



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS AGROPECUARIAS



MAESTRÍA EN CIENCIAS AGROALIMENTARIAS

**ANÁLISIS Y MODELAMIENTO DE TRANSFERENCIA DE
HUMEDAD EN EL PROCESO DE TOSTADO DE CACAO**

(*Theobroma cacao* L.)

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS AGROALIMENTARIAS**

PRESENTA:

I.A. LEYDY ARIANA DOMÍNGUEZ PÉREZ

DIRECTOR:

DR. PEDRO GARCÍA ALAMILLA

ASESORES:

DR. MARIO MOSCOSA SANTILLÁN

DR. JUAN BARAJAS FERNÁNDEZ

Villahermosa, Tabasco a 27 de Octubre de 2016.



**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



**DIVISIÓN
ACADÉMICA DE
CIENCIAS
AGROPECUARIAS**

ASUNTO: El que se indica.
OFICIO: DACA-374

Villahermosa, Tabasco, a 27 de octubre de 2016

**C. LEYDY ARIANA DOMÍNGUEZ PÉREZ
EGRESADO DE LA MAESTRIA EN CIENCIAS AGROALIMENTARIAS
PRESENTE**

Por este conducto y de acuerdo a su solicitud de autorización de impresión de Tesis, informo a ud. que sobre la base del Artículo 26 del reglamento de Posgrado de esta Universidad, esta Dirección a mi cargo le **autoriza la impresión de su trabajo recepcional** bajo la modalidad de Tesis titulada "Análisis y modelamiento de Transferencia de Humedad en el proceso de Tostado de Cacao (Theobroma cacao L.)"

Sin otro particular, aprovecho la ocasión para enviarle un saludo cordial.

ATENTAMENTE

**DR. ROBERTO FLORES BELLO
DIRECTOR**

Miembro CUMEX desde 2008
**Consortio de
Universidades
Mexicanas**
UNA ALIANZA DE CALIDAD POR LA EDUCACIÓN SUPERIOR

R
c.c.p.- Archivo.

Km 25 de la carr. fed. 195, tramo Villahermosa-Teapa
Ra. La Huasteca, 2ª sección, 86298, Centro, Tabasco, México
Tel. +52 (993) 358 1500, extensión 6607
Correo electrónico: daca.cica@yahoo.com

www.ujat.mx
www.facebook.com/ujat.mx | www.twitter.com/ujat | www.youtube.com/UJATmx

CARTA DE AUTORIZACIÓN

La que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada **“Análisis y modelamiento de transferencia de humedad en el proceso de tostado de cacao (*Theobroma cacao* L.)”**, de la cual soy autor y titular de los derechos de autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la red abierta de bibliotecas digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 9 días del mes de Noviembre del año 2016.

AUTORIZÓ



LEYDY ARIANA DOMÍNGUEZ PÉREZ

AGRADECIMIENTOS

Hago extenso mi agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por haberme otorgado una beca para realizar mis estudios de Maestría.

Un especial agradecimiento a mi asesor de tesis, el Dr. Pedro García Alamilla por aceptarme en su equipo de trabajo, pero sobre todo por la orientación y ayuda incondicional para la realización de esta tesis, por su paciencia y amistad que me permitieron aprender mucho más de lo estudiado en el proyecto.

A la Dra. Laura M. Lagunes por su colaboración, asesoramiento y cuidadosas observaciones profesionales que fueron de vital ayuda para el ordenamiento del manuscrito. A cada uno de los integrantes del comité revisor (Dr. Aldenamar Hernández, Dr. Armando Gómez, M. C. Dora Centurión y Dr. Efraín de la Cruz) por sus sugerencias a la versión original del manuscrito que contribuyeron al mejoramiento del presente trabajo.

A mi madre, por el gran amor, apoyo incondicional e ilimitado que siempre me has brindado. Gracias mamá por estar al pendiente de mí durante toda esta etapa.

A mis compañeros de laboratorio por apoyarme sin condiciones siempre que lo necesitaba. En especial a Fanny y Daniel por la constante ayuda para el análisis de mis experimentos, tomándolos como si fueran propios.

ÍNDICE

Contenido	Páginas
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IV
ÍNDICE DE CUADROS.....	VI
RESUMEN.....	VII
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. JUSTIFICACIÓN.....	4
III. OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....	6
IV. ANTECEDENTES.....	7
4.1. Importancia del cacao (<i>Theobroma cacao</i> L.).....	7
4.2. Clasificación del cacao.....	8
4.2.1. Características físicas y químicas del grano de cacao.....	10
4.3. Producción del cacao.....	11
4.4. Tratamiento poscosecha.....	12
4.4.1. Fermentación.....	13
4.4.2. Secado.....	14
4.5. Efectos del tostado en el grano de cacao.....	15
4.6. Reacción de Maillard.....	16
4.7. Indicadores de calidad del cacao tostado.....	17
4.8. Métodos de tostado de cacao.....	18
4.8.1. Tostado tipo lecho fluido o fluidizado.....	18
4.8.2. Tostado por radiación infrarroja.....	18
4.8.3. Tostado por microondas.....	19
4.8.4. Tostado por vapor sobrecalentado.....	19
4.9. Equipos utilizados para el tostado de cacao.....	20
4.9.1. Tostador de tambor rotatorio.....	20
4.9.2. Tostador de cacao CBR™.....	21
4.9.3. Tostador vertical RoaStar™.....	21
4.9.4. Tostador de café InfinityRoast™.....	22
4.9.5. RoastMaster™ 20.....	23
4.9.6. Tostador Tornado RSX™.....	23
4.9.7. Tostador Tornado RS™.....	24

4.10. Modelos cinéticos	26
4.10.1. Modelo cinético de deshidratación	28
4.10.2. Modelo de Arrhenius	29
4.11. Modelos aplicados a cinéticas de tostado en alimentos	29
4.11.1. Clasificación de las ecuaciones exponenciales	31
4.12. Difusividad efectiva en alimentos	32
4.12.1. Métodos de estimación de difusividad	33
V. MATERIALES Y MÉTODOS	35
5.1. Ubicación del área de estudio	35
5.2. Materia prima	35
5.3. Proceso de tostado de cacao	35
5.4. Determinación de humedad	36
5.5. Evaluación de las cinéticas de tostado	37
5.6. Modelación de las cinéticas de humedad durante el tostado	38
5.7. Modelo difusional y energía de activación	40
5.8. Propiedades físicas	41
5.9. Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)	43
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
6.1. Estudios cinéticos, exponenciales y estimación de la difusividad a través de la solución del modelo Fickiano	45
6.1.1. Cinética de tostado	46
6.1.2. Difusividad efectiva de tostado	50
6.1.3. Energía de activación	51
6.1.4. Modelos exponenciales	53
6.2. Propiedades físicas y vibracionales durante el proceso de tostado de granos de cacao	56
6.2.1. Propiedades físicas	57
6.2.2. Área superficial	59
6.2.3. Propiedades vibracionales de granos de cacao durante el tostado de cacao	61
6.2.4. Análisis de la segunda derivada del espectro infrarrojo	66
6.2.5. Análisis de muestras desgrasadas de las pruebas de tostado	68

VII. CONCLUSIONES.....	71
VIII. BIBLIOGRAFÍA.....	72

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINAS
Figura 1. Localización del origen de individuos analizados.....	10
Figura 2. Partes del grano de cacao.....	11
Figura 3. Tostador tipo tambor rotatorio.....	20
Figura 4. Tostador de cacao CBR.....	21
Figura 5. Tostador vertical RoaStar.....	22
Figura 6. Tostador de café InfinityRoast.....	23
Figura 7. Tostador RoastMaster.....	24
Figura 8. Tostador Tornado RSX.....	24
Figura 9. Tostador Tornado RS.....	25
Figura 10. Sistema de tostado en tambor rotatorio.....	36
Figura 11. Proceso de tostado de cacao.....	37
Figura 12. Efecto de la temperatura de tostado sobre el contenido de humedad para grano completo.....	47
Figura 13. Perfil de velocidad de secado del proceso de tostado de cacao en tambor rotatorio.....	48
Figura 14. Efecto de la temperatura en el contenido de humedad y cinéticas de granos de cacao durante el tostado	50
Figura 15. Pendiente de $\ln D_e$ contra el recíproco de la temperatura.....	52
Figura 16. Humedad adimensional de los datos experimentales y el valor predicho del modelo de Page durante el tostado de cacao.....	54
Figura 17. Espectros FT-IR de granos de cacaos tostados a 180 °C en sistema de tambor rotatorio.....	64

Figura 18. Segunda derivada del espectro FT-IR de muestras de cacao en el intervalo de 1800-1500 cm^{-1}	67
Figura 19. Segunda derivada del espectro FT-IR de muestras de cacao en el intervalo de 1500-1000 cm^{-1}	67
Figura 20. Segunda derivada del espectro FT-IR de muestras de cacao en el intervalo de 1000-600 cm^{-1}	68
Figura 21. Espectros de FT-IR de muestras de cacaos tostadas y desgrasadas a 180 °C.....	69
Figura 22. Segunda derivada del espectro FT-IR de muestras de cacao con grasa y sin grasa en el intervalo de 1800-600 cm^{-1}	70

