UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Escola Superior d'Agricultura de Barcelona

ESTUDI DE L'EXTRUSIÓ DE LA XOCOLATA MITJANÇANT LA TECNOLOGIA D'IMPRESSIÓ 3D

Treball final de grau

Enginyeria Alimentària

Autora: Laura Bonet López

Tutora: Montserrat Pujolà

Cotutor: Felip Fenollosa (Fundació CIM-UPC)

17 / Juny / 2016

Resum

La tecnologia 3D és un procés d'impressió existent des dels anys 70, que s'ha centrat majoritàriament en un material d'impressió, el termoplàstic. Gràcies al projecte *Reprap* i a la seva filosofia (resultant de la caducitat de la patent del procés FDM – propietat de l'empresa Stratasys en el 2006), la tecnologia d'impressores 3D s'ha expandit i, actualment, s'ha pogut desenvolupar i aplicar aquesta tecnologia a la impressió 3D amb aliments. Tot s'ha de dir, no tots els aliments poden ser impresos amb la mateixa facilitat, però controlant la reologia de l'aliment és més fàcil ajustar les seves característiques i desenvolupar nous mètodes per poder imprimir-los. És per això, que en aquest treball, ens centrem en el procés d'impressió 3D amb xocolata, ja que el control d'aquest aliment és tot un repte. L'objectiu principal és avaluar i analitzar els factors que influeixen en el procés d'extrusió de la xocolata. Per dur-ho a terme s'ha tingut en compte el tipus de xocolata i la seva composició, i el procés de temperat, que afecta directament als atributs de la xocolata: el color i la textura. Per obtenir una bona impressió, no solament ens hem de fixar en les propietats de la xocolata, sinó també en les condicions idònies de treball (condicions ambientals, disseny de la impressora i figura 3D). Tal com corroborem en els resultats, la combinació de la millor proporció dels elements que formen la xocolata (% crema de cacau, % mantega de cacau, sucre i llet) que contribuiran a la seva fluïdesa, les condicions ambientals òptimes (temperatura i aeració) i la superfície del producte dissenyat ens serveixen per millorar la impressió 3D de la xocolata.

Paraules clau: temperat, xocolata 50% cacau, xocolata blanca, textura, color.

Resumen

La tecnología 3D es un proceso de impresión existente desde los años 70, que se ha centrado mayormente con un material de impresión, el termoplástico. Gracias al proyecto *RepRap* y a su filosofía (resultante de la caducidad de la patente del proceso FDM - propiedad de la empresa Stratasys en el 2006), la tecnología de impresoras 3D, se ha expandido, y actualmente, se ha podido desarrollar y aplicar esta tecnología a la impresión 3D con alimentos. Todo sea dicho, no todos los alimentos pueden ser impresos con la misma facilidad, pero controlando la reología del alimento, es más fácil ajustar sus características y desarrollar nuevos métodos para poder imprimirlos. Es por ello que, en este trabajo, nos centramos en el proceso de impresión 3D con chocolate, ya que el control de este alimento es todo un reto. El objetivo principal, es evaluar y analizar los factores que influyen en el proceso de extrusión del chocolate. Para llevarlo a cabo, se ha tenido en cuenta el tipo de chocolate y su composición, y el proceso de templado, que afecta directamente a los atributos del chocolate: el color y la textura. Para obtener una buena impresión, no sólo hay que fijarse en las propiedades del chocolate, sino también en las condiciones idóneas de trabajo (condiciones ambientales, diseño de la impresora y figura 3D). Tal y como corroboramos en los resultados, la combinación de la mejor proporción de los elementos que forman el chocolate (% crema de cacao, % Manteca de cacao, azúcar y leche) que contribuirán a su fluidez, las condiciones ambientales óptimas (temperatura y aireación) y la superficie del producto diseñado nos sirven para mejorar la impresión 3D del chocolate.

Palabras clave: templado, chocolate 50% cacao, chocolate blanco, textura, color.

Abstract

The 3D printing technology is a process that exists since the 70's. Since then, it has been focusing on one type of printing material, the thermoplastics. With the RepRap project and its philosophy (resulting from the expiry of the patent process FDM - owned by the company Stratasys in 2006), the technology of 3D printers has expanded and now this technology has been developed and applied to 3D printing of food. Because of that, in this paper, we focused on the 3D printing process with chocolate, since the control of this food is a challenge. The main aim, is to assess and analyse the factors that influence the extrusion process of chocolate. To carry it out, we have to take into account the type of chocolate and its composition and the tempering process, which directly affects the attributes of chocolate: colour and texture. For a good impression, not only we have to look at the properties of chocolate, but also the ideal conditions of work (environmental conditions, design of the printer and 3D figure design). As corroborated by the results, combining the best ratio of elements that make up chocolate (% cocoa cream, % cocoa butter, sugar and milk) which will contribute to its fluidity, the optimum environmental conditions (temperature and aeration) and the surface of the designed product enables us to improve the 3D printing of chocolate.

Keywords: tempering process, 50% cocoa chocolate, white chocolate, texture, color

Sumari

ÍNDEX DE FIGURES 6

ÍNDEX DE TAULES 7

ÍNDEX GRÀFIQUES 8

AGRAÏMENTS 9

1. INTRODUCCIÓ 10

1.1. En què es basa la Impressió 3D? 10
1.2. Sistemes d'impressió 3D 12
1.3. Aplicacions de la impressió 3D 15
1.4. Aplicacions de la impressió 3D en el camp de l'alimentació 16
1.4.1. Procés d'extrusió en aliments 16
1.4.2. Tipus d'extrusors 17
1.4.3. Efectes de l'extrusió en els aliments 20
1.5. Impressió 3D en aliments 21
1.6. La xocolata com a producte a utilitzar per a la impressió 3D 22
1.6.1. Característiques de la xocolata i procés de temperat 22
1.6.2. Tipus de xocolates 24
1.6.3. Propietats reològiques de la xocolata 25
1.6.4. Efectes d'altres factors que influeixen en la reologia de la xocolata 26

2. OBJECTIUS 28

3. MATERIALS I MÈTODES 29

3.1. Disseny de l'experiment 29
3.2. Característiques de la Xocolata 30
3.3. Temperat de la Xocolata 30
3.4. Característiques i funcionament de la impressora 3D 31
3.5. Mètodes per determinar el color i la textura 34
3.5.1. Anàlisi estadístic 35

4. RESULTATS I DISCUSSIONS 36

4.1. Característiques de les xocolates emprades 36
4.2. Proves preliminars per trobar condicions d'impressió 37
4.2.1. Temperat de les xocolates i Impressió 3D 38
4.2.2. Impressions a partir de modificacions en la composició de les xocolates 42
4.3. Efectes de la impressió 3D de la xocolata en el color i la textura 44
4.3.1. Efectes de la impressió 3D sobre la textura 44
4.3.2. Efectes del temperat i la impressió 3D sobre el color 45
4.4. Mesura de la viscositat relativa 50

CONCLUSIONS 51

BIBLIOGRAFIA _____ **53**

WEBS REFERENCIADES _____ **55**

Índex de figures

Figura 1: *Sistema d'impressió 3D.* _____ 10

Figura 2: *Model digital per a la impressió 3D.* _____ 11

Figura 3: *Exemples d'aplicacions 3D: (A) Prototip 3D d'un engranatge, (B) Maqueta 3D i (C) Figura 3D d'uns ronyons.* _____ 15

Figura 4: *Procés de Temperat i fases de la cristal·lització de la mantega de cacau.* _____ 23

Figura 5: *Fat bloom - Xocolata amb Llet (elaboració pròpia).* _____ 23

F*igura 6:* *Disseny experimental proposat.* _____ 29

Figura 7: *Xocolates Simón Coll Xocolaters.* _____ 30

Figura 8: *Paste Extruder .*_____ 31

Figura 9: *Passos a seguir per dur a terme una impressió 3D.* _____ 32

Figura 10: *Valors a destacar en el programa CURA.* _____ 33

Figura 11: *Espai CieLab.*_____ 34

Figura 12: *Figures 3D escollides per a la impressió 3D: (A) Estrella, (B) Barca.* _____ 38

Figura 13: *Figures 3D: (A) Estrella (cobertura % cacau) i (B) Barca (xocolata % cacau).* _____ 39

Figura 14: *Figures 3D de xocolata blanca: (A) i (B) Estrella i barca impreses en un ambient càlid i poc airejat; (C)Barca impresa en condicions més fresques i amb corrent d'aire.* _____ 40

Figura 15: *Impressions 3D addicionant xocolata blanca: (A) Xocolata 50% Cacau + 10% de xocolata blanca. (B) Xocolata 50% Cacau + 20% de xocolata blanca.* _____ 42

Figura 16: *Impressió 3D amb xocolata 50% cacau + 5% de mantega de cacau.*_____ 43

Figura 17: *(A) Xocolata 50% cacau, (B) Xocolata 50% Cacau + 5% Mantega de cacau i (C) Xocolata blanca.* _____ 44

Figura 18: *Distribució aproximada de les xocolates en l'espai CieLab.* _____ 49

Índex de taules

Taula 1: *Tecnologies emprades en la impressió 3D.* _____ 13

Taula 2: *Tipus d'extrusors i les seves característiques.* _____ 18

Taula 3: *Característiques de les xocolates emprades per a la impressió 3D.* _____ 37

Taula 4: *Taula resum dels resultats i problemes de les primeres proves d'impressió 3D.* _____ 40

Taula 5: *Variacions de la composició o temperatura de temperat de les xocolates estudiades per a la millora de la impressió 3D.* _____ 44

Índex Gràfiques

Gràfica 1: *Força màxima emprada en la determinació de la fermesa.* _____ 45

Gràfica 2: *Efectes del temperat i l'extrusió en la Lluminositat (L*) de la xocolata.* _____ 46

Gràfica 3: *Efectes del temperat i l'extrusió en la Saturació (C*) de la xocolata.* _____ 47

Gràfica 4: *Efectes del temperat i l'extrusió en la Tonalitat (H*) de la xocolata.* _____ 48

Gràfica 5: *Viscositat relativa de les mostres de xocolata.* _____ 50

Agraïments

Gràcies a:

- La **Fundació CIM-UPC**, per donar-me l'oportunitat de poder treballar amb la *impressora 3D Paste Extruder.*
- En **Fabian Villón i en Roger Cardona** pel suport tècnic i aportar-me els coneixements que he necessitat per dur a terme el treball.
- En **Xavier Coll,** director-gerent de la Fàbrica Simón Coll Xocolaters, per proporcionar-me la xocolata necessària per a la part experimental del projecte, i pels consells proporcionats per a la seva manipulació.
- La **Montse Pujolà** per guiar-me en la realització d'aquest treball.
- Al **Pere Castells** per proporcionar-me el contacte d'en Xavier Coll i donar-me consells sobre el temperat de la xocolata.

1. Introducció

1.1. En què es basa la Impressió 3D?

La impressió 3D es basa en un procés d'impressió controlat digitalment, que permet fabricar formes sòlides tridimensionals complexes a partir de l'addició de material, en general, de plàstic. El procés funciona a partir d'un capçal d'impressió, en què el seu moviment segueix el sistema de coordenades cartesianes tridimensional (determina les tres dimensions de l'espai: llargada, amplada, i alçada - eixos XYZ). Aquest moviment, permet dipositar material sobre el llit d'impressió, capa per capa per anar dibuixant l'objecte 3D escollit.

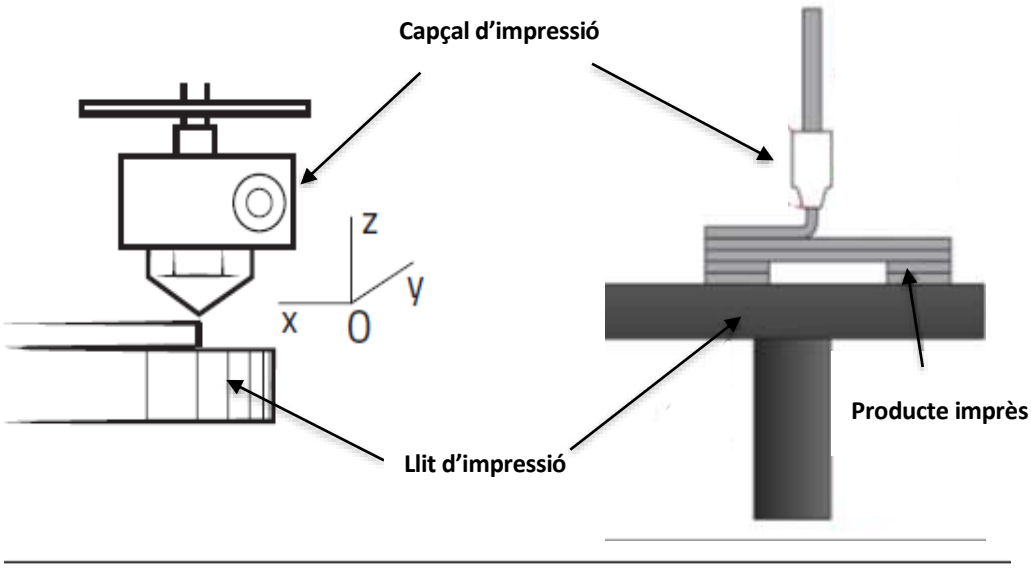


Figura 1: *Sistema d'impressió 3D.*

Font: *User manual BCN3D+ v1.1. https://www.bcn3dtechnologies.com/en/support/; http://www.hindawi.com/journals/at/2011/746270/fig2/*

Les capes que es van creant en el procés no necessàriament necessiten estar totalment solidificades, però requereixen tenir suficient rigidesa i força per suportar el seu propi pes, i el pes de les subseqüents capes, perquè no es produeixi una deformació de la figura o un canvi significatiu de la forma prèviament dissenyada.

Un pas previ a la impressió és el procés de modelització i digitalització, per a simular el model 3D (figura 2) pas a pas. Aquest procés permet combinar els diferents paràmetres condicionants de la impressió (temperatura, humitat, propietats del material) i predir els resultats en un ampli interval de propietats, ja que aquestes variaran segons els materials utilitzats.

