDAD EN CONDICIONES EXTREMAS DE HUMEDAD RELATIVA (100 POR CIENTO HR) PARA LOS CHOCOLATES OSCUROS

Tiempo (días)	CHOCOLATE A		CHOCOLATE B	
	Humedad (base seca)	Promedio \pm Desv. Estándar	Humedad (base seca)	Promedio \pm Desv. Estándar
0	1,01	1,04 \pm 0,02	1,08	1,05 \pm 0,03
	1,05		1,04	
	1,04		1,03	
1	2,39	2,09 \pm 0,26	1,79	1,91 \pm 0,16
	1,91		1,84	
	1,99		2,09	
2	2,82	2,67 \pm 0,25	2,22	2,15 \pm 0,08
	2,81		2,16	
	2,38		2,06	
3	2,92	3,36 \pm 0,56	3,45	3,35 \pm 0,38
	3,16		3,66	
	3,99		2,92	
4	3,25	3,38 \pm 0,52	3,50	3,68 \pm 0,32
	2,95		4,05	
	3,95		3,49	
5	4,08	4,11 \pm 0,13	3,72	3,96 \pm 0,32
	4,01		4,32	
	4,25		3,83	
6	4,04	4,34 \pm 0,35	4,21	3,98 \pm 0,78
	4,72		4,62	
	4,26		3,12	

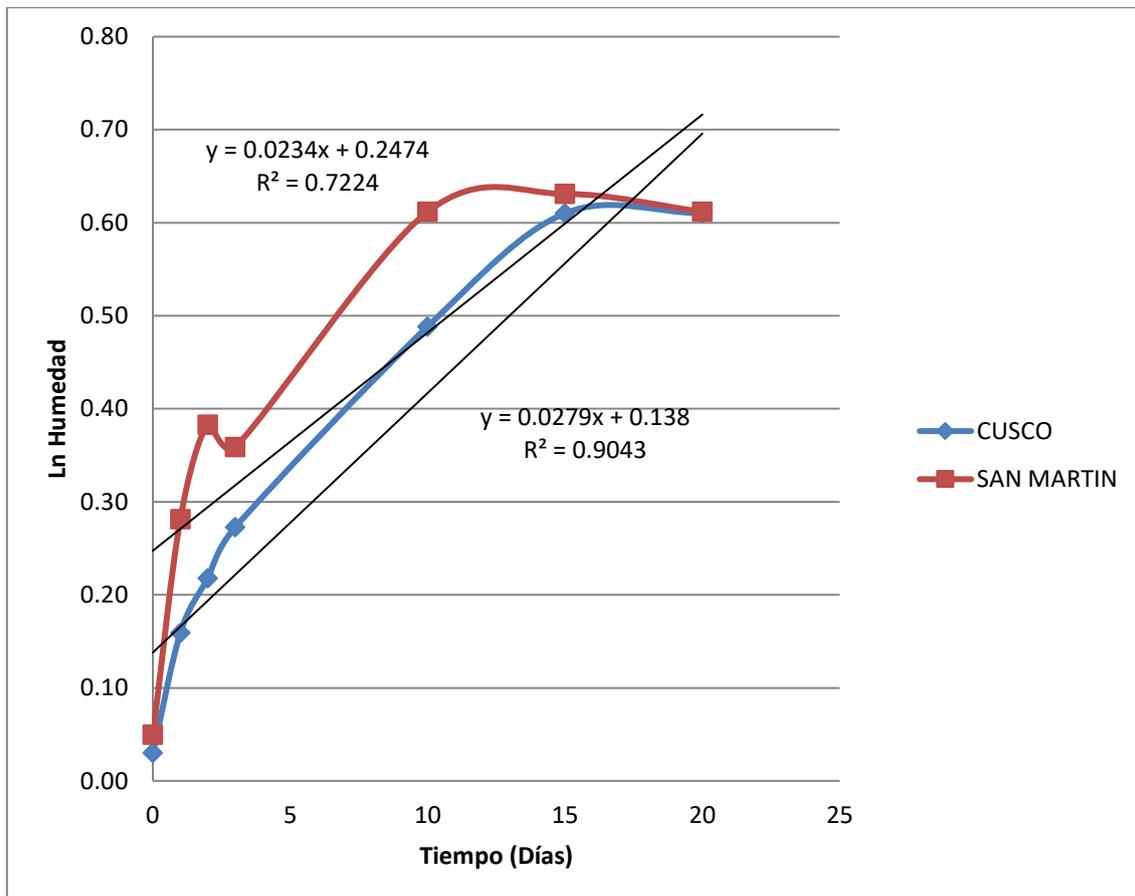
ANEXO 13: SIMULACIÓN DE LA RELACIÓN ENTRE LA HUMEDAD Y EL TIEMPO (DÍAS) DE ACUERDO CON UNA REACCIÓN DE PRIMER ORDEN, CON CICLO DE TEMPERATURA DE 17-27°C