ÍNDICE DE CUADROS

CUADRO	PÁGINAS
Cuadro 1. Características de las variedades de cacao ‘Criollo’ y ‘Forastero’..	8
Cuadro 2. Características físicas de la semilla y cotiledón de cacao.....	10
Cuadro 3. Características de los equipos de tostado.....	26
Cuadro 4. Modelos exponenciales aplicados a curvas de secado y tostado...	40
Cuadro 5. Valores de los parámetros para las cinéticas de grano tostado.....	48
Cuadro 6. Energía de activación y constante pre exponencial estimada a partir de las constantes de velocidad mediante la relación de Arrhenius.....	50
Cuadro 7. Coeficiente de difusión para el modelo de Fick.....	51
Cuadro 8. Valores de difusividad y energía de activación en deshidratación de cacao.....	53
Cuadro 9. Modelos aplicados a las cinéticas de tostado de granos de cacao.....	55
Cuadro 10. Contenido de humedad, dimensión lineal, diámetro geométrico, y cambio de volumen durante el tostado a diferentes temperaturas y tiempos de tostado.....	58
Cuadro 11. Esfericidad y área superficial estimados durante el proceso de tostado a diferentes temperaturas y tiempos de tostado.....	60
Cuadro 12. Asignación de modo vibracional y atribución a la frecuencia de muestras de cacao.....	65

RESUMEN

Para lograr un chocolate de calidad, es necesario que el grano de cacao mejore sus características fisicoquímicas y sensoriales a través del tratamiento poscosecha y del proceso de tostado. La última etapa es una operación unitaria importante, porque potencializa los atributos de color, aroma y sabor. Si bien la importancia del tostado radica en el desarrollo de las características antes mencionadas, no existen criterios para poder controlarlas durante el proceso. El tostado es un proceso de transferencia de calor y materia, donde la humedad del grano es la variable de control principal y sobre la cual se puede realizar los ajustes pertinentes. Con el fin de evaluar los cambios en humedad como función de las variables del proceso, una alternativa es el desarrollo y análisis de modelos cinéticos de deshidratación, con el propósito de llegar a un proceso controlado, y lograr una calidad homogénea. Por lo anterior, el objetivo del trabajo fue analizar y modelar los cambios de humedad durante el proceso de tostado de cacao (*Theobroma cacao* L.) en un sistema de tambor rotatorio.

El trabajo se desarrolló en dos etapas. En la primera se realizó el proceso de tostado (100-220 °C), se evaluaron las cinéticas experimentales y se propusieron modelos cinéticos y exponenciales, además se determinó el coeficiente de difusión a través de la ley de Fick. Los resultados indican que la humedad de los granos de cacao durante el proceso de tostado se puede modelar si se considera la temperatura y el tiempo de tostado de forma simultánea. La ecuación de pseudo primer orden presentó la mejor reproducibilidad de los datos, sin embargo los modelos exponenciales simulaban mejor el proceso, siendo el modelo de Page y Logarítmico los que presentaron la mayor R^2 (>0.99). El coeficiente de difusividad, manifestó una clara dependencia de la temperatura durante el tostado, y se obtuvieron valores en intervalo de $1.19\text{-}5.91 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ y valor de la energía de activación estimado de $19.52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En la segunda etapa se analizaron las propiedades físicas y de vibración espectrales durante el proceso de tostado de cacao. Se calculó la esfericidad, diámetro geométrico, volumen y área superficial, además del factor de forma, lo que permitió estimar la expansión volumétrica durante el proceso. Además se evaluaron los cambios espectrales de los granos de cacao con y sin desgrasar.

Los resultados mostraron que la expansión máxima volumétrica corresponde a valores de 0.014-0.023 g agua·g⁻¹ m.⁻¹s.⁻¹, en el caso del factor de forma de los granos de cacao, los valores fueron más cercanos a un elipsoide revolución.

Los datos de espectroscopía por FT-IR mostraron presencia de lípidos, flavonoides, proteínas, ésteres, pirazinas y alcohol entre otros.

Palabras clave: cacao, tostado, modelos cinéticos, difusividad, FT-IR, propiedades físicas.

I. INTRODUCCIÓN

Los granos de cacao son el material básico para obtener subproductos como licor de cacao, cocoa en polvo y manteca, los cuales, constituyen los ingredientes de las bebidas a base de cacao y chocolates. Para obtener éstos productos, es necesario que el grano de cacao se acondicione en el tratamiento poscosecha y durante el tostado (Krysiak, 2011). Los procesos que se involucran durante la poscosecha incluyen la fermentación y el secado; cada proceso contribuye en la disminución, aumento y/o formación de compuestos deseables e indeseables. Bajo el supuesto, que el grano de cacao cumple con indicadores de calidad durante la poscosecha de acuerdo a una determinada norma será el proceso de tostado el encargado en desarrollar los atributos como color, aroma y sabor, que sirven como indicadores de calidad para la aceptación por el consumidor (Krysiak, 2011; González *et al.*, 2012; Sacchetti *et al.*, 2016). El proceso de tostado se aplica para potencializar esos atributos en una gran cantidad de semillas y granos, además de influenciar en los productos donde fungirán como ingredientes, como en el caso de semillas de sésamo, donde las semillas tostadas se utilizan en aceites, galletas, helados y mantequillas (Kahyaoglu y Kaya, 2006). Por lo anterior, es de interés evaluar los cambios en los indicadores y atributos de calidad durante el proceso, por ello, el tostado se enfoca en el estudio cinético en productos como almendras (Yang *et al.*, 2010); encontrando que el cambio de color se representa mediante una cinética de orden cero. Otro de los estudios realizados en tostado, incluyen la simulación en la transferencia de masa y energía como es el caso del café, donde Hernández *et al.* (2007) mencionan que el estudio sobre tostado como operación unitaria, es necesaria para llegar a un proceso controlado y de esta manera lograr una calidad homogénea en cada proceso. Además, en el caso de los granos de cacao, el tostado tiene como finalidad eliminar la humedad,

permitiendo la pérdida de ácidos volátiles y taninos que se producen durante la fermentación. La influencia del tostado ayudará a que la cascarilla se desprenda del grano de forma fácil para obtener los nibs (granos sin cascarilla), lo que impactará en la facilidad de molienda de los granos. La disminución de la humedad a niveles del dos por ciento permite que no existan microorganismos que dañen el grano (Jha, 2005; Krysiak, 2011).

El método de tostado de granos de cacao que más se utiliza, es el tostado convectivo (tostado por aire caliente), donde la temperatura se ubica en un intervalo de 150-250 °C por tiempos de 30 a 120 min (Zzaman y Yang., 2013). Sin embargo, este tipo de tostado presenta algunas desventajas, como la pérdida del aroma, dureza indeseable del grano, así como desarrollo de olor y sabor a quemado. De acuerdo con Zzaman y Yang. (2013) cerca del 70 % de los compuestos fenólicos y muchas de sus propiedades antioxidantes, se destruyen durante el tostado convencional. Adicionalmente en este tipo de tostado, hay diferencia de temperatura de 10 a 12 °C entre el cotiledón y la cascarilla del grano de cacao, lo que puede contribuir a un proceso de tostado no uniforme. Otra de las desventajas es que hay una transferencia significativa de manteca de cacao del cotiledón a la cascarilla, lo que representa pérdidas económicas, ya que la industria del chocolate utiliza sólo el cotiledón y considera a la cascarilla un producto de desecho (Krysiak, 2011; Lares *et al.*, 2012).

Muchas veces en la industria del tostado, la operación se realiza de forma artesanal, en donde un operador o maestro tostador ajusta la temperatura y el tiempo de tostado mediante la observación visual del cambio de color (Robbins y Fryer, 2003). Este tipo de medición se adquiere sólo con la experiencia, lo cual representa un problema ya que ésta habilidad no puede transmitirse a otro operador (Robbins y Fryer, 2003). Actualmente la industria requiere que sus productos tengan siempre las mismas características fisicoquímicas y sensoriales en cada producción, por lo que es vital el conocimiento de la temperatura y la distribución de la humedad del producto para el diseño de equipamiento y el proceso, en ese sentido, existen modelos matemáticos que

describen el mecanismo y proporcionan la información necesaria de temperatura y humedad (Özdemir y Devres, 2000).

Los modelos que implican indicadores de calidad tienen como finalidad los objetivos de entender, predecir y controlar (van Boekel, 2008). Se tienen modelos disponibles para la deshidratación de granos y semillas, los cuales pueden ser empíricos, difusionales o basados en termodinámicas irreversibles (Robbins y Fryer, 2003). El modelo difusional o de Fick con ecuación tipo Arrhenius es de los más utilizados, debido a que es más preciso en comparación con algunos modelos empíricos, pero sin la complejidad de un modelo termodinámico (Pavón-Meléndez *et al.*, 2002; Robbins y Fryer, 2003). La simulación del proceso de tostado a través de modelos matemáticos junto con cinéticas, pueden ser una herramienta útil para el diseño de equipos y así poder minimizar problemas de operación como el alto consumo de energía. Por otro lado, los modelos requieren la estimación de propiedades físicas, las cuales son requeridas para completar los modelos, y para el diseño y construcción de equipamiento, procesamiento y almacenamiento (Bart-Plange y Baryeh, 2003). Por lo anterior, el objetivo que se planteó fue analizar y modelar los cambios de humedad durante el proceso de tostado de cacao y compararlos con resultados experimentales. Se determinaron los cambios de humedad durante el tostado mediante modelos cinéticos y exponenciales, además del coeficiente de difusión de humedad promedio a partir de la solución analítica de Fick durante el tostado de cacao. También se cuantificó las dimensiones lineales, las cuales permitieron analizar las propiedades físicas de los granos de cacao y sus cambios con respecto al contenido de humedad y temperatura de tostado. Como función de los cambios de transferencia de humedad y las condiciones de temperatura durante el tostado de cacao, la composición química se modifica, por lo que se realizó un estudio preliminar con espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier, con la finalidad de conocer la posibilidad de evaluar los cambios vibracionales durante el proceso.