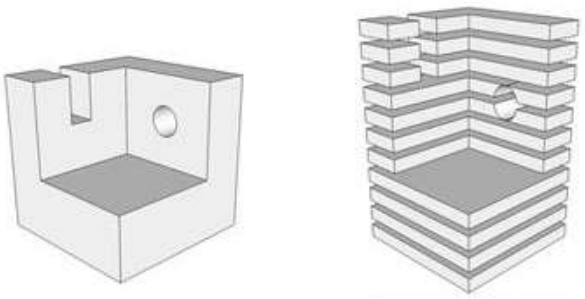


Figura 2: *Model digital per a la impressió 3D.*

Font: *http://www.areatecnologia.com/informatica/impresoras-3d.html*

Per poder dur-lo a terme, és necessari disposar d'un suport de programaris CAD (SolidWorks o Autodesk, o Blender i Google Sketch up). Un cop dissenyada la figura 3D, aquesta és guardada amb extensió 'STL', que posteriorment permetrà, mitjançant un altre software, generar l'arxiu 'GCODE', per ser impresa.

En general, els materials que s'utilitzen en la impressió 3D, plàstics o aliatges (barreja de metalls: crom a base de níquel, crom-cobalt, acer inoxidable, polímers i ceràmiques), són de fàcil disponibilitat. Els materials més comuns són:

- **ABS (acrilonitril butadiè estirè):**
  - És un plàstic molt tenaç, dur i rígid.
  - Aguanta altes temperatures.
  - És molt resistent i presenta certa flexibilitat.
  - La impressió amb aquest material necessita una base d'impressió escalfada on es diposita la peça, per aconseguir l'estabilitat necessària.
  - Aquest plàstic s'acostuma a utilitzar per electrodomèstics i joguines com ara el LEGO.

- **PLA (àcid polilàctic):**
  - És un material termoplàstic, que s'obté a partir de materials naturals com el midó, blat o canya de sucre.
  - No necessita una base calenta, i no resisteix altes temperatures.
  - Gran varietat de colors disponibles
  - Permet impressions ràpides.
  - No emet gasos perjudicials al sortir de l'extrusor (a diferència del ABS).

Els avantatges de la impressió 3D:

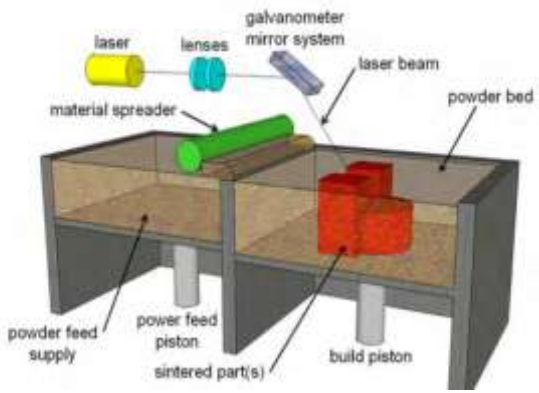
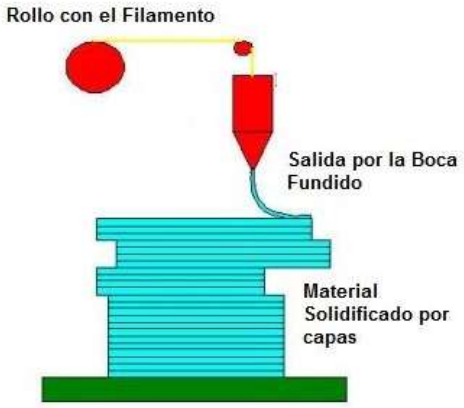
- Permet a les empreses treballar focalitzats en un petit segment del mercat.
- Minimitzar els riscs d'inventari, és a dir, les peces són confeccionades posteriorment a les comandes fetes pel consumidor i un cop pagades.
- Facilitar als consumidors poder crear els seus propis dissenys i enviar-los via online per ser impresos a l'empresa d'impressió 3D.

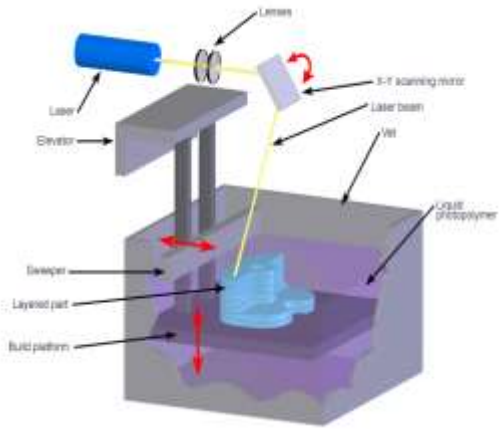
1.2. Sistemes d'impressió 3D

Encara que la impressió 3D és una tècnica relativament nova, hi ha diferents sistemes d'impressió. A la taula 1 es mostren les principals tecnologies 3D utilitzades avui dia, categoritzades segons la tecnologia que utilitzen per imprimir una figura 3D, i les aplicacions al qual estan destinades.

- **SLS:** Sinterització Selectiva per Làser
- **SLA:** Estereolitografia
- **FDM:** Impressió a partir de material fos

Taula 1: *Tecnologies emprades en la impressió 3D.*

TECNOLOGIA 3D		FUNCIONAMENT	AVANTATGES	APLICACIONS
SINTERITZACIÓ SELECTIVA PER LÀSER	 ***Font:*** *http://entresd.es/blog/tipos-de-impresoras-3d/*	Utilitza l'energia tèrmica a partir d'una font de sinterització (làser o aire calent). El làser es mou en l'eix x, per fusionar les partícules de pols, formant una capa sòlida. Ofereix més llibertat a l'hora de formar figures amb aliments complexes en un curt període de temps sense un processat posterior. És compatible amb sucres, materials a base de greix, amb un punt de fusió baix.	- Resistència a la humitat i a temperatures fins als 80 °C. - Resistència a l'impacte de líquids agressius (hidrocarburs, glicol, aigua calenta) - Cost més econòmic - Absència de suports de construcció i post tractament - Inexistència de limitacions geomètriques	- Utilització en l'àmbit industrial. - Validar mecanismes d'un muntatge - Peces amb geometries complexes - Producció de sèries curtes - Utilització de prototips com a peça final - Peces en contacte amb líquids agressius
IMPRESSIÓ A PARTIR DE MATERIAL FOS	 ***Font:h****ttp://www.areatecnologia.com/informatica/impresoras-3d.html*	El material utilitzat per imprimir és un polímer semi sòlid fos, que es col·loca en un extrusor, movible en els eixos X, Y, Z). El material s'escalfa per sobre del seu punt de fusió per tal de què es solidifiqui i fusioni immediatament després de ser extruït i abans que es dipositi la següent capa.	- Baix cost - Accessibilitat i senzillesa	- Utilització en l'àmbit domèstic - Prototips petits - Auto fabricació de models - Ampli camp d'aplicació per crear productes a partir de xocolata.

ESTEREOLITOGRAFIA	 ***Font:*** *http://www.3dnatives.com/es/impresion-3d-por-estereolitografia-les-explicamos-todo/*	Utilitza el sistema de foto – polimerització per a la fabricació de models 3D. Aplicació d'un feix de llum ultra violeta sobre la capa de resina líquida (foto-polímer) sensible a la llum. La llum ultra violeta recorre la superfície en funció del model 3D transmès a la impressora, solidificant la resina, i obtenint un plàstic sòlid, capa per capa. A diferència d'altres tècniques, és necessari un post tractament al forn per acabar la polimerització i augmentar al màxim la resistència del material.	- Elevada precisió - Capaç de reproduir detalls alts i parets primes - Permet un acabat d'alta qualitat	- Utilització en l'àmbit industrial. - Prototips que han d'estar amb contacte amb fluids – assaig amb fluids - Peces fàcils de polir, manipular i idònia per pintar. Fabricació de models (camp de l'art) – escultura i art - Models de silicona.

Font: *Fundació Cim; Sun J.,Zhou W., et al, 2015; Sun J., Peng Z., et al, 2015*

1.3. Aplicacions de la impressió 3D

La impressió 3D en l'actualitat, s'aplica majoritàriament a la producció de prototips (figura 3A), maquetes (figura 3B), reemplaçaments i també a la producció de productes en massa personalitzada (producció de productes a gran escala amb característiques especifiques demanades pel client) (Berman B, 2012).

Raons per les quals s'usa en aquests camps:

- Són produccions de baix volum, peces de grandària petita i dissenys complexes.
- Els objectes poden ser visualitzats en tres dimensions i veure la seva efectivitat.
- Permet examinar la peça abans d'invertir en la producció del producte a gran escala.
- Facilita la creació de diferents versions del producte relativament a baix cost, per poder fer les modificacions adients i obtenir la millor configuració de la peça.

També ha augmentat l'ús de la impressió 3D en el camp de la medicina:

- Proves de procediments tècnics, capacitació del personal mèdic i avaluació de dispositius mèdics.
- Pròtesis dentals com corones dentals, audiòfons i pròtesis de diferent índole.
- En casos d'operacions complicades com un tumor focalitzat en els ronyons (figura 3C). La tecnologia 3D ajuda a recrear un model exacte de l'àrea a operar, i permet practicar a escala real amb major probabilitat d'èxit.

Figura 3: *Exemples d'aplicacions 3D: (A) Prototip 3D d'un engranatge, (B) Maqueta 3D i (C) Figura 3D d'uns ronyons.*

Font: http://www.stratasys.com/es/impresoras-3d/design-series/dimension-elite; http://www.arquitexs.com/2011/08/maquetas-hechas-con-impresora-3d.html; http://goal-tech.com.mx/es/noticias-y-eventos/3-innovadoras-aplicaciones-de-la-impresion-3d-en-la-

1.4. Aplicacions de la impressió 3D en el camp de l'alimentació

La producció de les indústries alimentàries es veu afectada per les demandes dels consumidors, que cada cop estan més informats i són més exigents pel que fa a la qualitat del producte. Com a conseqüència, les indústries es veuen amb la necessitat de millorar els processos de fabricació, per obtenir productes amb millors característiques organolèptiques, i la necessitat de trobar el valor afegit i distintiu amb la competència (ja sigui per l'ús d'ingredients no convencionals, per la millora o aplicació de noves tecnologies més respectuoses amb el producte o per la disminució de l'ús d'additius o per oferir formats o sistemes de preparació innovadors).

La impressió 3D en aliments es basa principalment en un procés d'extrusió controlat per la temperatura, pressió, contracció i extrusió de l'aliment. El procediment consisteix en: aplicar pressió a l'aliment per formar una pasta homogènia extruïda, sòlida o semi sòlida, capaç de mantenir la seva forma, amb una certa flexibilitat i plasticitat, permetent la seva posterior manipulació.

1.4.1. Procés d'extrusió en aliments

En aquest procés l'aliment és forçat a fluir a través d'un encuny per donar forma i expandir els ingredients d'una barreja (tenint en compte: condicions de mescla, temperatura i fricció de cisalla a què està sotmès). L'extrusió comprimeix l'aliment fins a aconseguir una massa semi sòlida, permeten obtenir una gran varietat de textures, formes i colors a partir d'un ingredient inicial. Aquest procés tant pot servir per a donar forma, o cuinar els ingredients crus i convertir-los en productes acabats (Guy R., 2002).
Alguns dels avantatges de l'extrusió d'aliments, entre d'altres, són:

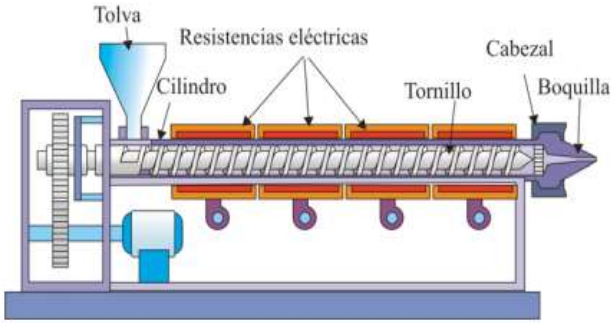
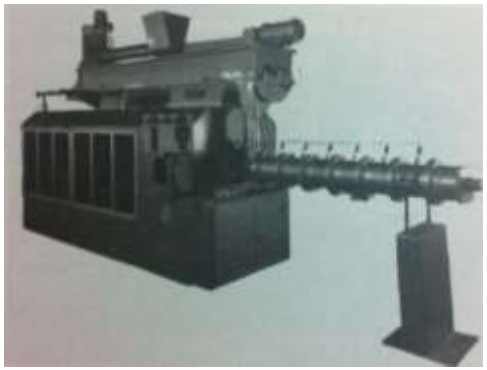
- Flexibilitat d'operació, permetent l'obtenció d'una gran diversitat del producte.
- Tecnologia simple i utilització eficient de l'energia → Baix cost del processat.
- Mínim deteriorament dels nutrients dels aliments en el procés.

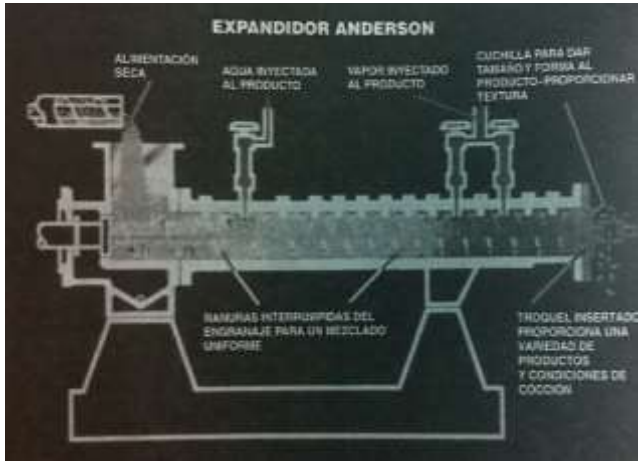
1.4.2. Tipus d'extrusors

L'extrusor bàsicament està format per un cargol que transporta els ingredients prèviament barrejats a través del cilindre. Els factors que influeixen en les característiques del producte final extruït són les condicions del procés (temperatura de cocció: 180-190°C, temps de residència: 20-40 segons), i les propietats reològiques de l'aliment (viscositat, textura).

A la Taula 2, es mostra els tipus d'extrusors més emprats: extrusors humits de cargol simple segmentats en cargol/cilindre, extrusors secs i extrusors de rosca interrompuda. Aquests difereixen en el tipus de disseny, funcionament i camp d'aplicació.