ANEXO 14: SIMULACIÓN DE LA RELACIÓN ENTRE LA HUMEDAD Y EL TIEMPO (DÍAS) DE ACUERDO CON UNA REACCIÓN DE PRIMER ORDEN, CON CICLO DE TEMPERATURA DE 20-30°C



ANEXO 15: SIMULACIÓN DE LA RELACIÓN ENTRE LA HUMEDAD Y EL TIEMPO (DÍAS) DE ACUERDO CON UNA REACCIÓN DE PRIMER ORDEN, CON CICLO DE TEMPERATURA DE 23-33°C



ANEXO 16: OBTENCIÓN DE LAS ECUACIONES DE ARRHENIUS EN LA EVALUACIÓN DEL TIEMPO DE VIDA POR LOS PARÁMETROS DE HUMEDAD E ÍNDICE DE BLANCURA EN CHOCOLATES OSCUROS

a) Datos utilizados en el modelamiento de Arrhenius según el parámetro de humedad.

			CUSCO				SAN MARTÍN			
T (°C)	T promedio (°C)	T absoluta (°K)	K	LnK	1/T	R2	K	LnK	1/T	R2
17-27	22	295	0,081	-2,513	0,00339	0,883	0,1865	-1,679	0,003	0,8862
20-30	25	298	0,3464	-1,060	0,00336	0,9641	0,5528	-0,593	0,003	0,9455
23-33	28	301	3,887	1,358	0,00332	0,2382	6,8099	1,918	0,003	0,1059

<<Continuación>>

b) Datos utilizados en el modelamiento de Arrhenius según el parámetro de índice de blancura.

			CUSCO				SAN MARTÍN			
T (°C)	T promedio (°C)	T absoluta (°K)	K	LnK	1/T	R2	K	LnK	1/T	R2
17-27	22	295	0,0028	-5,878	0,00339	0,883	0,0059	-5,133	0,0034	0,8862
20-30	25	298	0,0106	-4,547	0,00336	0,9641	0,0161	-4,129	0,0034	0,9455
23-33	28	301	0,1174	-2,142	0,00332	0,2382	0,179	-1,720	0,0033	0,1059

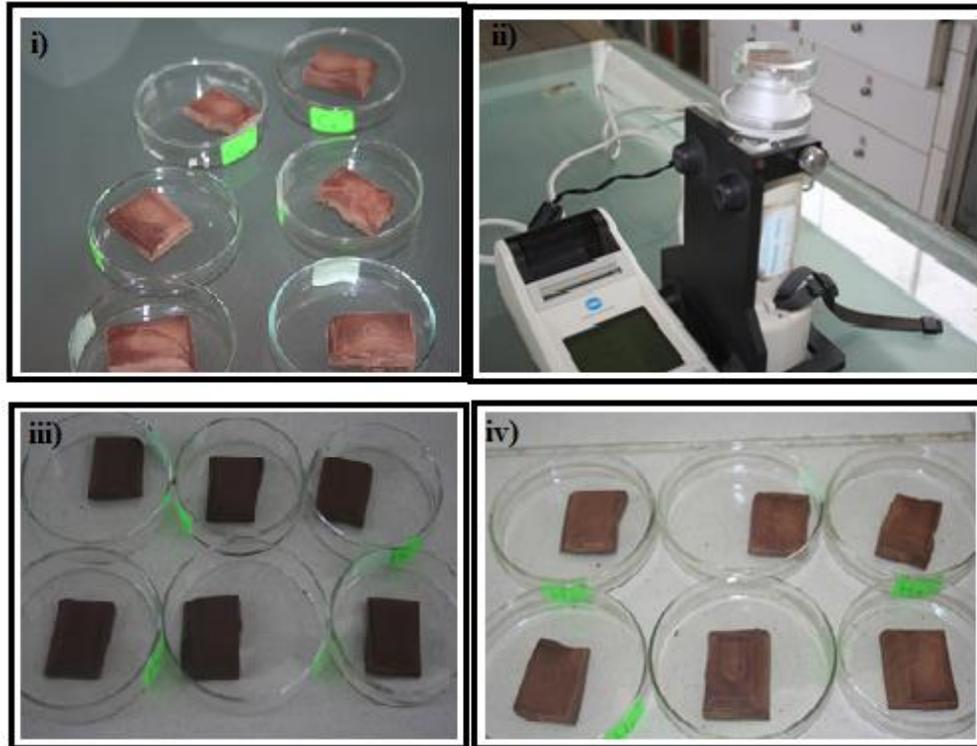
ANEXO 17: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LAS PRUEBAS ACELERADAS DE VIDA ÚTIL DE LOS CHOCOLATES OSCUROS CUSCO Y SAN MARTÍN

a) Condiciones iniciales de los chocolates y su distribución en las campanas



<<Continuación>>

b) Medición de los parámetros de color (eflorescencia grasa)



i) Eflorescencia grasa luego del almacenamiento acelerado, ii) Instrumento de medición: colorímetro, iii) chocolates Cusco al intermedio del almacenamiento acelerado y iv) chocolates San Martín al intermedio del almacenamiento acelerado