II. JUSTIFICACIÓN

Tabasco es la entidad con mayor participación en cosecha de cacao (*Theobroma cacao* L.) con el 60.32 % de producción de México (SAGARPA, 2014). Para poder obtener el desarrollo de aromas y sabores deseados, se requiere que los granos de cacao sean tostados de forma óptima; esto implica que los granos se someten a diversas técnicas y/o métodos que pueden realizarse bajo condiciones secas o húmedas, continuas o intermitentes, conducción, convección o radiación (Yang *et al.*, 2010; Fabri *et al.*, 2011). Es decir, que cada tipo de sistema o condición implica evaluar las condiciones de operación, tiempo y temperatura de tostado, con la finalidad de maximizar los atributos de calidad (Hernández *et al.*, 2007). Muchas de las investigaciones se enfocan en respuestas fisicoquímicas, químicas o sensoriales; mientras que los estudios de transferencia de masa o estudios cinéticos de reacciones en tostado de cacao son escasos (Saltini *et al.*, 2013). De igual manera, los datos sobre propiedades físicas de los granos de cacao durante el proceso de tostado de cacao mexicano no se encuentra reportado, por lo que estas propiedades constituyen una herramienta necesaria para completar los modelos matemáticos que consideran cambios en las dimensiones espaciales, además de que los datos son información valiosa para el diseño y construcción de equipamiento. Por lo tanto, el desarrollo de modelos matemáticos para la formulación de los cambios de calidad, sirven para entender, predecir y controlar el proceso y diseño de equipos (van Boekel, 2008). Al respecto, es necesario conocer los mecanismos de transferencia de humedad durante el tostado de los granos de cacao (*Theobroma cacao* L.), debido a su relación con la calidad (Edmondson *et al.*, 2005). Por ello, se determinaron los cambios de humedad durante el tostado mediante modelos cinéticos y exponenciales, además, de evaluar el coeficiente de difusión de humedad promedio a partir de

la solución analítica de Fick durante el tostado de cacao. De forma paralela se estimaron las propiedades físicas y cambios en las características espectrales de los granos de cacao durante el proceso.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

III. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

Objetivo general

Analizar y modelar los cambios de humedad durante el proceso de tostado de cacao (*Theobroma cacao* L.) en un sistema de tambor rotatorio.

Objetivos específicos

- Evaluar las cinéticas de humedad experimental de los granos de cacao durante el tostado.
- Evaluar los parámetros cinéticos de modelos clásicos y exponenciales durante el tostado de cacao como función de la temperatura.
- Estimar el coeficiente de difusión promedio a partir de la solución de la segunda ley de Fick para placa plana.
- Estimar los cambios en propiedades físicas a partir de las dimensiones lineales durante el tostado de cacao.
- Evaluar los cambios en características espectrales durante el tostado de cacao por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier.
- Validar los modelos comparando predicciones con resultados experimentales.

Hipótesis

La modelación de transferencia de humedad durante el tostado de los granos de cacao (*Theobroma cacao* L.) define el comportamiento dinámico de la humedad durante el proceso de tostado de cacao.

IV. ANTECEDENTES

4.1. Importancia del cacao (*Theobroma cacao* L.)

Los granos de cacao son el material básico para la producción de chocolate, licor de cacao y polvo de cacao (Krysiak, 2011). El cacao corresponde al género *Theobroma*, aunque existen alrededor de 20 especies de este género, el árbol de cacao (*Theobroma cacao* L.) es el más cultivado (Wood y Lass, 1985). Este cultivo pertenece a la Esterculiaceae del orden Malvaceae con 22 especies (Araujo *et al.*, 2014). La mazorca constituye el recubrimiento de los granos que se encuentran en su interior, los cuales están distribuidos en forma de una placenta axial recubierta de una masa o pulpa mucilaginosa de color blanco (Santana *et al.*, 2010).

Los granos de cacao recién extraídos de la mazorca tienen un sabor astringente, y por ello se aplica un tratamiento poscosecha para modificar sus componentes y desarrollar sus características sensoriales del grano (Afoakwa *et al.*, 2007; Wachter, 2011). Dado que la calidad de un producto está estrechamente vinculada con las características de la materia prima utilizada, existen parámetros que influyen en la selección de un determinado tipo de cacao por los fabricantes, como los aspectos físicos, tamaño del grano, porcentaje de cáscara, contenido de grasa, dureza de la manteca y humedad del grano (Álvarez *et al.*, 2007). De las semillas de cacao fermentado y seco se obtienen subproductos como licor de cacao, manteca, cocoa y productos más elaborados como el chocolate, cobertura y golosinas. En la industria, la manteca de cacao es utilizada en productos farmacéuticos y en la elaboración de cosméticos (Quintero y Díaz, 2004).

A nivel de producción, la demanda mundial es de aproximadamente cuatro millones de toneladas, que se concentran principalmente en Africa (FAO, 2011).

El cacao es un commodity, es decir una materia prima que se comercializa en el mercado internacional. Por lo cual, se tiene una estructura donde existen actores dentro de la cadena (Barel, 2013; Saltini, 2013):

- **Los vendedores:** Países productores

La producción de cacao se realiza por pequeños productores y la comercialización depende de intermediarios, que pueden ser públicos o privados.

- **Compradores finales:** los fabricantes de productos finos
- **Intermediarios:** los negociantes

Los industriales no siempre tienen la competencia y los contactos sobre el lugar de cosecha.

Vendedores de subproductos

Estos últimos compran los granos de cacao y revenden los subproductos (licor de cacao, manteca y cocoa).

4.2. Clasificación del cacao

El *Theobroma cacao* L. es una especie diploide con número de cromosomas de 20 y de acuerdo con Cuatrecasas (1964) tiene dos subespecies (Cuadro 1) (Wood y Lass 1985, Ogata, 2007):

T. cacao spp. cacao, el cual está formado por las poblaciones de los criollos de América Central y Sur América.

T. cacao spp. *sphaerocarpum* que incluye todas las demás poblaciones.

Cuadro 1. Características de las variedades de cacao 'Criollo' y 'Forastero'.

Criollo	Forastero
– Susceptible a enfermedades	– Mayor tolerancia a las enfermedades
– Cotiledón de color marfil pardusco y castaño claro	– Cotiledones pigmentados y aplanados
– Aroma fino	– Sabor ordinario

En cuanto a la variedad 'Trinitario', éste es el resultado del cruce del cacao 'Criollo' y 'Forastero', es más resistente que el cacao 'Criollo', por lo que es una

de las variedades que más se cultiva en países como Colombia, Venezuela y parte de América Central (Quintero y Díaz, 2004). En Tabasco, las poblaciones de cacao que se cultivan pertenecen a este grupo dada la hibridación natural entre los 'Criollos' nativos y los 'Forasteros' introducidos, donde predominan los frutos de forma 'Amelonado' y 'Calabacillo'; por lo que el cacao 'Criollo' genéticamente puro, prácticamente ha desaparecido (López *et al.*, 1997).

Desde el punto de vista comercial, se toman en cuenta dos categorías (Quintero y Díaz, 2004):

- Cacao ordinario: este tipo de granos se utilizan para fabricación de manteca de cacao y productos que requieran una mayor proporción de chocolate. En esta categoría se encuentra el cacao 'Forastero'.
- Cacao fino o de aroma: estos granos, usualmente se utilizan en mezclas con granos 'Forasteros' ya que los granos finos dan características específicas de aroma y sabor en coberturas de chocolates finos. En esta categoría se encuentran los cacaos 'Criollo' y 'Trinitario'.

Lo antes descrito establece lo más aceptado hasta ahora en la literatura científica. Sin embargo, en Motamayor *et al.* (2008) al evaluar 1241 accesiones de cacao de diferentes orígenes geográficos, encontraron 106 genotipos y 10 grupos genéticos, estos grupos fueron nombrados de acuerdo con la ubicación geográfica o cultivar tradicional más representados en el grupo particular. Los nombres de los 10 grupos identificados son: Maraón, Curaray, Criollo, Iquitos, Nanay, Contamana, Amelonado, Purus, Nacional y Guiana; (Figura 1).

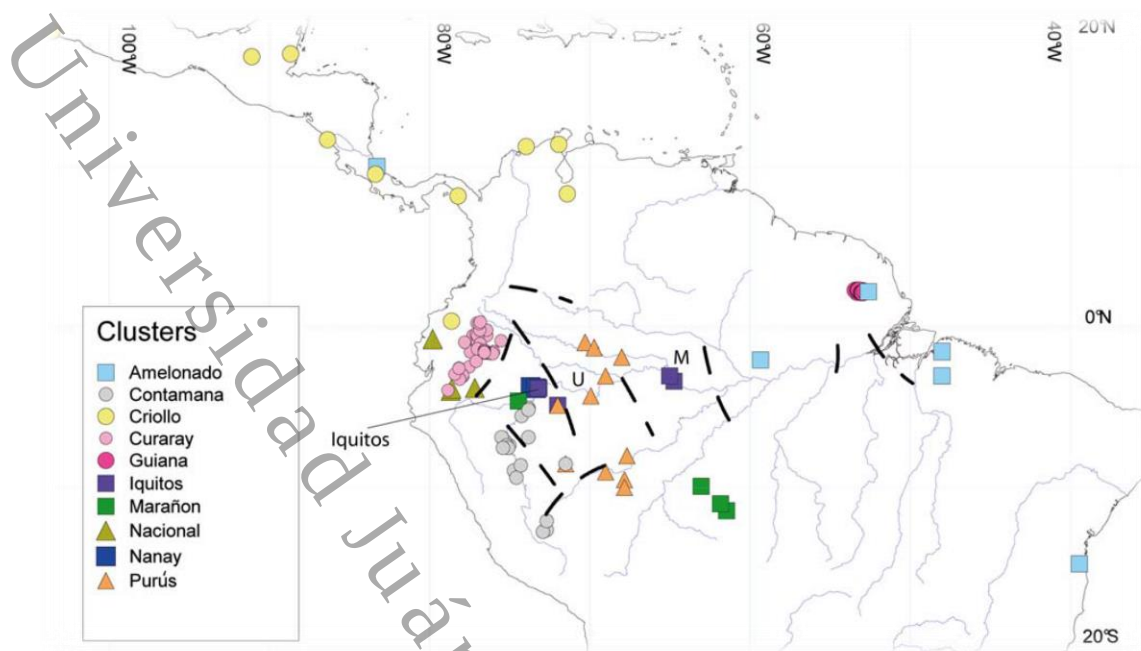


Figura 1. Localización del origen de individuos analizados; colores indican el clúster genético inferido al que pertenecen (Motamayor *et al.*, 2008).