Taula 2: *Tipus d'extrusors i les seves característiques.*

TIPUS D'EXTRUSORS	***CARACTERÍSTIQUES GENERALS***	***APLICACIONS***	***IMATGE DE L'EXTRUSOR***
EXTRUSORS HUMITS DE CARGOL SIMPLE SEGMENTATS EN CARGOL/CILINDRE	- Poca capacitat de mescla. - Material extruït prèviament barrejat, i precondicionat mitjançant vapor i aigua, injectat dins del cilindre (amb camisa d'escalfament i refredament) durant el processat.	- Els precondicionaments són utilitzats en el disseny de cocció per extrusió → indústries d'aliments, aliments d'animals domèstics i pinsos. - Els productes tractats amb aquest procés inclou → Aliments cuits, aperitius de blat de moro de baixa densitat, pastes cuites parcialment i formatjades.	 ***Font:*** *http://iq.ua.es/TPO/Tema4.pdf*
EXTRUSORS SECS	- Escalfament del producte mitjançant la fricció mecànica. - Pèrdua d'humitat en forma d'evaporació sobtada del vapor de l'encuny. - L'interval de cocció: 82-160°C. - Opció d'injecció d'aigua durant l'extrusió.	Processament de: - grans de soja sencers en granja. - cereals i midó, - aperitius alimentaris, - proteïna vegetal texturitzada, - inactivació d'enzims en segó d'arròs, - pinsos de cultius aquàtics, - pinsos per altres animals, - subproductes d'animals.	 ***Font:*** *Guy R., (2002)*

EXTRUSORS DE ROSCA INTERROMPUDA	- No estan encamisats - És desenvolupat a partir d'una premsa de cargol. La rosca interrompuda giratòria empeny el material a través d'un cilindre i surt a través d'una obertura al final del cilindre. - Cocció a 120-150°C. (elimina la major part de la humitat a mesura que el producte es va extruint). - Injecció directe de vapor per al calor suplementari mitjançant el mecanisme de cisallament dels ingredients	- grans de soja amb grassa sencera, - preparació de llavors oleaginoses per a l'extracció amb dissolvent, - preparació de llavors oleaginoses per premsat fort fins a un 5-6% d'oli residual de la farina, - estabilització del segó de l'arròs, - aliments per a animals domèstics, - pinsos en aqüicultura, - pinsos per a altres animals, - assecat de cautxú sintètic i polímers plàstics.	 ***Font:*** *Guy R., (2002)*

Font*: Guy R., (2002).*

1.4.3. Efectes de l'extrusió en els aliments

La qualitat del producte final (gust, color, textura, grandària i forma) dependrà majoritàriament de la composició de les matèries primeres, condicions de l'operació d'extrusió i de les operacions posteriors a l'extrusió.

Per tant, els atributs que es veuran afectats són (Guy R., 2002):

- **Aromes i color**

Moltes aromes i colors característics del producte extruït es formen mitjançant les reaccions d'aminoàcids i sucres reductors (reaccions de Maillard) controlades per la composició, temperatura i temps de residència del procés de cocció per extrusió.

Com a conseqüència del curt temps de residència i de l'evaporació dels compostos volàtils de l'aroma en el procés, el producte extruït no presenta fortes aromes, per tant, se li afegeixen un cop finalitzat el procés, per augmentar-li el sabor.

- **Textura i Densitat**

La textura dels productes extruïts depèn de:

- La ràpida evaporació de l'aigua.
- La interacció de diferents components de l'aliment: hidrats de carboni, proteïnes i lípids, ja que tenen efecte sobre la reologia de la mescla extruïda i per tant, sobre la textura del producte.
- Del disseny de l'encuny i les operacions posteriors a l'extrusió.

- **Grandària i forma**

Aquests paràmetres es determinen a partir:

- Dels requisits del consumidor.
- Del disseny de l'encuny, pel ganivet giratori, i per la velocitat de gir del ganivet.

1.5. Impressió 3D en aliments

La tecnologia 3D d'extrusió d'aliments ha tingut un gran impacte en el món culinari professional. Avui dia, els cuiners estan en constant desenvolupament de tècniques i tecnologies innovadores per millorar i destacar en l'Art Culinari. Com a exemple d'aquest fet tenim el que s'anomena gastronomia molecular, que consisteix a conèixer i utilitzar les característiques químiques i bioquímiques dels aliments. Els cuiners innoven amb la utilització d'ingredients, que no s'usen en la cuina tradicional, a partir de tècniques aportades pel món científic i industrial. En són un exemple d'aquests ingredients els hidrocol·loides, esferes de gelatina amb sabor, escuma de salsa, etc. Tal com s'ha comentat, l'alta cuina segueix una innovació constant dels seus plats, utilitzant la ciència i la tecnologia i, en un futur, no seria d'estranyar que la tecnologia 3D pugui arribar a ser la següent tecnologia utilitzada en aquest camp (Cohen D L, et al, 2009).

Quan es tracta d'imprimir aliments mitjançant la tecnologia 3D hem de tenir en compte que només un petit nombre d'aliments poden ser impresos. Això és degut al fet que no tots ells presenten la composició adequada per dur a terme aquest procés.

Distingim dos grups d'aliments, aquells que poden ser impresos sense cap modificació prèvia (Natively printable materials) i els que requereixen algunes modificacions (Non-printable traditional food material). Natively printable materials són aliments que poden ser extruïts mitjançant una xeringa sense ser modificats. Aquest grup inclou: els hidrogels, el glacejat dels pastissos, formatge, humus, i la xocolata. Aquests tipus de productes tenen la capacitat d'aguantar la forma un cop impresa i no requereixen cap tractament posterior, a excepció de les pastes de proteïnes (requereixen modificacions per tal de millorar-ne el tast i l'absorció dels nutrients). Per altra banda, els Non-printable traditional food material requereixen una reformulació dels ingredients per poder aconseguir una varietat de textures i flavors per facilitar la seva impressió i obtenir un producte final de qualitat. En són un exemple l'arròs, la carn, la fruita i les verdures (Sun J.,Zhou W., et al, 2015, Sun J., Peng Z., et al, 2015).

1.6. La xocolata com a producte a utilitzar per a la impressió 3D

1.6.1. Característiques de la xocolata i procés de temperat

La xocolata és descrita com una suspensió de partícules del cacau (sucres i sòlids del cacau, partícules de la llet) disperses en una fase continua de mantega de cacau (Gonçalves E., Lannes S., 2010). La xocolata, per tant, és una barreja de dos components procedents de la llavor del cacau: la matèria sòlida (la pasta de cacau) i la matèria grassa (la mantega de cacau) amb un 50% de sucre (majoritàriament sacarosa) o substituts del sucre, al qual se li poden afegir ingredients com llet i altres components làctics (Beckett S.T, 2008).

La composició de la fase contínua de grasses influencia les propietats de la mescla i el sabor final. La matèria grassa està composta principalment per un 98% de triglicèrids i un 1% d'àcids grassos lliures. Els àcids grassos dominants en la mantega de cacau són: 35% d'àcid oleic, 34% d'àcid esteàric i 26% d'àcid palmític, units a un esquelet de glicerol (Afoakwa E. O., et al, 2007).

La principal característica a tenir en compte de la xocolata és la cristal·lització de la matèria grassa. Gràcies a la funció dels triglicèrids, la mantega de cacau pot cristal·litzar en 6 formes polimòrfiques (I – VI) diferents, aquesta propietat és anomenada polimorfisme. Per a aconseguir un producte final de bona qualitat (bona forma, color, brillantor, estabilitat del producte, i una vida útil més llarga), és necessari que la xocolata estigui en la fase V de la cristal·lització, ja que és la que ens proporciona l'estabilitat del producte i les propietats organolèptiques més atractives per al consumidor (Beckett, S.T, 2008).

Per tal que la xocolata estigui en la forma polimòrfica (Fase V), el procés del temperat és essencial, el qual es basa en el control constant de la temperatura. El procés de temperat (figura 4) consisteix en els següents passos (Becket, S.T, 1994):

a) Subministrament de temperatura a la xocolata per tal de fondre-la (40-45°C). A aquesta temperatura no existeix cap estructura sòlida dins de la xocolata. És completament líquida.
b) Refredament suau de la temperatura (fins aprox. 28°C), reduint-la gradualment per induir l'inici de les primeres etapes de la formació dels cristalls (de la fase IV fins la V).
c) Reescalfament gradual del producte (fins aprox.32°C) per fondre els cristalls de fase IV permeten que els cristalls de fase V vagin creixent.

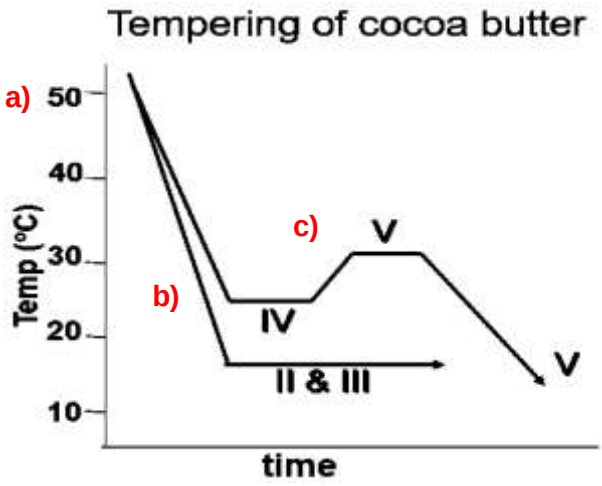


Figura 4: *Procés de Temperat i fases de la cristal·lització de la mantega de cacau.*

Font: *Proporcionada per P.Castells*

Per altra banda, podem aconseguir el temperat de la xocolata a partir d'inocular xocolata (fosa o sòlida) cristal·litzada en la forma V, per tal d'induir la cristal·lització desitjada a la xocolata que es vol temperar, ajudant a ajustar la temperatura, adequada per a cada tipus de xocolata.

Si una xocolata no està ben temperada, pot provocar un Fat bloom o eflorescència de la grassa de la xocolata (figura 5), que és la separació de les grasses de la xocolata que migren cap a la superfície, d'aquí que s'apreciï la taca blanca només a la superfície de la xocolata (Becket, S.T, 2002). Aquest fenomen sorgeix de:

- La transformació de la forma IV a la V que s'ocasiona per un mal temperat
- El canvi de la forma V a la VI relacionat amb l'envelliment o la temperatura, que pot ser alentida amb l'addició de grasses làcties.

Figura 5: *Fat bloom - Xocolata amb Llet (elaboració pròpia).*

1.6.2. Tipus de xocolates

La xocolata contribueix a la nutrició humana. També conté antioxidants, principalment polifenols (incloent-hi flavonoides, catequina i procianidines). A diferència de la xocolata negre i la xocolata amb llet, la xocolata blanca difereix en l'absència de llavors de cacau portadores d'antioxidants, el que comporta una reducció de la seva vida útil. La xocolata també conté minerals tals com potassi, magnesi, coure i ferro (Afoakwa E. O., et al, 2007).

Segons la *Directiva 2000/36/CE, Relativa als productes de cacau i de xocolata destinats a l'Alimentació humana,* estableix les següents definicions:

- **XOCOLATA** → Producte obtingut a partir de productes de cacau i sucres, amb un mínim de 35% de matèria seca total de cacau, un mínim de 18% serà mantega de cacau i amb un mínim de 14% de matèria seca de cacau desgreixat.
- **XOCOLATA AMB LLET** → producte obtingut a partir de productes del cacau, sucre i llet o productes làctics, i que contingui com a mínim: 25% de matèria seca total de cacau, 14% d'extracte sec de llet, 2,5% de matèria seca del cacau desgreixat, 3,5% matèria grassa làctica i 25% matèria grassa total (mantega de cacau i matèria grassa làctia).
- **XOCOLATA BLANCA** → producte obtingut a partir de la mantega de cacau, llet o productes làctics i sucres i que contingui un mínim del 20% de mantega de cacau i un 14% d'extracte sec de la llet, del que un 3,5% correspondrà a matèria grassa làctica.
- **XOCOLATA DE COBERTURA** → Producte que contindrà mínim un 35% de matèria seca total del cacau, en la que la mantega de cacau representarà com a mínim un 31% i la matèria seca del cacau desgreixat com a mínim un 2,5%.
- **XOCOLATA FARCIDA** → Producte farcit, en la que la part exterior està constituïda per xocolata, xocolata de cobertura, xocolata amb llet i xocolata blanca. La porció exterior de xocolata en aquests productes serà de com a mínim un 25% del pes total del producte.
- **XOCOLATA A LA TASSA** → Producte obtingut a partir de productes de cacau, sucres i farina o midó de blat, arròs o blat de moro, que contingui com a mínim un 35% de matèria seca total de cacau, del qual almenys un 18% és mantega de cacau i un 14% és matèria seca de cacau desgreixat, i màxim un 8% de farina o midó.
- **BOMBÓ DE XOCOLATA O PRALINÉ** → producte de grandària petita, constituït per: xocolata farcida o xocolata o una juxtaposició o una mescla de xocolates anteriorment descrites (excepte la xocolata farcida i a la tassa), i d'altres matèries comestibles, sempre i quan la xocolata representi un 25% del pes total del producte.

1.6.3. Propietats reològiques de la xocolata

La principal propietat reològica de la xocolata és la viscositat (ŋ), que és la resistència al moviment d'agitació o d'abocament (Beckett, S.T, 2008). Està definida per l'esforç de cisalla, $\boldsymbol{\tau}$ (força mínima a la qual és sotmès el líquid per a començar el moviment) i la velocitat de deformació, $\boldsymbol{D}$ (velocitat del moviment del líquid segons a la força que és sotmès).

$$\eta = \frac{\tau}{D}$$

La xocolata líquida no es comporta com un líquid newtonià (líquid verdader: la seva viscositat es considera constant al llarg del temps), sinó que presenta propietats no newtonianes (líquids de Bingham: la seva viscositat varia amb la temperatura i la força que se li aplica). A diferència dels líquids newtonians, els líquids no newtonians requereixen una força considerable per començar a fluir, però una vegada comencen a moure's, com més gran és la força, més fluid és. Per tant, la viscositat no es pot definir com a únic valor, sinó per un valor que depèn de la velocitat a la qual flueix. La viscositat, per tant, és representada en una corba de flux i el model acceptat per a la majoria d'autors per a definir la corba del reograma de la xocolata és el model de *Steiner*, que va adoptar el model proposat per *Casson.* L'equació de Casson està representada pels paràmetres: Viscositat de Casson (η_{ca}), Llindar de fluència (τ_0)), i Velocitat de deformació (D):

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \eta_{ca} * \sqrt{D}$$

(Equació de Casson)

$$\sqrt{\tau} = K_0 + K_1 * \sqrt{D}$$

(Equació de Steiner)

η_{ca}: Viscositat de Casson: energia necessària per mantenir la xocolata en moviment una vegada ja ha començat a fluir.