4.2.1. Características físicas y químicas del grano de cacao

Se denomina cacao al fruto extraído (semillas) de las mazorcas maduras y fermentadas (Afoakwa, 2010). A las semillas de este fruto también se les conoce como haba, o almendra; cada semilla contiene un pequeño germen y dos cotiledones complejos, los cuales forman la mayor parte de la semilla (López *et al.*, 1997). En el cuadro 2 se presentan las características de las semillas y cotiledón de cacao.

Cuadro 2. Características físicas de la semilla y cotiledón de cacao.

Semilla	Cotiledón
– Forma aplanada, ovoide	– Forma planoconvexa y plegada
– Contiene mucílago	– Contiene cascarilla
– Contiene una testa fina	– Color blanco o café
– Color blanquecino o marfil	

Los cotiledones de la semilla de cacao contienen carbohidratos y grasas, lo cual ayuda al sistema inmunológico ya que contienen ácidos grasos insaturados, como el oleico que ayuda a disminuir el colesterol (Morales *et al.*, 2012).

Aunado a lo anterior, cuando se consume cacao se puede sentir una sensación de bienestar en el organismo gracias a los alcaloides que contiene (theobromina y cafeína), los cuales tienen efecto tanto en el sistema nervioso central, como en los riñones (Araujo *et al.*, 2014). Los cotiledones de cacao están cubiertos con una cáscara o cascarilla, que representa del 10-14 % del peso del grano seco (Figura 2), esta cascarilla es el producto del remanente del mucílago después de la fermentación y secado; a mayor tamaño del grano, menor es el porcentaje de cascarilla (Wood y Lass, 1985).

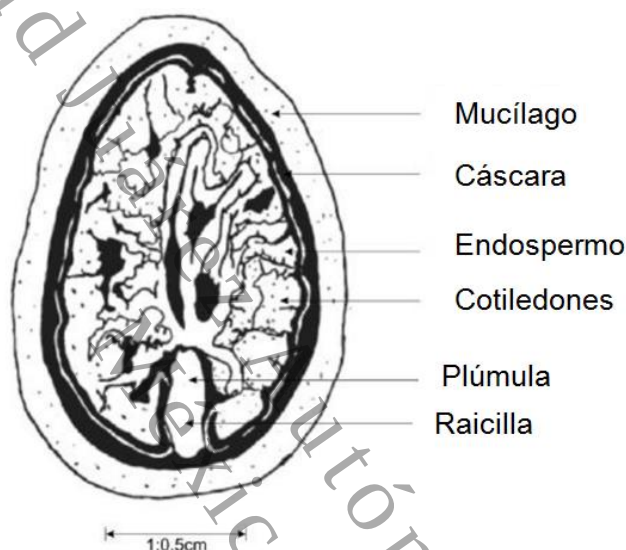


Figura 2. Partes del grano de cacao (©FAO, 2013).

4.3. Producción del cacao

El árbol de cacao es nativo de las regiones tropicales, con condiciones de temperatura de 20-30 °C, y precipitación anual de 1500-2500 mm, por lo que se requiere una humedad entre 70-80 % durante el día, y de 90-100 % durante la noche para su óptimo crecimiento y desarrollo (Afoakwa, 2010). El cacaotero es originario de la parte norte de Sudamérica y de América central, además se cree que fue en América central y la parte sur de México donde se cultivó y domesticó (Motamayor *et al.*, 2002). Se tiene la teoría de que las plantas silvestres de cacao de la selva lacandona en México, pudieran ser posibles ancestros del cacao domesticado (Cuatrecasas, 1964).

La producción de cacao a nivel mundial la tiene África, Asia y Latinoamérica; siendo Costa de Marfil el principal país con el mayor volumen de producción. Los principales países productores de África son: Costa de Marfil, Ghana, Nigeria y Camerún, en el caso de Asia/Oceanía: Indonesia, Malasia, Papúa y Nueva Guinea, y en América: Brasil, Ecuador y Colombia (FAO, 2011; World Cocoa Foundation, 2014).

Se estima un incremento de la producción mundial del 11 % o 4.358 millones de toneladas; se espera que en África aumente la producción de cacao un 13 % (3.189 millones de toneladas), seguido de 7 % en América, por lo que África y América serán los mayores productores de cacao con el 73 % de la producción mundial de cacao, sin embargo estos valores pueden cambiar por temporada debido a cambios climáticos, lo que provocaría fluctuaciones en la cosecha (ICCO, 2014).

México, a pesar de tener condiciones climáticas idóneas para ser uno de los principales productores de cacao en el mundo, no lo es, pero se encuentra entre los primeros cinco países productores de cacao en América (ICCO, 2014). Actualmente en México existen 61 562.10 ha. cultivadas con cacao, y se cosechan 59 623.60 ha. con una producción de 26 969.36 tn. Los principales estados productores son Tabasco, Chiapas y Guerrero (SAGARPA, 2014).

El principal productor de cacao en México es el estado de Tabasco, con 40782.7 ha. cultivadas, una producción de 16 269.56 tn. y un rendimiento promedio de $0.40 \text{ tn} \cdot \text{ha}^{-1}$. El cacao se encuentra plantado en 12 municipios, de los cuales Comalcalco, Cárdenas y Cunduacán son los principales productores con una producción superior a las tres mil toneladas de cacao (García-Alamilla *et al.*, 2012; SAGARPA, 2014).

4.4. Tratamiento poscosecha

El tratamiento poscosecha es un conjunto de procesos integrados y secuenciados que van desde la clasificación, selección, lavado, limpiado y

empacado del producto hasta que llegue al mercado o industria (Grolleaud, 2002). En el caso del cacao, se considera que el tratamiento poscosecha inicia a partir de que las mazorcas se recolectan, y consta del almacenamiento de la mazorca previo a la apertura, seguido de la apertura de la mazorca, transporte a los centros de acopio, fermentación, secado, almacenamiento y tostado de los granos (Ramli *et al.*, 2006; García-Alamilla *et al.*, 2012). La fermentación y el tostado son los métodos más importantes para el posterior procesamiento, debido a que los compuestos de sabor y aroma que se forman durante el tostado por los compuestos precursores como aminoácidos, péptidos de cadena corta y azúcares reductores se generan durante la fermentación y secado (García-Alamilla *et al.*, 2007). Durante el tostado se presenta el oscurecimiento no enzimático (reacción de Maillard), por lo que la reacción entre los azúcares reductores y los aminoácidos, juega un papel importante en el desarrollo de compuestos precursores del aroma y sabor (Afoakwa *et al.*, 2013; Diab *et al.*, 2014). Además, granos de cacao sin fermentar, no desarrollan el sabor y olor característico al momento del tostado (Hue *et al.*, 2016).

4.4.1. Fermentación

Se denomina fermentación, al proceso bioquímico de transformación externa e interna que resulta en la muerte del germen del grano, disminución del sabor amargo y astringente que proporciona acidez y, permite el desarrollo de los precursores responsables del aroma, color, y sabor del cacao (Zyzelewics *et al.*, 2014).

Cuando los granos de cacao se cosechan, estos se someten a fermentación, dependiendo de los agricultores, áreas y lugares donde se coseche pueden existir diferentes métodos de fermentación (Saltini *et al.*, 2013).

La fermentación del grano es esencial para remover la pulpa que envuelve al grano. En paralelo los azúcares y polisacáridos de la pulpa del grano son fermentados por microorganismos, que producen condiciones y metabolitos que causan la muerte del grano e inician la formación de reacciones bioquímicas al interior del grano que generan los precursores del sabor (Thuy Ho *et al.*, 2014; Papalexandratou y Nielsen, 2016). El conocimiento de las distintas reacciones a

nivel de la pulpa y al interior del grano, los efectos de los factores que influyen y las temporadas de cosecha son necesarios para identificar las características que permiten el desarrollo del sabor de los granos de cacao en relación al producto final (Saltini *et al.*, 2013).

4.4.2. Secado

El secado, tiene como objetivo principal reducir el contenido de humedad (55-60 %) de los granos fermentados, hasta 6 ó 7 %, esto con el fin de detener las reacciones iniciadas durante la fermentación, propiciar la oxidación de compuestos polifenólicos y disminuir la concentración de ácido acético (Dina *et al.*, 2015). Por otro lado, entre las funciones del secado, es disminuir daños por microorganismos, ya que a una actividad de agua (a_w) < 7 % se inhiben los mohos, levaduras y bacterias (Rodríguez *et al.*, 2002). Además durante este proceso se desarrolla el color café característico del chocolate, debido a la oxidación enzimática de los polifenoles. El secado que se realiza de forma incorrecta ocasiona efectos indeseables, si el secado es lento, puede generar poco desarrollo del color y presencia de mohos (Jinap *et al.*, 1994; Faborode *et al.*, 1995; Hii *et al.*, 2009). Es por ello que el secado de cacao, es una continuación de los procesos oxidativos ocurridos en la fermentación, y por lo tanto ayuda a reducir la astringencia, amargor y acidez (Saltini *et al.*, 2013). De acuerdo con Edmonson *et al.* (2005) la combinación de los métodos de secado y tostado en los granos de cacao, hacen que se produzcan las reacciones de Maillard, lo cual ayuda al desarrollo del sabor a caramelo del chocolate.

El secado de alimentos es un área muy amplia, por lo que existe mucha información en la literatura ya sea teórica y/o experimental con el fin de determinar o estimar los parámetros del proceso, entre las cuales se incluyen la transferencia de humedad (Rodríguez *et al.*, 2002; Vieira *et al.*, 2015). Esta información ha sido acoplada a estudios sobre tostado para algunas semillas y granos como café, avellanas, cacao y cacahuates por mencionar algunos, sin embargo, es necesario realizar modificaciones en el cálculo de los parámetros, dado que en esta operación los granos son sometidos a temperaturas de calentamiento (100-300 °C) diferentes a las del secado, por lo que ocurre una

mayor deshidratación (Hernández *et al.*, 2007; Fabri *et al.*, 2011; Sacchetti *et al.*, 2016).

4.5. Efectos del tostado en el grano de cacao

El tostado es una operación que reduce la humedad del grano de cacao hasta llegar a un 2.5 %. De acuerdo con Zyzelewics *et al.* (2014) el proceso de tostado finaliza cuando el contenido de humedad en las muestras disminuye a 2 %. Lo anterior, facilita su posterior procesado (molienda y conchado). Aunque largos procesos de tostado proporcionan contenidos de humedad inferiores a 2 %, condiciones que no son benéficas en términos de procesado de chocolate, ya que puede causar la quema de las muestras, o bien ocasionar sabores indeseables (Sacchetti *et al.*, 2016). En cambio, un alto contenido de humedad puede causar crecimiento de hongos, sabores extraños y problemas para separar la cascarilla del cotiledón de cacao (Laccheri *et al.*, 2015). Para el color, Yang *et al.* (2010) mencionan que el tostado puede alterar de forma significativa la tonalidad de los granos por la oxidación, condensación y formación de compuestos fenólicos (Diab *et al.*, 2014). Esta característica es con frecuencia usada en la industria como un indicador del grado deseado del tostado (claro, medio o negro). Otra de las ventajas del tostado, es que se elimina la acidez por la liberación de ácidos volátiles (ácido acético), y se desarrollan algunos compuestos aromáticos, lo cual resulta un fenómeno complejo que depende del tipo de tostado, así como del origen y variedad del grano (Álvarez *et al.*, 2012; Oracz y Nebesny, 2014). El tostado favorece la formación del sabor y olor particular del chocolate, por la presencia de pirazinas y aldehídos, los cuales son el mayor contribuyente para el desarrollo de estos atributos (Oracz y Nebesny, 2014).

El tostado es una operación que beneficia cuestiones sensoriales, de almacenamiento y aspectos de calidad; es importante resaltar que otro de los propósitos más importantes del tostado, es obtener productos con una calidad uniforme. Para lograr esto, es necesario conocer algunas condiciones del proceso, así como tipos de equipamiento a utilizar (Mellmann, 2001; Vargas-Elias *et al.*, 2016). Los métodos usados en el tostado de cacao pueden

clasificarse en función del mecanismo de transferencia de calor: convección o conducción.

El método comúnmente usado es el procesamiento térmico de cacao, que pertenece a los métodos de tostado convectivo (Zzaman y Yang, 2013). En este tipo de tostado, se consideran las medidas físicas (temperatura y tiempo de residencia), así como la propiedades organolépticas (Hernández *et al.*, 2007).

En cuanto al cambio en las propiedades texturales, estos pueden variar en función del tostado; un efecto que puede ser atribuido a este fenómeno, es la reducción de la densidad, debido al aumento del volumen, al incremento en la porosidad del grano causado por el aumento de la presión de los gases internos, provocado por el calentamiento (Pittia *et al.*, 2001; Sánchez-Ramírez *et al.*, 2007).

4.6. Reacción de Maillard

La reacción de Maillard es la principal causa del pardeamiento no enzimático en los alimentos (Braverman, 1980). En este tipo de reacción se incluyen una serie de reacciones, por medio de las cuales, y en determinadas condiciones, los azúcares reductores pueden reaccionar con las proteínas y producir una serie de pigmentos de color pardo-oscuro y modificaciones en el olor y sabor de los alimentos, este tipo de modificaciones pueden ser deseables (asados, tostados y frituras) y otras veces indeseables (colores oscuros). La reacción se presenta durante los procesos tecnológicos, se acelera por el calor y, por lo tanto, se usa en las operaciones de cocción, pasteurización, esterilización y deshidratación (Özdemir y Devres, 2000).

Para que se realice esta reacción debe de existir un grupo aldehído o cetona, procedente de los azúcares reductores, y grupos amino de aminoácidos o proteínas, los cuales van acompañados por una reducción de la solubilidad de las proteínas, una disminución del valor nutritivo y la producción de sabores extraños.

Las altas temperaturas (>100 °C) que se usan durante el tostado, inducen cambios en el color, aroma y textura de algunos alimentos (Hunk-Sik *et al.*,

2011). El color es una de las propiedades fisicoquímicas más importantes del tostado, que afecta la calidad de los productos derivados de los granos de cacao; autores como Noor-Soffalina *et al.* (2009) y Zyzelewicks *et al.* (2014) mencionan que este parámetro depende de las reacciones de Maillard, o reacciones de oscurecimiento no enzimático (Sahin *et al.*, 2009). Además de los polifenoles y las antocianinas, los compuestos de aroma y sabor que se forman en la reacciones de Maillard dependen de dos factores (van Boekel, 2006), (1) tipo de azúcares y aminoácidos involucrados, y (2) la temperatura de reacción, tiempo, pH y contenido de agua. En el caso del cacao, las reacciones de Maillard son importantes en los componentes característicos del sabor, ya que comprende la condensación de reacciones entre compuestos carbonilos reducidos, incluyendo aldehídos o cetonas; azúcares reducidos y compuestos con aminoácidos libres, los cuales son precursores del sabor a aminas en los granos de cacao (Somoza, 2005; Álvares *et al.*, 2012; Azila y Nur Aida, 2013).

4.7. Indicadores de calidad del cacao tostado

La calidad involucra muchos aspectos, que se pueden aplicar en diferentes sentidos, estos pueden referirse a la variedad del grano, manejo del tratamiento poscosecha, tipo de tostado, contenido de humedad, sabor y textura (Afoakwa, 2010). En el caso del tostado de granos de cacao, los valores de humedad, color y textura son indicadores de calidad y, la mayoría de las veces, los cambios en la humedad y color de los granos son factores que determinan el sabor después del tostado (Zzaman y Yang, 2013). Altas temperaturas (mayor a 100 °C) y contenidos de humedad bajos (menor a 7 %) son condiciones ideales para las reacciones de Maillard, las cuales pueden ser controladas y/o modificadas ajustando los métodos de tostado (Hernández *et al.*, 2007).

Tomando en cuenta que existen diferentes variedades de granos de cacao, y tipos de tostadores, los tiempos y temperaturas de tostado pueden variar, por lo que el grado de tostado puede ser monitoreado por el cambio de color, la pérdida de masa, el sabor y aroma del grano (Mendes *et al.*, 2001).

4.8. Métodos de tostado de cacao

Los tostadores que existen en el mercado se pueden clasificar por la transferencia de calor y por el tipo de operación, el cual puede ser por lote o continuo (Vargas-Elias *et al.*, 2016). Es necesario mencionar que la industria utiliza tres formas para tostar el cacao, los cuales pueden ser grano completo con cascarilla, cotiledones quebrados sin germen y sin cascarilla, que se conocen como Nibs y licor de cacao (Venter *et al.*, 2007; Afoakwa, 2010).

4.8.1. Tostado tipo lecho fluido o fluidizado

Entre los reportes encontrados en la literatura, Nagaraju y Bhattacharya (2010), mencionan un tipo de tostado nombrado Spouted Bean Roaster por sus siglas en inglés (SBR), este tipo de tostado trabaja a altas temperaturas (310-360 °C) en tiempos cortos de tostado (3-6 min), por medio de un flujo constante de aire, el cual ayuda a la agitación de las partículas, lo que representa un buen mezclado de los sólidos y confiere uniformidad en los productos tostados. Este tipo de tostado coincide con el tostado tipo lecho fluidizado; en el que las partículas son llevadas a un estado semejante a un fluido, mediante un caudal de aire que pasa a través del lecho de partículas a una velocidad suficiente para suspender y/o dispersar las mismas e impartirles un movimiento turbulento, este tipo de tostado se realiza en condiciones isotérmicas y la transferencia de calor ocurre por convección pura (Sánchez-Ramírez *et al.*, 2007; Vargas-Elias *et al.*, 2016). Sin embargo en el caso del tostado SBR el flujo es constante a diferencia del lecho fluidizado donde el flujo es cíclico (Nagaraju y Battacharya, 2010).