$\boldsymbol{\tau_0}$: Llindar de fluència: energia necessària per a què el líquid comenci a fluir.

$K_0 i\ K_1$: Constants de l'equació de Steiner.

Efectes de la composició de la xocolata en la seva reologia i propietats texturals:

- **Contingut de grasses:**
  - La composició simple dels glicèrids, permet que la xocolata es fongui per sobre de l'interval de temperatura d'entre 23-37°C.
  - Depèn del procés que es du a terme, el qual afecta a la textura final de la xocolata. La majoria de xocolates contenen entre el 25 i el 35% de grasses.
  - Té major repercussió en la viscositat plàstica que en el valor mínim.
- **Contingut de llet i altres components**
  - Les grasses làctiques són majoritàriament liquides a temperatura ambient, i suavitza la textura de la xocolata i forma aproximadament el 30% del contingut de grasses total.
  - Les proteïnes de la llet contribueixen a la cremositat de la xocolata amb llet.
- **Contingut de sucre**
  - Es considera un ingredient inert, que només influeix en el sabor dolç del producte**.**
  - La dextrosa i la lactosa poden substituir la sacarosa en la confecció de la xocolata amb llet. La lactosa millora l'enfosquiment participant en les reaccions de Maillard.

1.6.4. Efectes d'altres factors que influeixen en la reologia de la xocolata

Segons Beckett, S.T (1994) altres factors que poden afectar a la reologia de la xocolata són:

- **L'addició de grassa líquida** i de **grassa làctia** ajuda a la fluïdesa de la xocolata → alenteix la velocitat de solidificació i fa que la xocolata resultant sigui més tova.
- **Acció de la lecitina** com a agent reductor de viscositat. Petites quantitats de líquids tenso actius poden produir la reducció immediata de la viscositat. L'addició de la lectina de soja 0,1-0,3%, té el mateix efecte reductor de viscositat que l'addició de 10 vegades aquesta quantitat de mantega de cacau. Si el nivell de lectina excedeix el 0,3-0,5%, es produeix l'espessament de la xocolata.
- El contingut d'humitat està entre 0,5 – 1,5%. L'**aigua** és molt perjudicial per a la xocolata, ja que la seva addició forma una pasta molt espessa.
- La **distribució de la mida de les partícules** de la xocolata, és determinant en les propietats reològiques, influint en els atributs sensorials del producte. Les partícules més grans són importants per l'aspecte sensorial de la xocolata, en canvi les partícules més petites són importants en les propietats reològiques.

- L'augment de **temperatura** provoca que: la viscositat plàstica de Casson disminueixi, i que el valor mínim de Casson (τ) augmenti, especialment en xocolates sense lectina. Aquest efecte espassant pot reduir-se amb l'addició de lectina.
- Durant el procés de **temperat** (indueix la precristal·lització), la quantitat de partícules sòlides augmenta i per tant també la viscositat.
- Actualment, l'extrusió de la xocolata és un procés que s'ha estudiat poc i no es disposa d'una gran base de dades del tema en qüestió. Els estudis realitzats dels **efectes del procés d'extrusió sobre la xocolata**, es basaven en la idea de com afecta el contingut de grassa liquida en la xocolata a la pressió d'extrusió. L'article Engmann, J. et al, (2006), va treballar amb les següents idees com a base:
  - El valor Mínim de Casson, depèn de la temperatura d'extrusió i de la composició de la xocolata
  - En augmentar la temperatura augmenta el contingut de grassa liquida, fet que està relacionat amb el decreixement dels cristalls → és la causa principal de què la xocolata s'estovi progressivament (des dels 0 °C fins a un líquid viscós als 35 °C)
  - El contingut de grassa liquida és la variable clau en el procés d'extrusió, determinant en el comportament reològic de la xocolata.

2. Objectius

L'objectiu principal d'aquest treball és estudiar l'efecte de diferents factors implicats en la reologia de xocolata per veure els seus efectes en la tecnologia d'impressió 3D.

Per dur a terme aquest objectiu s'avaluarà:

- L'efecte del temperat de la xocolata en l'aptitud per la impressió 3D.
- L'efecte del tipus de xocolates (xocolata negre, xocolata amb llet, xocolata blanc) en l'obtenció del disseny del producte.
- Trobar quines són les condicions de treball i el tipus de xocolata de les estudiades més idònies per dur a terme la impressió 3D.

3. Materials i mètodes

3.1. Disseny de l'experiment

En la figura 6 s'observen els passos a seguir proposats per dur a terme el treball:

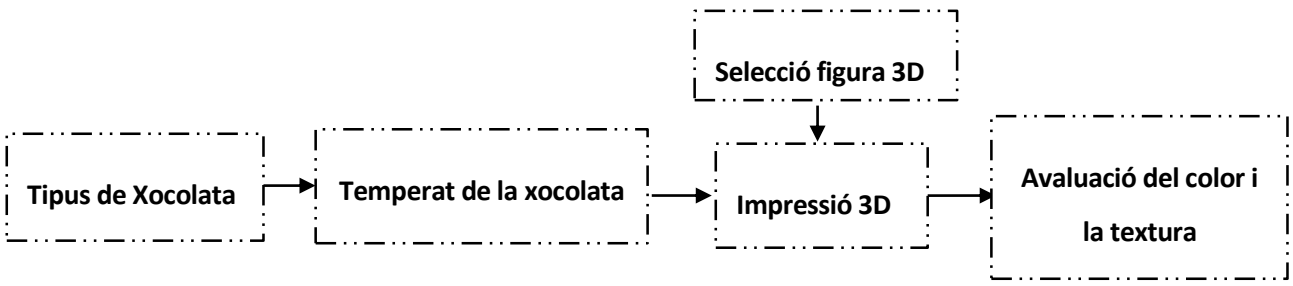


Figura 6: *Disseny experimental proposat.*

1. El tipus de xocolata (50% cacau, amb llet i blanca), amb diferents proporcions de cacau, mantega de cacau, sucre i llet.
2. El procés de temperat, es realitza principalment per atorgar-li a la xocolata els atributs que la fan atractiva al consumidor, també afavoreix la fluència de la xocolata per facilitat positivament a l'extrusió.
3. Es realitzaran les mateixes proves d'impressió 3D per a tots els tipus de xocolata estudiats. Un pas previ a la impressió és la selecció i modificació de la figura 3D a imprimir, és necessari emprar un programa informàtic específic per a modificar la figura 3D i adaptar-la per a cada impressió (CURA o Slic3r).
4. Per determinar les possibles variacions en el color i la textura i les repercussions del temperat i l'extrusió, es mesurarà la fermesa i els paràmetres del color (L*, C* i H*) de l'espai CieLaB. A més a més, també es realitzaran lectures de la textura de les figures 3D un cop impreses.

3.2. Característiques de la Xocolata

Per a aquest estudi s'utilitzen tres tipus de xocolata facilitades per la Fàbrica Simón Coll Xocolaters, situada a Sant Sadurní d'Anoia (figura 7).

Figura 7: *Xocolates Simón Coll Xocolaters.*

Els 3 tipus de xocolates assajats són: Xocolata de cobertura 50% de cacau i xocolata 50% de cacau, xocolata amb llet i xocolata blanca. El procés de fabricació d'aquestes xocolates inclou el procés de temperat, necessari per a obtenir les característiques pròpies de la xocolata. Excepte la xocolata de cobertura, que és en format rajola en paquets de 500 g, tant la xocolata 50% cacau, com la blanca i la xocolata amb llet, han estat confeccionades en forma de gotes, en bosses de 500 g o d'un kg. Totes les xocolates són destinades al sector de cuina i rebosteria, ja que són xocolates fàcils de fondre (cosa que facilitarà la realització del temperat). La xocolata 50% de cacau i la xocolata de cobertura només difereixen en la presentació, pel que fa a la composició tenen les mateixes característiques.

3.3. Temperat de la Xocolata

El procés consisteix en:

- Fondre la xocolata desfent tots els cristalls existents a 40-45°C.
- Un cop fosa, separem 1/3 de la xocolata i apartem la 2/3 parts.
- S'aplica un xoc tèrmic, refredant la 1/3 part separada, fins a 28°C aproximadament.
- Posteriorment ajuntem les dues porcions separades. Les 2/3 parts que em separat (i no refredat), contribueix a l'augment de la temperatura fins a aproximadament al voltant de 30-32°C, permeten només la formació dels cristalls en fase V esperats.

S'ha de tenir en compte, però, que segons el tipus de xocolata variarà el temps i la temperatura de temperat. Els factors que influeixen en el procés són: el % de matèria grassa, el % de cacau i el contingut de llet. Aquestes característiques afecten directament a la viscositat de la xocolata. Per tant, la hipòtesi és que la xocolata que té més alt contingut de mantega de cacau (factor que afavoreix la fluïdesa de la xocolata) serà la menys complicada a l'hora d'imprimir.

3.4. Característiques i funcionament de la impressora 3D

Per a la impressió 3D amb xocolata utilitzem la impressora *Paste Extruder*. Segueix una tecnologia de fabricació de deposició de material fos a través d'una xeringa (Material Extrusion Fused Filament Fabrication (FFF)).

Partim d'un model 3D digital que es secciona per capes amb un software de laminatge digital. El software guarda l'arxiu amb una extensió determinada per tal que pugui ser llegit per la màquina (extinció d'arxiu GCODE). La part més important de la impressora amb la qual ens centrem és l'extrusor i les parts principals són motor pas a pas, l'èmbol i la xeringa (figura 8). El funcionament que segueix és el següent: utilitzant un motor pas a pas, l'èmbol empeny el material fora de la xeringa. A l'inici de cada impressió, l'extrusor realitza el contorn de la figura per tal d'analitzar si extrudeix, i com extrudeix. Seguidament s'inicia la figura. L'extrusor realitza els moviments necessaris per a dipositar el material capa per capa seguint les instruccions de l'arxiu GCODE anteriorment programat. Amb la finalització de cada capa, realitza un desplaçament vertical, començant la següent capa, i així successivament fins a acabar la figura.

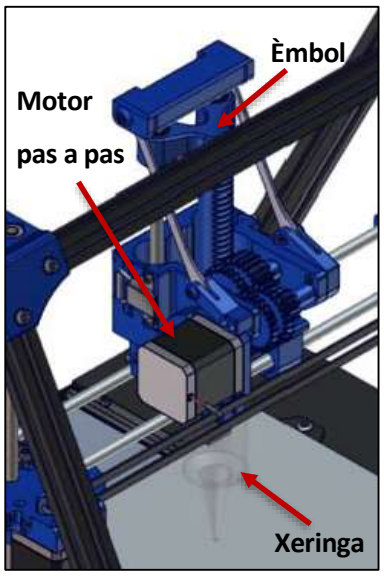


Figura 8: *Paste Extruder .*

Font: *Paste Extruder Assembly Guide.*

Per a la impressió 3D, primerament i abans de tot, és necessari saber quin és el procediment que s'ha de seguir i els aspectes necessaris per a una bona impressió (User manual BCN3D+ v1.1).

Figura 9: *Passos a seguir per dur a terme una impressió 3D.*

- **Calibratge de la impressora:** és necessari ajustar la distància de la punta de la xeringa amb la plataforma d'impressió. Si la distància és molt gran dificulta la dipositació del material sobre el llit d'impressió. Per altra banda, si està massa a prop, significa que la xeringa va arrossegant el material impedint la impressió de la figura.
- **Selecció de la figura 3D:**
  - **Dissenys Propis**. Hi ha una gran varietat de programes CAD que es poden utilitzar per a dissenyar la figura 3D. Alguns són gratis (OpenSCAD, FreeCad, Blender) i en altres que és necessària una llicència (SolidWorks, Rhimoceros, Inventor, etc.). Aquests programes permeten a l'usuari exportar l'arxiu amb l'extensió 'STL'.
  - **Descarregar els arxius**. Hi ha diferents webs on els usuaris comparteixen els seus models CAD els quals pots descarregar (arxiu amb extensió 'STL') sense problemes. En són un exemple: Thingiverse (http://www.thingiverse.com) i Grabcad (www.grancad.com).

Un cop tenim l'arxiu 'STL' originat, introduïm la figura en el programa **CURA o Slic3r.** Aquests programes són plataformes que ens ajuden a determinar les condicions d'impressió i a modificar la figura 3D, seccionant-la per capes correctament per a la impressió, determinant les dimensions, augmentant el volum interior (Infill), etc. A més a més, ens proporciona informació, com ara el temps que trigarà la peça a realitzar-se i la quantitat de material que requerirà.

Els valors del **programa CURA** més importants a tenir en compte són:

- **Altura de capa (Layer Height):** mm que hi ha entre capa i capa → Necessita estar entre el 20% i 80% del diàmetre de la punta de la xeringa (Nozzle size).
- **Gruix de la paret (Shell Thickness):** mm de gruix de la paret de la figura → Depèn dels mm l'extrusor (segons el diàmetre de la punta) calcula quantes vegades ha de passar. Necessita ser el diàmetre de la punta de la xeringa (nozzle size) multiplicat per 3 o 4.

- **Gruix de la primera i la última capa (Bottom/Top thickness):** Necessita ser l'altura de capa multiplicat per 3 o 4.
- **Gruix de la primera capa de la figura (Initial layer thickness):** Ha de ser més o menys l'altura de capa multiplicat per 1,2.
- **Volum interior de la figura (Fill Density (%) – Infill):** És necessari com a mínim un 35%, i el valor ha d'estar entre el 40 – 60%.
- **Temperatura d'impressió i preescalfament del llit d'impressió (Printing temperature i Preheated Bed):** han de ser 0; lògicament si escalfem la plataforma d'impressió, afavorirem que la xocolata es torni a fondre.
- **Diàmetre interior de la xeringa (Diameter):** en aquest cas és 35 mm.
- **Diàmetre de la punta de la xeringa (Nozzle Size) (mm):** Per imprimir bé amb xocolata s'ha de posar una punta de sortida a la xeringa amb un diàmetre més petit, en aquest cas la punta afegida és de 2 mm.