4.8.2. Tostado por radiación infrarroja

En este tipo de tostado la energía es emitida en forma de ondas electromagnéticas, por lo que la transferencia de calor es más rápida que los mecanismos de conducción y convección. El calor se transfiere al centro de los granos de forma uniforme sin degradar las moléculas constituyentes de la superficie (Park *et al.*, 2009). Además de acortar la duración del tostado, existen

reportes que los productos tostados con IR presentan cualidades sensoriales y químicas superiores a las del tostado convencional (Yang *et al.*, 2010).

4.8.3. Tostado por microondas

La aplicación del calentamiento por microondas a las técnicas culinarias y al procesamiento de alimentos es una técnica reciente en las técnicas de deshidratación para tostado, freído y hervido. En la que el calentamiento del alimento es causado por la interacción de un campo electromagnético con los constituyentes químicos del alimento, aquellas interacciones generan calor debido a la fricción y excitación molecular (Anjun *et al.*, 2006). El principio de este tipo de tostado es diferente del tostado convencional, el cual es realizado por conducción o convección, por lo que es difícil medir y estandarizar la influencia de los parámetros (Yoshida y Takagi, 1997). Sin embargo, este tipo de hornos se conocen por tener un calentamiento rápido y por su alta eficiencia, debido a su alto poder de penetración (Anjun *et al.*, 2006).

Existe un problema en este tipo de tostado, debido a que no hay una distribución uniforme de la temperatura en los alimentos calentados en microondas, lo cual es importante para lograr un producto de calidad, y controlar la seguridad del producto calentado (Housová y Hoke, 2001).

4.8.4. Tostado por vapor sobrecalentado

En años recientes, se ha logrado la aplicación del tostado por vapor sobrecalentado en la industria alimentaria, este método se obtiene por recalentamiento de vapor de saturación, el cual es superior a la temperatura de ebullición del agua. Una de las propiedades del vapor sobrecalentado es que aunque es en forma de gas caliente y seco, la humedad de la muestra no aumenta durante el tratamiento térmico, lo que es ideal para tratamientos de deshidratación y presenta un riesgo muy bajo de incendio y explosión por la falta de aire (Konishi *et al.*, 2004; Zzaman *et al.*, 2013).

La eficiencia y la calidad del producto tostado depende de factores como la temperatura, tiempo, velocidad relativa del grano y caudal de gas entre otros, hay que tomar en cuenta que cada equipo y tipo de tostado es distinto, por lo

que es necesario una elección adecuada de los parámetros ya que afectan la velocidad de transferencia del calor al grano, y por lo tanto el desarrollo de las reacciones inducidas por el calor durante el tostado (Heydenrych *et al.*, 2002; Fabri, 2011).

4.9. Equipos utilizados para el tostado de cacao

4.9.1. Tostador de tambor rotatorio

Los tostadores tipo cilindro rotatorio son utilizados como mezcladores, secadores, tostadores y reactores en la industria agrícola y de alimentos. Este tipo de tostado se introdujo por primera vez a inicio de los años 40's y debido a su antigüedad, es el equipo más utilizado (Cristo *et al.*, 2006). El tostador tipo tambor rotatorio puede realizarse por lote o continuo, en este caso los granos son mezclados con gases calientes en un tambor rotatorio horizontal (Figura 3), o en un tostador vertical fijo, en ambos casos pueden tener barras instaladas en la pared interna para que exista un mezclado de los granos, aunque en el primer caso, las paredes del tambor pueden o no estar perforadas (Cristo *et al.*, 2006; Fabri, 2011).

En este tipo de tostado, el calor es transferido del aire caliente al grano por convección, donde una pequeña parte del aire caliente es transferida a las paredes del tostador y de las paredes a la superficie del grano (Schwartzberg, 2002).

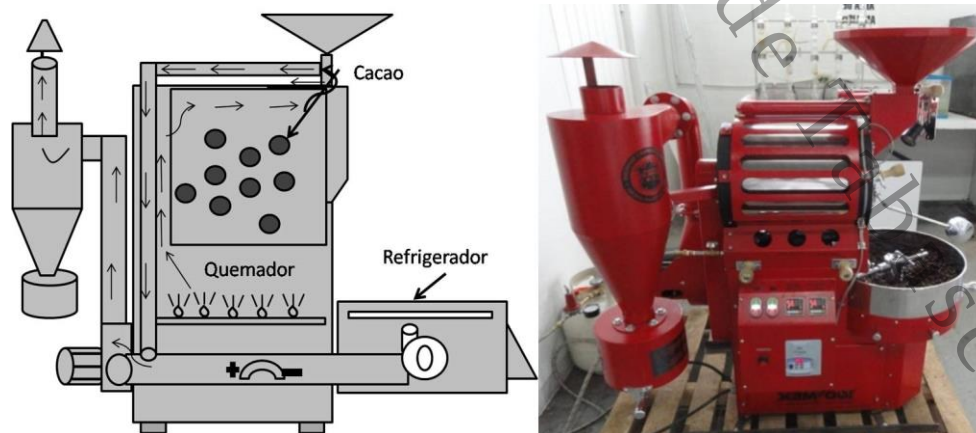


Figura 3. Tostador tipo tambor rotatorio.

4.9.2. Tostador de cacao CBR™

Este tostador puede operar por lotes, además tiene una influencia sobre parámetros particulares del tostado como: temperatura del aire y del producto, y otros parámetros del proceso, como origen del grano de cacao.

Este tostador está equipado con un sistema de calentamiento por contacto directo que recupera el calor el cual fluidiza el grano de cacao, en el lecho fluidizado, mientras que el producto es ligeramente agitado por un sistema de brazo giratorio (Figura 4).

4.9.3. Tostador vertical RoaStar™

En este equipo el aire se calienta a 150 °C por medio de vapor saturado mediante un tostado por convección (Figura 5). Tiene intercambiadores para la recuperación del calor, además el calentamiento con vapor permite que el equipo funcione a través de un sistema de combustión de biomasa que puede usarse con cascarilla de cacao (BÜHLER, 2016).

Entre sus ventajas, este tostador da un tratamiento suave a los granos, debido a que el tostado se va dando dependiendo de la cantidad del grano; evitando que se transfiera grasa del núcleo del grano a la cascarilla, y por último, no daña la superficie de las nueces o granos durante su procesamiento.



Figura 4. Tostador de cacao CBR™ (©BÜHLER, 2016)



Figura 5. Tostador vertical RoaStar™(©BÜHLER, 2016).

4.9.4. Tostador de café InfinityRoast™

Este tostador está diseñado para granos de café, donde el operador tiene la ventaja de ajustar un itinerario que incluya la temperatura-tiempo y la tasa de aire por grano, lo que permitirá controlar la formación del aroma y los cambios microestructurales del grano (Figura 6) (BÜHLER, 2016).

Dado que las operaciones de tostado generalmente exigen cambios en la receta, además de una calidad reproducible desde la primera operación; este tostador regula de forma automática la entrada de energía en la cámara de tostado y garantiza una transferencia del calor uniforme, reproduciendo la curva tiempo-temperatura con la mayor precisión posible lote a lote (BÜHLER, 2016).



Figura 6. Tostador de café InfinityRoast™ (©BÜHLER, 2016)

4.9.5. RoastMaster™ 20

Es un tostador diseñado para pequeñas y medianas empresas (Figura 7), en donde la entrada de aire y la temperatura del producto son vigiladas constantemente. De manera particular, la transferencia de calor, está influenciada por un quemador de dos fases, así como la velocidad del tambor, la cual puede variar. Además cuenta con dos ventiladores independientes que permiten tostar una muestra, y refrigerar otra simultáneamente (BÜHLER, 2016).

4.9.6. Tostador Tornado RSX™

Es un tostador tipo tambor rotatorio que combina transferencia de calor conductiva y convectiva dentro de un mismo ciclo de tostado. Además reduce la migración de la grasa de los nibs de cacao (Figura 8). El proceso de tostado puede ser adaptado a tipos de cacao de cualquier origen, lo que puede favorecer al desarrollo óptimo del sabor. En cuanto al proceso, el flujo de aire caliente pasa a través de los nibs de cacao, ayuda a que estos se deshidraten más rápidamente. Sin embargo, si llegaran a existir deficiencias de sabor en los nibs, como presencia de sabor u olor a ahumado en cierta medida estos se pueden neutralizar (BÜHLER, 2016)



Figura 7. Tostador RoastMaster™ 20 (©BÜHLER, 2016)

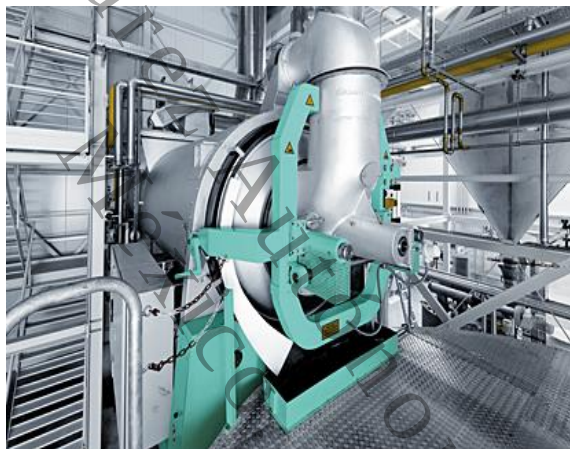


Figura 8. Tostador Tornado RSX™ (©BÜHLER, 2016)

4.9.7. Tostador Tornado RS™

Este tipo de tostador tiene un principio de operación único que combina tostado, esterilización y control del sabor en una sola máquina (BÜHLER, 2016). El sistema de calentamiento no opera directamente sobre el grano, ya que dirige el aire caliente alrededor del enchaquetado del tambor, donde 85 % del aire se devuelve al sistema del quemador, donde es recalentado (Figura 9) (BÜHLER, 2016). Existe poca información sobre tostadores específicos para los granos de cacao, sin embargo, los equipos para el tostado de café y otros granos pueden ser utilizados para el tostado de granos de cacao (Nagaraju y Bhattacharya, 2010).