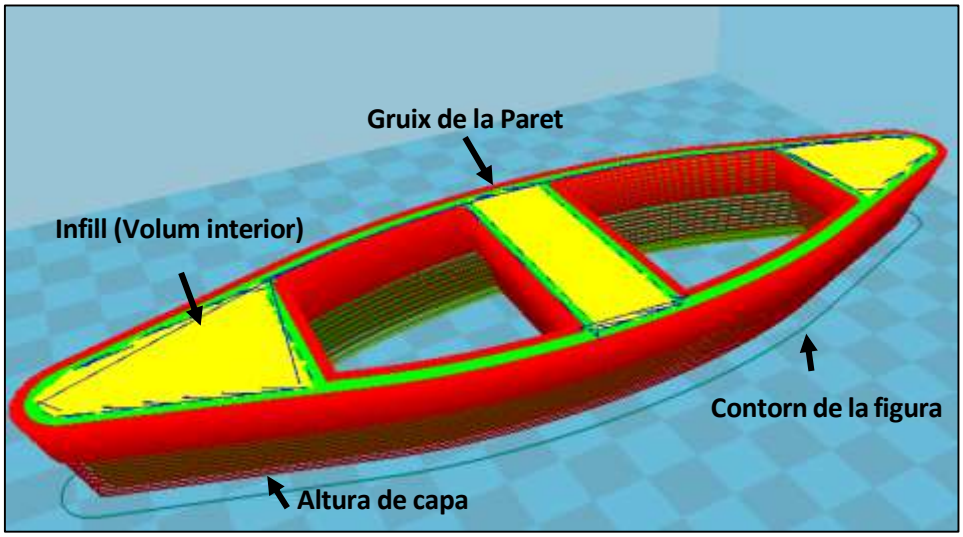


Figura 10: *Valors a destacar en el programa CURA.*

- **Impressió 3D:** Un cop configurada la figura, exportem l'arxiu amb l'extensió GCODE per tal que la impressora pugui llegir-lo permetent la fabricació del model. Per últim, transferim el nostre G-CODE (guardat en una SD card) a la impressora.

A part de les especificacions anteriors, hi ha aspectes necessaris a tindre en consideració durant el procés o posteriorment a ell, per a cada impressió són:

- El procés de temperat ha de ser molt acurat. Si no ho està la xocolata no tindrà les propietats adients per a una bona impressió.
- Vigilar que no hi hagi bombolles d'aire dins la xeringa: és un impediment a l'hora d'extrudir la xocolata perquè dificulta l'extrusió (sigui impedint que extrudeixi de forma constant o que no exerceixi la suficient força).
- Adaptar la velocitat d'impressió manualment amb la roda de control i canviar el valor Fr (representa el canvi de velocitat d'impressió en % respecte a el GCODE).
- Netejar bé la xeringa i la punta de la xeringa per a cada impressió (és important que no quedin restes de xocolata que puguin obstruir-la).
- En ser la impressora un prototip i estar fabricada amb PLA, s'ha de tenir compte a l'hora d'utilitzar-la (mal ús o qualsevol altre inconvenient) ja que es pot espatllar, sobretot amb el contacte del material o d'aigua a la part mecànica de la impressora.
- Disseny de la figura 3D: ha d'estar en la posició correcte per ser impresa i amb els valors adequats del CURA que assegurin la seva impressió.

3.5. Mètodes per determinar el color i la textura

- **Color**

Per a la mesura del color s'utilitza un Colorímetre model KONICA MINOLTA CR-400, amb grandària d'obertura de 8 mm i iluminate D65. Els valors determinants en l'espai CieLab són: L*, determina la lluminositat (intensitat lumínica) i a* i b*, són les coordenades cromàtiques (a*: +a vermell, -a verd i b*: +b groc, -b blau). De cada mostra es faran 5 lectures, abans i després de temperar la xocolata, i un cop impreses les figures.

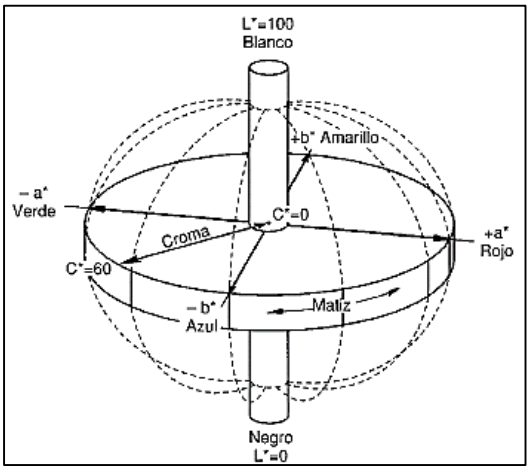


Figura 11: *Espai CieLab.*

Font: *http://www.mcolorcontrol.com/archivos/L10-001_Understand_Color_es.pdf*

A partir dels valors a* i b* es calcula:

- El **Chrome o saturació (0 – 60):** determina la intensitat del color de l'aliment respecte al gris. Interpretant a partir de la Figura 13, com més elevat és el valor significa que l'aliment té un color més intens. En canvi, com més baix, serà un color més apagat (més proper al gris).

$$C^* = \sqrt{a^2 + b^2}$$

- L'**angle Hue (0° - 360°):** determina la tonalitat de l'aliment**:**

$$H^* = tg^{-1}(\frac{b}{a})$$

- **Textura**

Utilitzant el texturòmetre *TX Plus Texture Analyser*, amb la sonda P/2 (cilindre d'acer inoxidable de 2 mm) es determina la fermesa de les mostres de xocolata. Les característiques de l'assaig són amb una velocitat d'assaig de 2 mm/seg i una distància de 5 mm.

Per aquest test s'utilitzarà la figura de l'estrella per a cada tipus de xocolata, en la qual es realitzaran diverses penetracions en diferents zones (puntes i interior de la figura), ja que la disposició de la xocolata de la figura no serà uniforme.

3.5.1. Anàlisi estadístic

Per a la interpretació dels resultats d'anàlisi de textura i de color, es realitzaran les mitjanes i la desviació estàndard i els Tests ANOVA i TUKEY per verificar/corroborar la significança (α = 0,05) entre els valors obtinguts de les proves.

Aquests tests es realitzaran amb el programa estadístic *Minitab* (v.17, MINITAB Inc, State Collage PA).

4. RESULTATS I DISCUSSIONS

El procés d'extrusió de xocolata mitjançant la Impressora 3D - *Paste Extruder* és un procés bastant nou que ha sorgit de la col·laboració entre tres entitats, la Fundació CIM-UPC, la UB i la ESAB-DEAB-UPC.

Les condicions de treball de les quals es parteix són les proporcionades per la Fundació CIM, les quals s'han estudiat en experimentacions prèvies, únicament utilitzant xocolata amb llet. Per tant, s'ha de verificar que també poden ser funcionals per a les xocolates utilitzades en aquest treball.

4.1. Característiques de les xocolates emprades

Les diferències més clares entre les xocolates, que podem observar en la taula 3 són:

- **Xocolata del 50% de cacau/Cobertura 50% de cacau,** és la que conté la quantitat més gran de cacau respecte dels altres, 35%, i menor quantitat de mantega de cacau, 17%. Per contra, és la que conté més sucre, 47,5%, per tal de contrastar el sabor amarg del licor de cacau.
- **Xocolata blanca**, és la que té major contingut en mantega de cacau, 29%, en comparació a les altres xocolates; a més a més, té un 46,5% de sucre i un 24% de llet.
- **Xocolata amb llet**, que conté la proporció adequada de licor de cacau, 8%, mantega de cacau, 25%, sucre, 42,5% i llet, 24%, que li dóna els atributs característics d'aquesta xocolata.

Totes les xocolates tenen el mateix percentatge de **Lecitina (Emulsionant E-322)** en la seva composició, 0,5%. La seva funció és formar una pel·lícula superficial lipofílica sobre les partícules del cacau i sacarosa, permetent la unió d'aquestes partícules amb la mantega de cacau i ajudant així a regular el comportament de cristal·lització. A més a més, actua com a agent reductor de la viscositat (en estat líquid), facilitant la seva fluïdesa.

Taula 3: *Característiques de les xocolates emprades per a la impressió 3D.*

PARÀMETRES	COBERTURA 50% CACAU XOCOLATA 50% CACAU	XOCOLATA AMB LLET	XOCOLATA BLANCA
Composicions expressades en: g/ Kg de xocolata			
LICOR DE CACAU GHANA	350	80	▪
SUCRE	475	425	465
MANTEGA DE CACAU	170	250	290
LECITINA TOPCITHIN NGM	5	5	5
LLET 26%	-	240	240
AROMA VAINILLA	Cs	Cs	Cs

Font: *Dades proporcionades per Simón Coll Xocolaters.*

4.2. Proves preliminars per trobar condicions d'impressió

Amb les primeres impressions s'analitza quina de les xocolates (xocolata amb 50% de cacau, cobertura 50% cacau, xocolata amb llet i xocolata blanca) presenta les millors característiques per a una bona impressió.

Per tal de dur a terme la impressió, s'escullen primerament dues figures amb diferent complexitat cada una: una estrella i una barca.

La raó per la qual s'han escollit aquestes dues figures és perquè:

- **Estrella** (Figura 12 A): té una forma geomètrica simple de dibuixar i per ser impresa. A més a més, té una altura considerable per veure fins a quin nivell seria capaç d'imprimir, tenint en compte que no hi intervé cap pendent (angle).

- **Barca** (Figura 12 B): s'ha escollit per tal d'augmentar el nivell de complexitat a l'hora d'imprimir, ja que és una figura amb més detalls que la fan ser més dificultosa a l'hora d'imprimir.

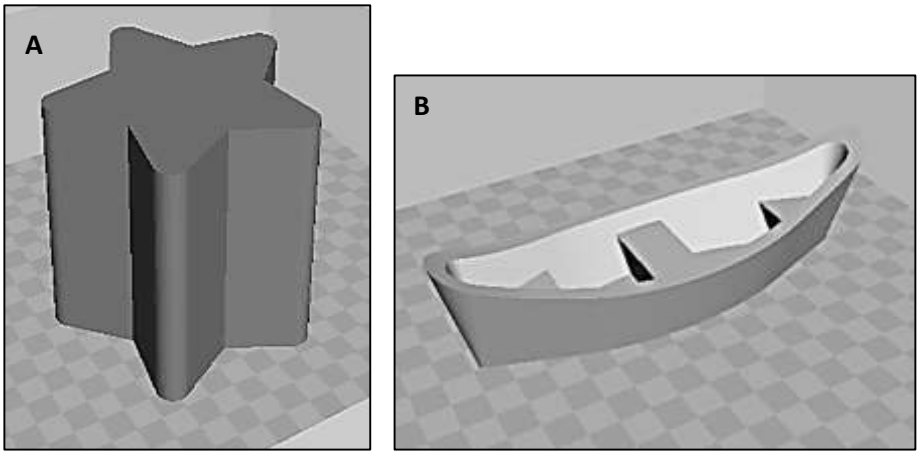


Figura 12: *Figures 3D escollides per a la impressió 3D: (A) Estrella, (B) Barca.*

Per a la impressió 3D de les figures per a cada xocolata s'ha seguit un llistat de premisses per analitzar com ha sortit la impressió:

- Tipus de xocolata a utilitzar i Figura 3D.
- Condicions d'impressió (T ºC i temps de temperat de la xocolata).
- Problemes a l'hora d'imprimir (observació de les característiques de les xocolates).
- Característiques de la xocolata (temps de solidificació, color, textura i viscositat).

4.2.1. Temperat de les xocolates i Impressió 3D

- **Xocolata 50% de cacau / Cobertura 50% de cacau**

Aquestes dues xocolates s'analitzen conjuntament, ja que tenen la mateixa composició (amb diferent format) i per tant, comporten els mateixos problemes a l'hora de dur a terme la impressió.

Les condicions d'impressió han sigut les següents:

- Temperatura de temperat → 32 ºC.
- Temps de durada del procés → aproximadament de 20 min.

El principal problema observat (figura 13), és que no té prou fluïdesa, la xocolata és massa viscosa perquè l'extrusor exerceixi suficient pressió per a poder dibuixar la figura en qüestió de manera constant. Això pot ser degut al fet que la impressora no està equipada per mantenir la temperatura de la xocolata, per tant, la xocolata es va refredant a poc a poc afavorint la seva solidificació, el qual torna la xocolata cada cop més viscosa i més difícil d'imprimir.

La solució seria trobar una manera de què l'extrusor mantingui la temperatura de temperat de principi a fi. No obstant això, ara per ara, no disposem d'un mecanisme de control de temperatura, per tant, s'ha de mirar una manera de millorar la fluïdesa de la xocolata, que afavorirà la impressió.

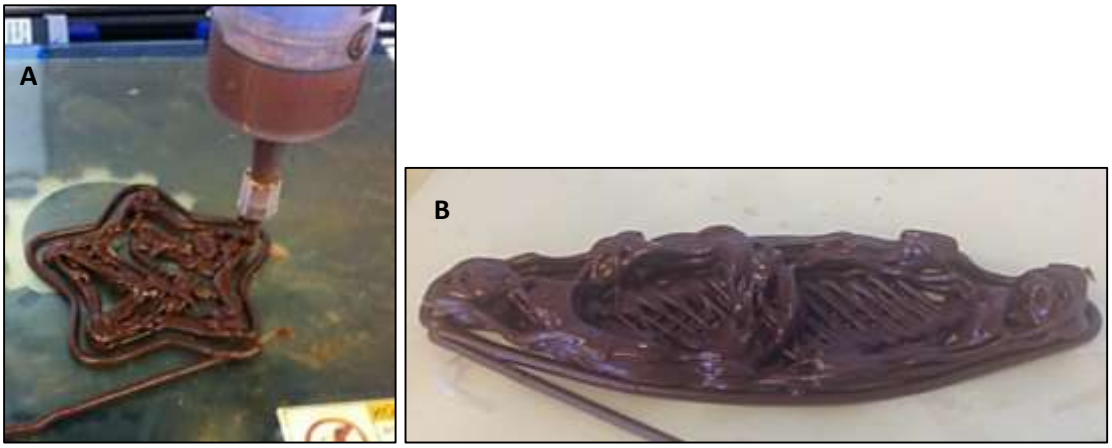


Figura 13: *Figures 3D: (A) Estrella (cobertura % cacau) i (B) Barca (xocolata % cacau).*

- **Xocolata Blanca**

S'han utilitzat les mateixes condicions de treball que les xocolates de 50% de cacau. Ha sigut una xocolata fàcil de fondre, la xocolata fosa resultant és una xocolata bastant més liquida respecte les altres.

S'ha observat que és la xocolata que s'ha imprès amb major èxit, gràcies al seu alt contingut de mantega de cacau que afavoreix a la seva fluïdesa. Per contra, el problema més gran és el temps de solidificació (enduriment de la xocolata). Al ser tan líquida costa més que es solidifiqui i pugui aguantar l'estructura de la figura. Com a resultat obtenim una figura "aixafada", ja que un ambient càlid i poc airejat, provoca que s'ensorri.

A part de les impressions realitzades al laboratori (condicions ambients càlides i poc airejat) (figura 14 A i B), s'ha tingut l'oportunitat d'imprimir una figura 3D (figura 14 C), amb unes condicions més fresques i amb corrent d'aire. Clarament s'ha pogut comprovar que un ambient fresc i amb circulació d'aire afavoreix al procés de solidificació, i per tant, a obtenir una figura amb les capes més definides.

La solució per a aquest problema és equipar la impressora amb un sistema de refrigeració a la plataforma d'impressió, per afavorir la solidificació de la xocolata blanca.

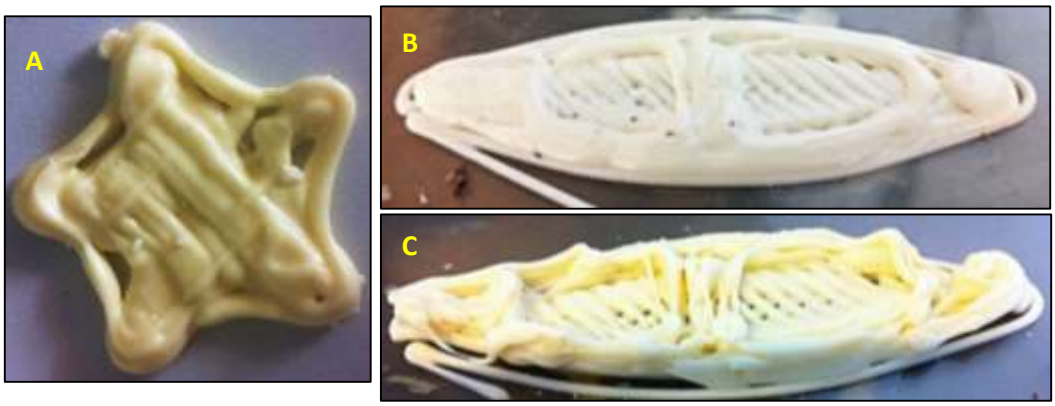


Figura 14: *Figures 3D de xocolata blanca: (A) i (B) Estrella i barca impreses en un ambient càlid i poc airejat; (C)Barca impresa en condicions més fresques i amb corrent d'aire.*

- Les impressions amb la **xocolata amb llet**, en les condicions d'impressió que hem utilitzat amb les altres xocolates, no han sigut els esperats. Com que amb aquesta xocolata necessitaríem estudiar-la en altres condicions, en aquest treball ens centrarem només amb la xocolata 50% de cacau i la xocolata blanca.

A la taula 4, podem trobar un resum de les condicions finals i els problemes més importants que es varen trobar en aquestes primeres impressions.

Taula 4: *Taula resum dels resultats i problemes de les primeres proves d'impressió 3D.*

XOCOLATA	***TEMPS DE TEMPERAT (min)***	***TEMPERATURA T*** °C	***RESULTAT DE LA IMPRESSIÓ***	***OBSERVACIONS***
XOCOLATA BLANCA	≈ 20-30	≈ 32-33	Bona Fluïdesa per imprimir. Temps de solidificació alt → no aguanta la figura.	L'ambient en el qual es va dur a terme la impressió és influent en el resultat de la figura (és millor un ambient fred i amb circulació d'aire).
XOCOLATA/COBERTURA 50% CACAU			Poca fluïdesa → més viscosa → no extrudeix de manera constant	

Proposta de millora general atenent als resultats obtinguts

El problema principal de totes les xocolates és el fet que no extrueixen la figura sencera, o que l'extrusió no és constant. Aquest problema és deu a què únicament s'extrueix la part central de la xeringa (que comunica directament amb la punta per on surt l'aliment), quedant restes sense extruir-se. En vista d'aquesta problemàtica s'ha decidit introduir una sèrie de canvis en el programa informàtic per veure si hi ha millora:

- Per millorar l'aprofitament de la xocolata, es defineix el diàmetre de la xeringa (que és aproximadament de 35 mm). Si tenim en consideració el gruix del plàstic, es proposa una reducció del diàmetre → passar de 35 mm a un altre d'aproximadament 30 mm.
- Augmentar la densitat de la part interior de la figura →fins ara s'ha treballat amb una densitat interior d'aproximadament 35% d'ompliment de la figura, però per aconseguir més resistència es proposa augmentar-lo al 40%.
- I per últim, canviar el disseny de la figura, especialment en el que fa referència a la grandària, ja que com s'ha pogut comprovar, com més recorregut té l'extrusor, més fàcil és imprimir i més temps es deixa entre capa i capa, el que comporta que la xocolata es pugui assecar amb més facilitat.

A part de les millores anteriors, per consell del director-gerent de Simón Coll Xocolaters, les temperatures i el procés de temperat també seran modificats per a cada tipus de xocolata.

- Variació de la temperatura del temperat de la xocolata blanca al voltant de 29-30℃ (a causa del contingut de llet i mantega de cacau) i manteniment de la temperatura en el cas de la xocolata 50% de cacau a 32℃.
- El procés de temperat es durà a terme inoculant a la xocolata fossa (45-50 ℃), gotes de xocolata (mostra de xocolata a temperatura ambient) fins a aconseguir la temperatura de temperat definida per a cada xocolata.

De totes aquestes modificacions proposades, les referents al programa no varen ser efectives i per tant, de moment es descarta la seva aplicació.

4.2.2. Impressions a partir de modificacions en la composició de les xocolates

- **Xocolata 50% cacau / cobertura 50% cacau**

Com ja s'ha esmentat en l'apartat anterior, en aquestes impressions s'ha provat d'utilitzar el procés de temperat inoculant a la xocolata fosa, xocolata ja prèviament temperada (a temperatura ambient). El procés que es segueix ara és fondre la xocolata (45-50°C) desfent tots els cristalls existents. Un cop fosa la xocolata, es procedeix a anar afegint gotes de xocolata temperada (procedents de la bossa original de xocolata). Aquest procés ajuda a induir la cristal·lització en fase V, i a més a més, ajuda a disminuir la temperatura de la xocolata fins a arribar a l'òptima de 32°C. S'ha de tenir un control constant de la temperatura, ja que afegir més gotes del compte podria ser contraproduent, ja que la xocolata ens entraria en una fase de cristal·lització no desitjada.

- **Modificacions en la composició de la xocolata**

S'ha partit de la hipòtesi que afegint xocolata blanca a la xocolata 50% cacau augmentarà la seva fluïdesa i millorarà la impressió de la xocolata.

S'han realitzat dues proves:

a) Afegint-hi un 10% de xocolata blanca (figura 15 A).
b) Afegint-hi un 20% de xocolata blanca (figura 15 B).

El resultat, però, no ha sigut l'esperat. La xocolata obtinguda ha sigut més espessa del normal, i per tant l'extrusor no ha pogut imprimir la figura correctament com es pot comprovar. Per tant, la xocolata blanca no millora la fluïdesa de la xocolata amb 50% de cacau en cap de les dues proporcions assajades.

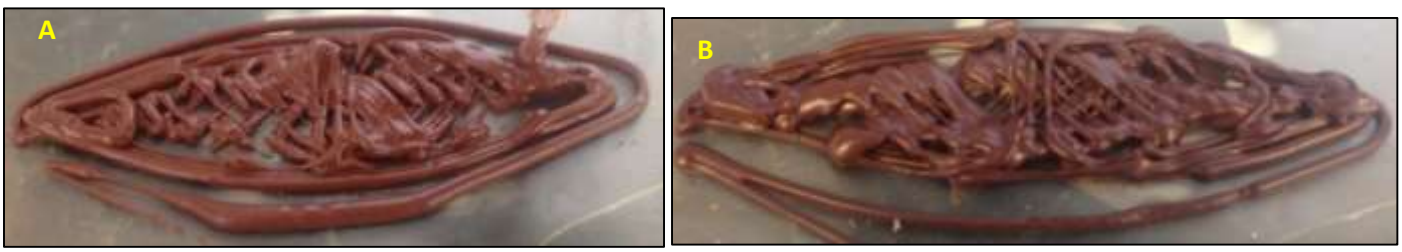


Figura 15: *Impressions 3D addicionant xocolata blanca: (A) Xocolata 50% Cacau + 10% de xocolata blanca. (B) Xocolata 50% Cacau + 20% de xocolata blanca.*

- **Addició de mantega de cacau a la xocolata 50% cacau**

Partim de la idea que afegir mantega de cacau a la xocolata 50% cacau, contribueix al fet que sigui més fluida. En aquest cas l'addicció de lecitina, que podria tenir la mateixa funció, queda descartada perquè les xocolates estudiades ja porten el tant per cent adequat a la fórmula (0,5%), i si aquesta proporció s'augmenta pot influir a què la xocolata sigui més espessa i per tant no extrueixi en condicions.

Com es pot veure a la figura 16, la barreja de xocolata 50% cacau amb l'addició d'un 5% de mantega de cacau, el resultat de la impressió, visualment, és considerablement diferent respecte a les impressions únicament de xocolata 50% cacau.

La mantega de cacau ha millorat la fluïdesa permetent una millor extrusió de la xocolata. S'ha de vigilar però, que no s'addicioni massa mantega de cacau, ja que pot influir de manera negativa al resultat, és a dir, augmentant la viscositat si sobrepassem el 10%.

Figura 16: *Impressió 3D amb xocolata 50% cacau + 5% de mantega de cacau.*

- **Xocolata blanca**

L'única diferencia respecte de les primeres impressions, ha estat la temperatura de temperat, que en aquest cas ha estat entre 29-30°C. S'ha utilitzat el mateix mètode d'inoculació de xocolata que en el cas de la xocolata 50% de cacau.

La disminució de 2-3°C de la temperatura de temperat ha ajudat a reduir el temps del procés de temperat, però sense canvis notoris en el procés d'impressió.

A la taula 5, podem veure les condicions finals i la modificació de la composició de la xocolata que s'ha realitzat en aquest estudi:

Com es pot comprovar, les tres xocolates necessiten aproximadament el mateix interval de temps per a dur a terme la preparació de la xocolata per a la impressió 3D. No obstant això, les temperatures de temperat no són les mateixes (50% cacau: 32℃ i blanca: 30℃). Amb els resultats de les últimes proves d'impressió 3D, podem concloure que el millor procés de temperat és dur a terme la inoculació de xocolata comercial temperada per ajudar en el procés de temperat de la xocolata fosa per a preparar, i també per a reduir el temps emprat en aquest procés. A més a més, hem comprovat que, addicionant un 5% de mantega de cacau a la xocolata 50% de cacau, aconseguim millorar la seva fluïdesa, la qual és semblant a la de la xocolata blanca.

Taula 5: *Variacions de la composició o temperatura de temperat de les xocolates estudiades per a la millora de la impressió 3D.*

XOCOLATA	***TEMPS DE TEMPERAT (min)***	***TEMPERATURA T*** ℃	***RESULTAT***
XOCOLATA/COBERTURA 50% DE CACAU	≈ 10-15	≈ 32-33	Augment de la fluïdesa de la xocolata per addició d'un 5% de mantega de cacau
XOCOLATA BLANCA		≈ 29-30	Disminució del temps de temperat

4.3. Efectes de la impressió 3D de la xocolata en el color i la textura

4.3.1. Efectes de la impressió 3D sobre la textura

La figura sobre la qual es va determinar aquests paràmetres és una estrella de 5 puntes impresa amb xocolata 50% de cacau i amb xocolata blanca. Els resultats obtinguts és la mitjana de 5 penetracions, una per a cada punta de l'estrella, i 5 penetracions a l'interior de l'estrella (figura 17).

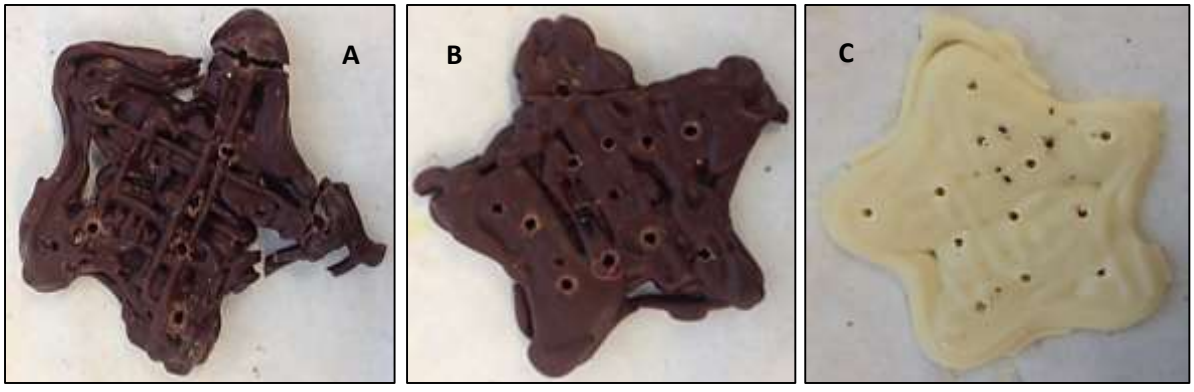
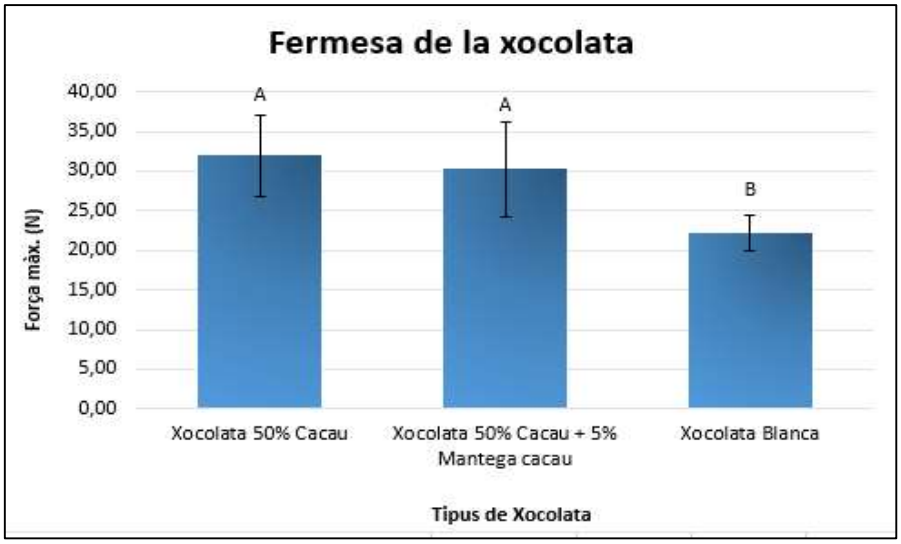


Figura 17: *(A) Xocolata 50% cacau, (B) Xocolata 50% Cacau + 5% Mantega de cacau i (C) Xocolata blanca.*

La gràfica 1, ens mostra la mitjana de la força màxima utilitzada per a determinar la fermesa de les tres estrelles de xocolata. Els resultats obtinguts ens corroboren que: hi ha diferències significatives (α=0,05) entre la xocolata 50% de cacau (F: 31,92 N) i la xocolata blanca (F: 22,18 N), com a conseqüència del diferent percentatge de mantega de cacau (com més elevat és el valor, menys fermesa tindrà). A més a més, l'addició d'un 5% de mantega de cacau a la xocolata 50% de cacau (F: 30,21 N) no comporta canvis estadísticament significatius en la fermesa, encara que, sí que podem veure que la força emprada ha disminuït lleugerament.