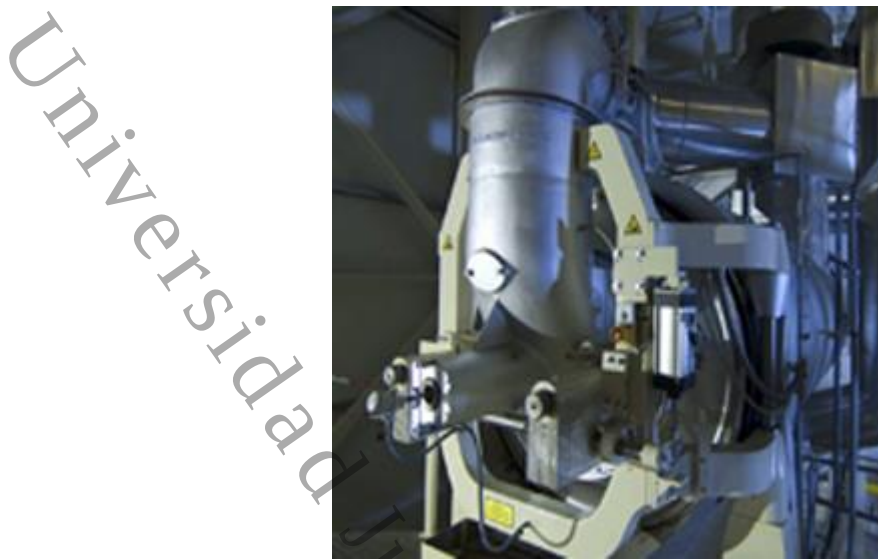


Figura 9. Tostador Tornado RS™ (©BÜHLER, 2016)

A principios del siglo XX la transferencia de calor en los granos durante el tostado era por conducción, sin embargo conforme fueron avanzando las nuevas tecnologías se empezaron a utilizar otros métodos de tostado, como el calor por convección e infrarrojo (Schwartzberg, 2002). En el cuadro 3, se presentan algunas características de los tostadores que existen en el mercado. Dependiendo del tipo de tostado, se pueden presentar ventajas y desventajas durante el proceso. Entre las ventajas del tostado por lote es que, el tiempo y la temperatura del tostado se pueden cambiar en tiempo real, y con ello controlar algunas características sensoriales y/o cambios estructurales del grano (BÜHLER, 2016). Sin embargo si se cambia solo una de las variables (temperatura o tiempo) sin tomar en cuenta la otra, pueden ocurrir pérdidas parciales o totales del lote.

En el caso del tostado continuo, el tiempo de tostado puede llegar a ser menor debido a que los granos caen por su propio peso, por lo que la transmisión de calor es homogénea para cada grano, y gracias al movimiento fluidizado al cual es sometido, es menor el daño de ruptura de las semillas (BÜHLER, 2016; Vargas-Elias *et al.*, 2016), por otro lado, los tostadores que tengan la capacidad de medir y/o cambiar las revoluciones de rotación, también podrán evitar la ruptura de los granos en el tostado por lote.

Cuadro 3. Características de los equipos de tostado

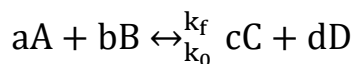
Equipo	Medio de transferencia de calor	Instrumentación	Capacidad	Procesamiento (Lote/continuo)
Tostador tipo tambor rotatorio	Convección	Temperatura y velocidad de rotación	Pequeña industria	Lote
Tostador de cacao CBR™	Conducción	Temperatura y tiempo	NE	Lote
Tostador vertical RoaStar™	Convección	Temperatura y tiempo	NE	Continuo
Tostador de café InfinityRoast™	Conducción-convección	Tiempo, temperatura y entrada de aire	Grande industria	Lote
RoastMaster™	Conducción-convección	Temperatura, velocidad de rotación y entrada de aire	Pequeña y Grande industria	Lote
Tostador Tornado RSX™	Conducción-convección	NE	NE	Lote
Tostador Tornado RS™	Convección	NE	NE	Lote

NE= no especificado

4.10. Modelos cinéticos

La calidad de los alimentos está en función de la percepción del consumidor y tomando en cuenta que los alimentos son sistemas fisicoquímicamente y biológicamente activos, la calidad de un alimento es un estado dinámico que se mueve continuamente (Casp y Abril, 2003). Por lo que el modelamiento cinético es importante para conocer, predecir y controlar los parámetros de los cambios fisicoquímicos durante el procesamiento y almacenaje de los alimentos (Remini *et al.*, 2015). Entre los parámetros necesarios se encuentran: orden de reacción, constante de velocidad y energía de activación, ya que son esenciales para predecir la pérdida de calidad o cambio de las propiedades del alimento durante el procesamiento térmico (Nama y Mbofung, 2007).

Las cinéticas de deterioro, deshidratación, cambio de color y textura de los alimentos, se formulan de forma matemática aplicando los principios de la cinética química, por lo que los cambios cinéticos antes mencionados pueden expresarse como una función de la composición de los mismos y de los factores ambientales (Casp y Abril, 2003; Demir y Cronin, 2004; Sacchetti *et al.*, 2016). Para ejemplificar el principio de la cinética, tomemos la siguiente reacción química:



Donde A y B son los compuestos que reaccionan; C y D son los productos de la reacción; a, b, c y d son los coeficientes estequiométricos; k_f y k_0 son las constantes de velocidad en ambos sentidos de la reacción. Estas constantes se pueden determinar controlando la variación de la concentración de cada uno de los productos (Casp y Abril, 2003).

Entonces busquemos la variación de la concentración de A con respecto al tiempo y queda de la siguiente forma:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_f[A]^\alpha[B]^\beta - k_b[C]^\gamma[D]^\delta \quad (1)$$

Donde [A], [B], [C] y [D] son las concentraciones de los compuestos que intervienen en la reacción y α, β, γ y δ órdenes de las reacciones de cada compuesto que se obtiene o se consume, por lo que la resolución directa de la ecuación uno, no es posible por su complejidad, ya que incluye demasiadas incógnitas, será necesario emplear algunas consideraciones para su resolución. Por lo establecido, se supone que la concentración de [A] queda en función de la expresión:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_f[A]^n \quad (2)$$

Donde K_f es la pseudo constante de velocidad y n, el pseudo orden de la reacción. El concepto pseudo se refiere a que no describen los mecanismos de reacción moleculares, sin embargo, describen el comportamiento de los cambios macroscópicos. Relacionando el ejemplo anterior con los alimentos, y tomando en cuenta la naturaleza compleja de los mismos, es difícil determinar

los mecanismos de las reacciones intermedias que llevan a un cambio específico en la calidad de un producto alimenticio (Casp y Abril, 2003).

4.10.1. Modelo cinético de deshidratación

Para una variable de calidad que disminuya con el tiempo, es necesario tomar en cuenta el efecto de la temperatura ya que afecta fuertemente las constantes de velocidad de las reacciones, si queremos disminuir la humedad, la ecuación (2), se puede escribir como:

$$-\frac{dx}{dt} = kx^n \quad (3)$$

Donde x es la humedad y t es el tiempo. La mayoría de las reacciones en los alimentos, se caracterizan por ser de pseudo orden cero y pseudo orden uno. (Casp y Abril, 2003; van Boekel, 2008):

- Reacción de orden cero: esta reacción se presenta cuando una variable como la humedad, disminuye de forma lineal durante el periodo de tratamiento al que se sometió. Esta disminución lineal implica que su variación con respecto al tiempo es constante, y que el cambio de la humedad no depende del tiempo. Esta reacción es útil en la descripción de la degradación enzimática, pardeamiento no enzimático y oxidación de lípidos (Casp y Abril, 2003).
- Reacción de primer orden: considerando que la humedad disminuye de forma exponencial durante el periodo de deshidratación. En este caso los cambios de humedad dependen de la disminución de la concentración como función del tiempo, lo que implica que a medida que el tiempo avanza y la humedad disminuye, la velocidad de reacción es menor. Esta reacción se utiliza para el modelamiento de cambio de color, textura, muerte o desarrollo microbiano (Demir *et al.*, 2002; van Boekel, 2008; Yang *et al.*, 2010).

4.10.2. Modelo de Arrhenius

La influencia de la temperatura sobre la constante de velocidad de la reacción se puede describir utilizando la ecuación desarrollada por Svante Arrhenius en 1889 (Casp y Abril, 2003):

$$k = K_0 \exp \left[-\frac{E_A}{RT} \right] \quad (4)$$

Dónde: K_0 es el factor preexponencial, E_A es la energía de activación (energía mínima que deben poseer las moléculas para que ocurra la reacción), R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta (K). Según esta ecuación, la reacción se produce sólo cuando el calor ha conseguido la activación de las moléculas. Para describir la influencia de la temperatura sobre las constantes de velocidad de reacción, es necesario conocer los parámetros cinéticos como factor preexponencial y energía de activación (Ben Haj *et al.*, 2015). Para determinar esos parámetros, se puede utilizar los siguientes métodos:

- Método de regresión lineal, el cual implica representar el logaritmo de la constante de velocidad con respecto a la inversa de la temperatura (Por lo menos de tres temperaturas diferentes). La regresión lineal se usa para determinar la pendiente y la ordenada en el origen, para obtener el factor preexponencial y la energía de activación.
- Método de regresión no lineal, se utiliza para determinar la energía de activación directamente a partir de la concentración o nivel de una variable (Casp y Abril, 2003).