Gràfica 1: *Força màxima emprada en la determinació de la fermesa.*

Mitjana ± desviació estàndard (n = 5); Comparacions en parelles pel mètode Tukey. Les mitges que no comparteixen una lletra són significativament diferents (p≤0,05).

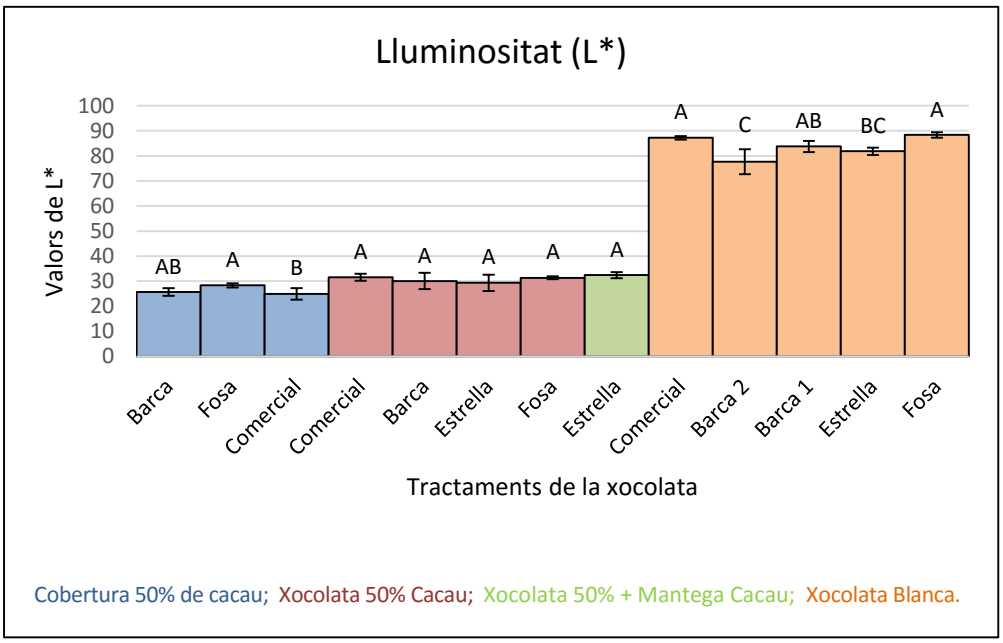
4.3.2. Efectes del temperat i la impressió 3D sobre el color

Aquesta prova s'ha dut a terme prèvia a les impressions, s'ha observat si hi ha diferències de color entre la xocolata temperada i fosa respecte a la xocolata comercial. A més a més, s'ha mesurat el color dies posteriors a les impressions per veure si hi ha diferències significatives en el color també respecte de la xocolata comercial. En el cas de les dues xocolates estudiades, les mesures del color es varen dur a terme sobre la xocolata inicial i després de fondre-la o bé després de la impressió.

- **Valors de la Lluminositat (L*).** Aquest paràmetre es veu afectat per la proporció de cacau de la xocolata i dels altres ingredients emprats. Els valors de la lluminositat oscil·len entre: per a la xocolata blanca: 87,17, per a la Xocolata 50% de cacau: 31,63 i per a la cobertura 50% cacau: 24,96 (gràfica 2).

Els resultats de color per cada tipus de xocolata, tractament i impressió ens dóna que:

- En el cas de la **cobertura de 50% de cacau:** el procés d'extrusió no comporta diferències significatives entre el disseny imprès (barca: 25,69) i la xocolata comercial (24,96), però sí que hi ha un canvi de L* significatiu respecte a la xocolata fosa (28,36).
- En el cas de la **xocolata 50% de cacau:** ni el procés de temperat, ni l'extrusió, no afecten la lluminositat (comercial: 31,63; fosa: 31,37; barca: 30,06; estrella: 29,35). L'addició de mantega de cacau tampoc fa variar significativament aquest paràmetre (32,41), encara que el valor és lleugerament superior, el que ens indicaria que l'addició de continguts superiors de mantega de cacau podrien influir en aquest paràmetre, aportant-li més lluminositat.
- En el cas de la **xocolata blanca**: el procés de temperat no afecta la lluminositat del producte (comercial: 87,17; fosa: 88,34). Pel que fa a les figures de xocolata impreses al laboratori (procés d'extrusió), barca 1 (83,72) i estrella (81,85), mostren similituds en el color. En el cas de la Barca 2, amb un valor de L*= 77,64, és significativament diferent de les anteriors, podria ser degut a les condicions ambientals en què va tenir lloc la impressió (temperatura lleugerament inferior i impressió amb més circulació d'aire que comporta un assecatge més ràpid).



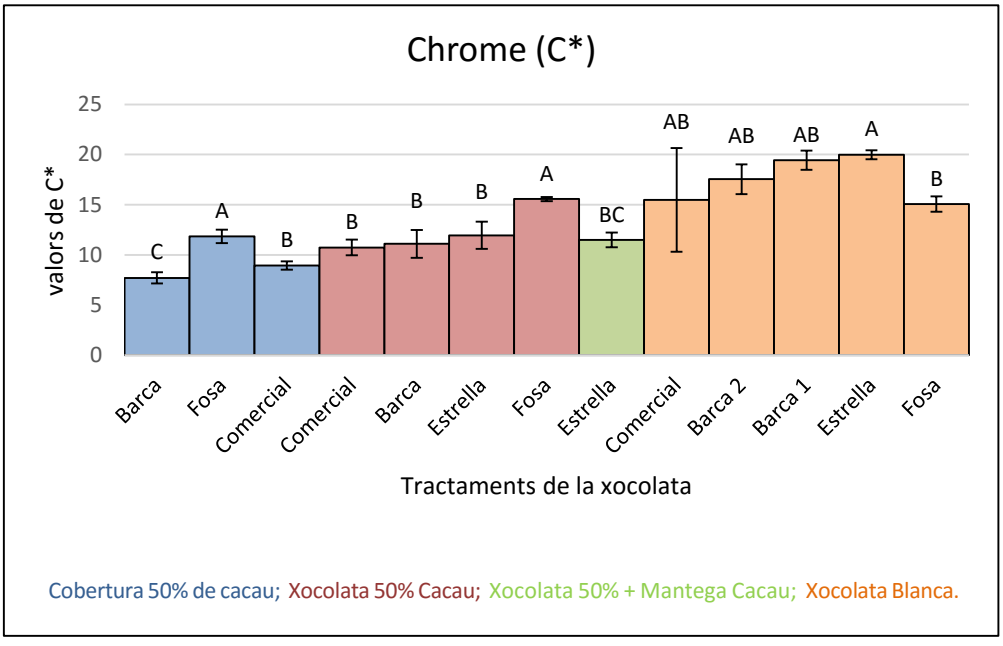
Gràfica 2: *Efectes del temperat i l'extrusió en la Lluminositat (L*) de la xocolata.*

Mitjana ± desviació estàndard (n = 5); Comparacions en parelles pel mètode Tukey. Les mitges que no comparteixen una lletra són significativament diferents (p≤0,05).

- **Els valors del Chrome (C*)** oscil·len entre 15,46 per a la xocolata blanca, 10,72 per a la xocolata 50% de cacau i 8,93 per a la cobertura 50% de cacau (gràfica 3).

Els resultats obtinguts ens indiquen que:

- En el cas de la **cobertura 50% de cacau:** el procés d'extrusió fa disminuir de forma significativa la saturació (comercial: 8,93; barca: 7,70), mentre que quan es fon (fosa: 11,83) aquest valor augmenta significativament.
- En el cas de la **xocolata 50% de cacau:** igual que en el cas anterior, només el procés de fondre comporta diferencies estadísticament significatives del valor C* (fosa: 15,56; comercial: 10,72), en canvi, el procés d'extrusió no altera el seu valor respecte a la comercial (estrella: 11,95; barca: 11,09).
- En el cas de la **xocolata blanca:** no s'observa un comportament definit del C* respecte al temperat i l'extrusió (gràfica 3), ja que els valors són bastant similars entre si (entre 15,06 – 19,96) i només en el cas de la figura en estrella, aquest valor és significativament diferent de la xocolata fosa. El tipus de disseny emprat en l'extrusió no afecta els valors de C* (barca 1: 19,42; estrella: 19,96) però es continua observant que les condicions ambientals en les quals s'imprimeixen les figures sí que pot tenir repercussions en aquest paràmetre (barca 2: 17,54).



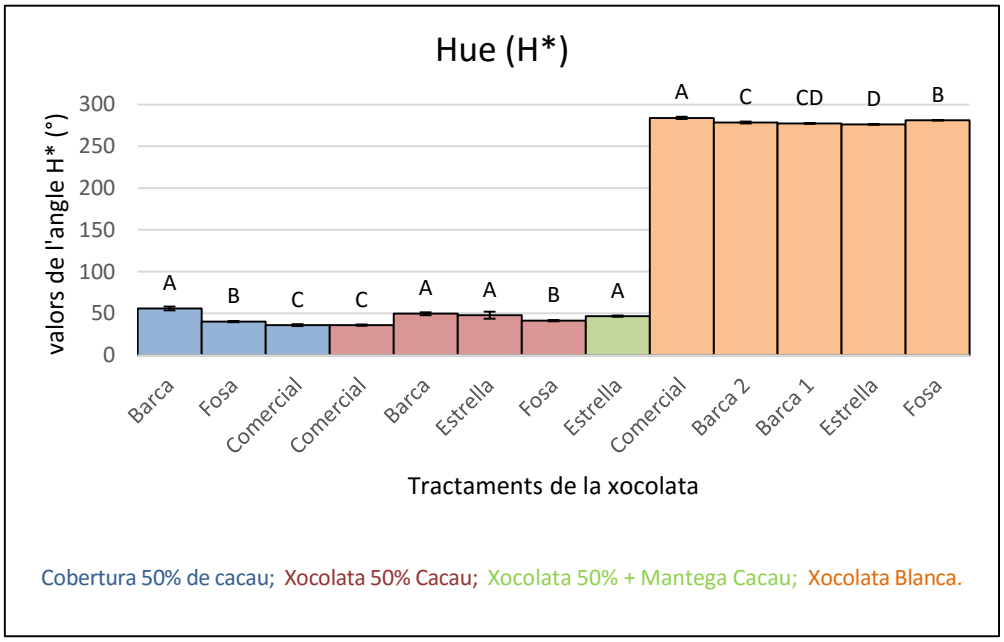
Gràfica 3: *Efectes del temperat i l'extrusió en la Saturació (C*) de la xocolata.*

Mitjana ± desviació estàndard (n = 5); Comparacions en parelles pel mètode Tukey. Les mitges que no comparteixen una lletra són significativament diferents (p≤0,05).

- **Els Valors de l'angle Hue (H*)**, són per a la xocolata blanca: 283,92° i 35,90° per a la Xocolata 50% de cacau i 35,89° per a la cobertura 50% cacau (gràfica 4).

Els resultats obtinguts ens indiquen que:

- En el cas de la **cobertura 50% de cacau:** hi ha diferències significatives entre les tres mostres, per tant, tant el procés de fondre com el procés d'extrusió influeixen en la tonalitat de la xocolata (barca: 55,91°; fosa: 40,14°).
- En el cas de la **xocolata 50% de cacau**: el procés d'extrusió (barca: 49,68°; estrella: 48°) i el de fondre (comercial: 35,90°; fosa: 41,35°) afecta significativament a la tonalitat de la xocolata.
- En el cas de la **xocolata blanca:** el fet de temperar la xocolata sí que afecta la tonalitat de la xocolata (fosa: 281,13°, comercial: 283,92°). En canvi, el procés d'extrusió i les condicions ambientals (menys temperatura durant la impressió) no afecta significativament a la tonalitat (barca 2: 278,37°; barca 1: 277,13°; estrella: 276,16°).



Gràfica 4: *Efectes del temperat i l'extrusió en la Tonalitat (H*) de la xocolata.*

Mitjana ± desviació estàndard (n = 5); Comparacions en parelles pel mètode Tukey. Les mitges que no comparteixen una lletra són significativament diferents (p≤0,05).

A la figura 18, es mostra aproximadament la distribució de les xocolates estudiades en l'Espai CieLab.

Els valors utilitzats per a cada xocolata són:

- **Cobertura 50% cacau:**
  C*: 8,9, H*: 35,9°
- **Xocolata 50% cacau:**
  C*: 10,7, H*: 35,9°
- **Xocolata Blanca:**
  C*: 15,5, H*: 283,9°

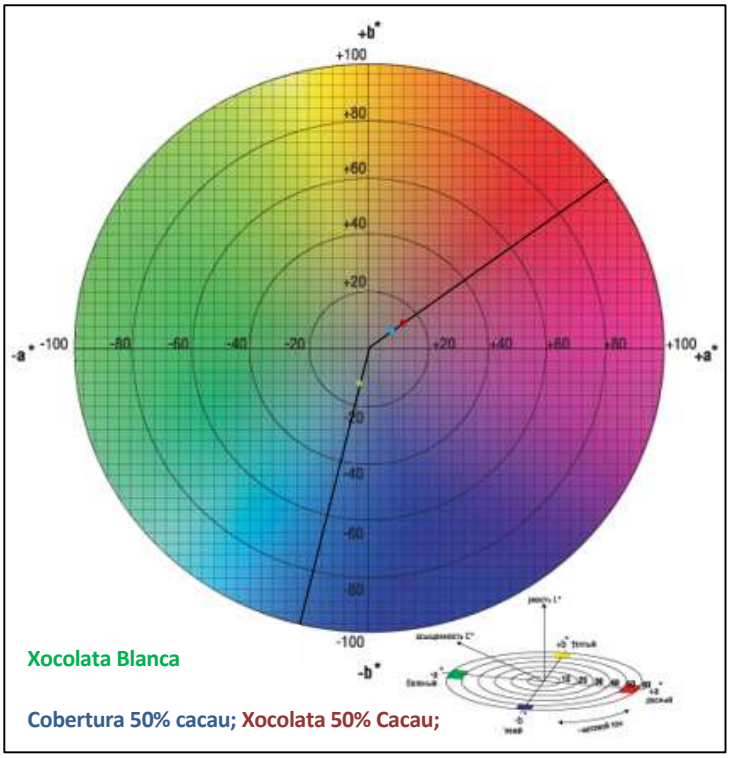


Figura 18: *Distribució aproximada de les xocolates en l'espai CieLab.*

Les principals raons de la variació de les dades en la determinació del color són:

- En totes les mostres estudiades s'observen diferències de color entre la xocolata que no està temperada (fosa) respecte a la xocolata comercial. Això és degut al fet que amb la xocolata fosa no s'ha controlat la formació dels cristalls que proporcionen a la xocolata les propietats adequades que determinen la seva qualitat.
- La possibilitat que la xocolata comercial i la temperada al laboratori per dur a terme la impressió 3D puguin ser diferents és degut al fet que el procés de temperat no es fa de la mateixa manera: la mostra de xocolata comercial s'ha dut a terme a fàbrica (nivell industrial), en canvi, les xocolates dels assaigs, són temperades al laboratori, la qual cosa pot comportar, tot i seguir les mateixes especificacions, certes diferències respecte al procés industrial.
- Una altra raó de les diferències entre xocolates és el procés d'extrusió. La impressora 3D que s'utilitza és un prototip, per tant, és un sistema d'extrusió bastant simple. El seu funcionament no inclou un manteniment i control de temperatura, per tant hi ha la possibilitat que aquest procés influeixi en l'adequada formació de cristalls i per extensió, en les característiques del color final de la xocolata. El procés d'extrusió també inclou les condicions ambientals a les quals

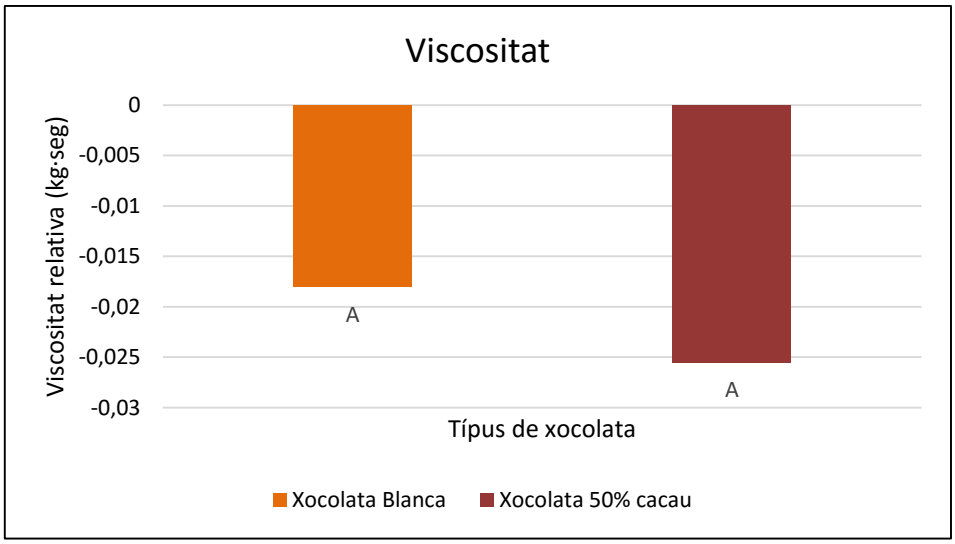
estan sotmeses les xocolates quan són impreses. Com s'ha pogut comprovar, les temperatures lleugerament més baixes (18-20ºC) i la circulació d'aire afavoreixen la solidificació i al manteniment de la temperatura idònia, però com a conseqüència els valors de lluminositat, saturació i tonalitat de la xocolata disminueixen.

4.4. Mesura de la viscositat relativa

A causa de no haver pogut mesurar la viscositat de les tres mostres de xocolata estudiades amb el viscosímetre, s'ha mesurat una viscositat relativa (Kg·seg) de la xocolata blanca i de la xocolata 50% de cacau, mitjançant el texturòmetre *TX Plus Texture Analyser*, amb la sonda A/BE – D35 (sonda d'extrusió inversa), amb una velocitat d'1 mm/seg i una distància de 10 mm.

La principal diferència entre les dues mesures que s'obtenen a partir de cada aparell, és que en el cas del càlcul de la viscositat relativa amb el texturòmetre, la velocitat i la TªC són constants, per tant els valors de viscositat i els valors obtinguts amb el texturòmetre no poden ser comparables.

Com es pot comprovar a la gràfica 5, el valor de la xocolata blanca (-0,018 kg·seg) és inferior al valor de la xocolata 50% cacau (-0,025 kg·seg), El fet que el valor de la xocolata blanca sigui inferior ens indica que ha necessitat menys força, per tant, corroborem que la xocolata blanca sigui menys viscosa que la xocolata 50% cacau. No obstant això, realitzat l'anàlisi estadístic, ens mostra que no hi ha diferències significatives entre els valors obtinguts.



Gràfica 5: *Viscositat relativa de les mostres de xocolata.*

Mitjana ± desviació estàndard (n = 5); Comparacions en parelles pel mètode Tukey. Les mitges que no comparteixen una lletra són significativament diferents (p≤0,05).

Conclusions

Atenent als resultats obtinguts podem concloure que la xocolata blanca és la que té unes millors característiques per al seu ús en impressió 3D.

Respecte als resultats obtinguts en les 3 xocolates estudiades es pot concloure que per obtenir una adequada impressió 3D:

Efecte del Temperat:

- El millor mètode per aconseguir un bon temperat és la inoculació de xocolata comercial ja temperada (cristal·lització - fase V) a la mostra de xocolata completament fosa (inexistència de cristalls).
- Les temperatures òptimes de temperat varien segons la xocolata emprada: xocolata blanca 29-30 °C, i per a la xocolata 50% de cacau i cobertura 50% de cacau, 32 °C.

Efecte del tipus de xocolata:

- La diferent composició de cadascuna (% de licor de cacau, % de mantega de cacau i % de sucre i llet) influirà sobre la seva fluència, i per tant, sobre el procés d'extrusió. De les 3 xocolates estudiades, la xocolata blanca és la que té una millor fluència.
- La xocolata 50% de cacau, si se li afegeix com a mínim un 5% de mantega de cacau dona resultats semblants a la de la xocolata blanca.

Efecte de les condicions de treball:

- Les millors condicions de treball per imprimir xocolata en 3D són: un ambient fred i amb circulació d'aire per afavorir el procés de solidificació.
- Les condicions de treball que permetrien, en aquest primer estadi de desenvolupament, millorar els resultats de la impressió 3D de xocolata serien: tenir la xeringa termostatitzada per evitar l'enduriment de la xocolata temperada, mantenir un ambient d'impressió entre 15-20°C i amb circulació d'aire per afavorir el procés de solidificació.

Efecte de la impressió i temperat en el color i la fermesa:

- El procés d'extrusió afecta significativament a la tonalitat (H*) de la xocolata 50% de cacau, però no té repercussions en el cas de la xocolata blanca. L'addició d'un 5% de mantega de cacau a la xocolata 50% de cacau, produeix una disminució significativament als valors de H*.
- La fermesa de les figures impreses depèn de la quantitat de mantega de cacau: les figures de xocolata blanca són significativament menys fermes que les de xocolata 50% cacau.

Possibles propostes de millora atenent als resultats obtinguts, pel que fa a la modificació de la impressora i de l'aliment

- Canviar el disseny de la xeringa (o dispositiu utilitzat per a extruir) de forma cilíndrica a forma ovalada, sense cap angle recte, ja que facilita l'extrusió i la neteja.
- Dissenyar un extrusor que durant la impressió, al mateix temps que es dosifica la xocolata fosa s'injecti mantega de cacau cristal·litzada, ja que ajuda a mantenir la temperatura de temperat adequada de la xocolata. D'aquesta manera aconseguim la possibilitat de treballar en continu.
- Afegir a la impressora un sistema de refrigeració al llit d'impressió per tal d'afavorir la solidificació del material. A més a més, també seria ideal afegir un sistema de control de temperatura a l'extrusor per poder mantenir a temperatura de temperat mentre s'està duent a terme el procés d'extrusió.
- Estudiar a fons les propietats reològiques de la xocolata per a la realització d'estudis posteriors.

Bibliografia

- Afoakwa E. O., Paterson A., Fowler M., (2007). Factor influencing rheological and extural qualities in chocolate – a review. *Food Science & Technology 18:290-298.* http://doi:10.1016/j.tifs.2007.02.002
- Beckett, S.T (2008). The science of chocolate*.* 2n Edition. Cambridge CB4 0WF, UK. ISBN: 978-0-85404-970-7.
- Beckett, S.T (1994). Fabricación y utilización industrial del chocolate. Acribia editorial. ISBN: 9788420007588.
- Berman B, (2012). 3-D printing: The new industrial revolution*. Bussiness Horizons* 55:155-162. Kelley School of bussines, Indiana University. http://doi:10.1016/j.bushor.2011.11.003
- Cohen D. L., Lipton J. I., Cutler M., Coulter D., Vesco A., Lipson H., (2009). Hydrocolloids Printing: A novel Platform for Customized Food Production, in solid freeform fabrication Symposium (SFF*09) Austin, TX, USA.
- Debaste F., Kegelaers Y., Hamor H B., Halloin V., (2007). Contribution to the modelling of chocolate tempering process. *Proceedings of European congress of Chemical engineering (ECCE-6).*
- *Directiva 2000/36/CE,* Relativa als productes de cacau i de xocolata destinats a l'Alimentació humana.
- Engmann J., Mackley M. R., (2006). Semi-solid processing of chocolate and cocoa butter. Modelling Rheology and Microstructure*.* Department of Chemical Engineering, University of Cambridge, Cambridge, UK. *Food and Bioproducts Processing*, 84(C2):102–108. www.icheme.org/fbp
- Graef V., Depypere F., Minnaert M., Dewettinck K., (2011). Chocolate yield stress as measured by oscillatory rheology. *Food research International 44:2660-2665. www.elsevier.com/locate/foodres .*
- Guy R, (2002). *Extrusión de los Alimentos.* Acribia editorial. ISBN: 9788420009810.
- Periard D., Schaal N., Shaal M., Malone E., Lipson H. Printing Food. *Mechanical & Aerospace engineering.http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.375.5464&rep=rep1&type=pdf*
- Rector D. (2000). *Chocolate* – Controlling the flow. Benefits of polyglycerol polyricinoleic acid. *The Manufacturing Confectioner. http://www.gomc.com/firstpage/200005063.pdf*

- Sun J., Peng Z., Yan L K., Fuh J Y. H., Hong G. S., (2015). 3D food printing – An innovative way of mass customization in food fabrication. *International Journal of Bioprinting*. 1(1):27-38. http://dx.doi.org/10.18063/IJB.2015.01.006
- Sun J., Zhou W., Huang D., Fuh J Y. H., Hong G. S., (2015). An overview of 3D printing Technologies for food fabrication. *Food Bioprocess Technol 8:1605-1615. http://doi.10.1007/s11947-015-1528-6*
- Wegrzyn T F, Golding M, Archer R H. (2012). Food Layered Manufacture: A new process for constructing solid foods. *Trends in Food Science & Technology* 27:66-72. Elservier Ltd. http://doi:10.1016/j.tifs.2012.04.006

Webs Referenciades

- https://www.bcn3dtechnologies.com/en/support/. [29/03/2016]
- *http://www.hindawi.com/journals/at/2011/746270/fig2/* [25/05/2016]
- http://entresd.es/blog/tipos-de-impresoras-3d/ Tipos de impresoras 3D [25/5/2016]
- http://www.fundaciocim.org/ca/fabricacio/servei/sinteritzat-laser-sls. SINTERITZAT LÀSER (SLS), Fundació Cim. [1/03/2016]
- http://www.fundaciocim.org/es/fabricacio/servei/estereolitografia-sla, ESTEREOLITOGRAFIA (SLA). Fundació Cim. [1/03/2016]
- http://www.stratasys.com/es/impresoras-3d/design-series/dimension-elite [22/03/2016]
- http://www.arquitexs.com/2011/08/maquetas-hechas-con-impresora-3d.html [22/03/2016]
- http://enemagodpe.blogspot.com.es/2007/03/cie.html [9/05/2016]
- http://www.tecnonauta.com/notas/1881-impresoras-3d-materiales. IMPRESORAS 3D: ¿QUÉ MATERIALES USAN? [12/04/2016]
- http://www.areatecnologia.com/informatica/impresoras-3d.html. IMPRESORAS 3D. [12/04/2016]
- http://www.3dnatives.com/es/impresion-3d-por-estereolitografia-les-explicamos-todo/. Impresión 3D por Estereolitografía, te explicamos todo. [1/03/2016]
- http://goal-tech.com.mx/es/noticias-y-eventos/3-innovadoras-aplicaciones-de-la-impresion-3d-en-la-medicina/ 3 innovadoras aplicaciones de la impresión 3D en la Medicina. GoalTech. [22/03/2016]
- http://es.slideshare.net/KevinHR/impresin-3-d-35670257 [18/04/2016]
- http://www.mundorecetas.com/por-que-es-necesario-templar-el-chocolate/ ¿POR QUÉ ES NECESARIO TEMPLAR EL CHOCOLATE?. [12/04/2016]
- https://www.bcn3dtechnologies.com/en/support/ [29/03/2016]
- *http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2011/03/extrusion-de-materiales-plasticos.html* [25/5/2016]
- *http://iq.ua.es/TPO/Tema4.pdf* [25/5/2016]
- *http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2011/03/extrusion* [25/5/2016]
- http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2011/03/extrusion-de-materiales-plasticos.html [25/5/2016]