4.11. Modelos aplicados a cinéticas de tostado en alimentos

El propósito de un modelo de transferencia de masa y energía en un proceso de producción alimentario, es describir el proceso físico (Feyissa *et al.*, 2012; Kara y Doymaz, 2015). Es por ello que la simulación del secado y/o tostado a través de modelos matemáticos es una herramienta importante para minimizar los problemas de operación, como daño del producto, alto consumo de energía, dureza, palatabilidad y productos con una calidad desigual en cada proceso, entre otros (Demirhan y Özbek, 2010; Ah-Hen *et al.*, 2013) por lo que el conocimiento de las cinéticas de deshidratación son necesarias para el diseño,

optimización y control del proceso (Vega-Gálvez *et al.*, 2008). Con relación a lo anterior Ah-Hen *et al.* (2013) indican que el análisis de las cinéticas ayuda en el diseño de equipos para deshidratación con un control adecuado de los parámetros de funcionamiento.

En el proceso de secado y/o tostado los datos experimentales son descritos empleando diferentes modelos, los cuales son los más empleados para describir cinéticas de secado (Ben Haj *et al.*, 2015). Por lo que las expresiones de cambio de humedad durante el tostado, pueden ser modeladas mediante expresiones cinéticas clásicas; donde se puede presentar diferente orden de reacción (van Boekel, 2008).

Otro rasgo de los modelos matemáticos de secado y tostado, es que estos se pueden categorizar en, teóricos, semi teóricos y empíricos. Los modelos teóricos, toman en cuenta sólo la resistencia interna a la transferencia de humedad y coeficiente de difusión, por lo que la aplicación de dichos modelos en el diseño o simulación de la deshidratación de alimentos, puede ser difícil, ya que el tiempo consumido puede llegar a ser mayor en comparación a los otros modelos; mientras que los modelos empíricos consideran la resistencia externa a la transferencia de humedad entre el producto y el aire (Özdemir y Devres, 1999).

Los modelos más usados en las cinéticas exponenciales de secado son Newton, Henderson y Pabis, Dos términos, Page, Logarítmicos, entre otros, gracias a que existen buenos resultados entre las cinéticas experimentales y las simuladas (Özdemir y Onur Devres, 2000; Ah Hen *et al.*, 2013). La mayoría de los modelos utilizados para describir el fenómeno de deshidratación en secado y/o tostado son empíricos, además de que algunos derivan del modelo difusional de la segunda ley de Fick para diferentes geometrías (Özdemir y Devres, 2000; Vega-Gálvez *et al.*, 2008; Giraldo-Zuniga *et al.*, 2010; Ah Hen *et al.*, 2013).

Muchos productos alimenticios como café (Fabri *et al.*, 2011), maracuyá (Vieira *et al.*, 2015), hojas de verdolaga (Demirhan y Özbek, 2010) y semillas de calabaza (Amiri *et al.*, 2013) entre otros, han predicho con éxito sus cinéticas

usando la segunda ley de Fick, con una ecuación tipo Arrhenius, esto gracias a que el modelo Fickiano considera que el transporte de agua desde el interior del sólido hacia la superficie del grano es por difusión, por lo que es necesario calcular el coeficiente de difusión (Crank, 1975).

4.11.1. Clasificación de las ecuaciones exponenciales

Para controlar y optimizar el proceso de secado y/o tostado, es necesario utilizar ecuaciones matemáticas para la simulación y modelado de las cinéticas de transferencia de materia o humedad ocurrida durante la operación de deshidratación, las cuales son función de las diferentes condiciones aplicadas, teniendo en cuenta que cualquier estudio que se realice en simulación se tiene que verificar a nivel real (Vega-Gálvez *et al.*, 2008). El modelado se basa en el diseño de una serie de ecuaciones para describir el sistema lo más preciso posible, ya que estos modelos son necesarios para el diseño, construcción y operación de sistema de tostado (Kara y Doymaz, 2015).

Dependiendo de las ecuaciones aplicadas, los modelos se pueden clasificar como teóricos, semi-empíricos y empíricos, (Simal *et al.*, 2005; Corzo *et al.*, 2008; Kara y Doymaz, 2015). Desde un sentido estricto, hay cuatro fenómenos de transporte que se involucran en el secado/tostado en donde el agua es transferida por difusión dentro del alimento hacia la interface aire-alimento, y de la interface hacia la corriente de aire por convección; de igual manera, en el caso del calor, éste es transferido por convección del aire a la interface aire-alimento y por conducción al interior del alimento (Hernández *et al.*, 2000). Existe una explicación en la literatura que indica que los modelos teóricos, generalmente usan ecuaciones de transferencia de masa y energía simultáneamente, tomando en cuenta las propiedades del alimento como: geometría de la partícula, encogimiento, coeficiente de humedad difusiva y contenido de humedad crítica. Aunque la aplicación de estos modelos en la simulación de deshidratación del alimento puede ser difícil y requiere de mucho tiempo, comparado con los modelos empíricos que requieren poco tiempo y no necesitan supuestos sobre las propiedades del alimento (Doymaz, 2007; Ah-Hen *et al.*, 2013).

En el caso de las ecuaciones empíricas estas usan modelos cinéticos de secado como Newton, Henderson-Pabis, Page, Modificado de Page, Wang-Singh, Logarítmico, Dos Términos, Modificado de Henderson-Pabis entre otros (Ah-Hen *et al.*, 2013). Algunos modelos empíricos podrían dar buenos resultados para aplicaciones en la industria de los alimentos, estos no permiten la simulación de experimentos realizados en diferentes condiciones a las utilizadas para identificar los parámetros del modelo. En esos casos, un modelo teórico puede ser más apropiado. Por lo tanto, existen los modelos semi teóricos, los cuales son utilizados porque ofrecen un vínculo entre la teoría y la aplicación (Özdemir y Devres, 2000; Ah-Hen *et al.*, 2013). Entre ellos, el modelo de Page ha presentado buenos ajustes en la predicción de secado de semillas y frutas.

4.12. Difusividad efectiva en alimentos

El diseño de equipos para deshidratación (secadores y tostadores) de alimentos depende de las propiedades físicas y térmicas de un alimento específico, por lo que es necesario determinar esas propiedades, las cuales incluyen la difusión de humedad, energía de activación y energía de consumo (Tunde-Akitunde y Ogunlakin, 2011; Ah-Hen *et al.*, 2013). En donde la difusividad de la humedad, representa el efecto de los parámetros de entrada en la transferencia de masa durante el proceso de deshidratación, y en el caso de la energía de activación, ésta puede estar relacionada a la energía mínima requerida para comenzar el proceso (Amiri *et al.*, 2013). Entre los métodos que se utilizan para determinar la difusividad se incluyen: métodos de secado (Demirhan y Özbeck, 2010; Amiri *et al.*, 2013; Singh y Singh, 2015), cinéticas de sorción y método de permeación. Los métodos antes mencionados, se basan en la segunda ley de Fick, los primeros dos métodos se pueden aplicar a materiales de distintas formas, mientras que el método de permeación se limita a materiales con forma de película (Liu, Hou y Chen, 2013).

Por lo que la difusividad efectiva de un alimento, es la que caracteriza la transferencia de masa intrínseca de la humedad, y durante la deshidratación se puede suponer que la difusividad puede ser explicada con la segunda ley de

Fick como el mecanismo físico que transfiere el agua hacia la superficie (Demirhan y Özbek, 2010). Por ello la difusividad efectiva de la humedad es necesaria, dado que existe información limitada en el mecanismo del movimiento de la humedad durante la deshidratación por la complejidad del proceso en sí. En ese sentido, los valores de difusividad estarán en función de la composición, contenido de humedad, temperatura y porosidad del alimento (Demirhan y Özbek, 2010).

Cabe señalar que entre los factores que afectan las características de la deshidratación, se encuentra la difusión molecular, el flujo capilar, el flujo Knudsen, el flujo hidrodinámico, entre otros (Abbasi y Mowla, 2008). El desarrollo de modelos de deshidratación así como la determinación de los parámetros de transporte de humedad, son de interés particular para un análisis eficiente de transferencia de masa así como la reproducibilidad de la calidad de los productos (Liu, Hou y Chen, 2013).

4.12.1. Métodos de estimación de difusividad

En el caso del análisis de los datos experimentales, la estimación de la difusividad puede obtenerse por el método de gráficas (Maskan *et al.*, 2002; Doymaz, 2004; Tunde-Akitunde y Ogunlakin., 2011; Ah-Hen *et al.*, 2013), método de momento, método híbrido de un término (Delgado y Ramos, 2011) y método de optimización (Pereira da Silva y Silva, 2014). Tomando en cuenta los límites de la solución analítica y el desarrollo de métodos numéricos, así como las herramientas de cómputo; el método de optimización se usa para la estimación de los coeficientes del transporte (Liu, Hou y Chen, 2013). Sin embargo, el método de optimización es muy complicado cuando la difusividad no es constante, o cuando se considera el encogimiento o expansión de la partícula. Por lo tanto, los modelos simplificados son los más populares para la obtención de los valores de coeficiente de difusividad (Liu, Hou y Chen, 2013).

Los reportes de transferencia de masa y/o energía en el proceso de tostado de cacao (Hii *et al.*, 2016; Sacchetti *et al.*, 2016) son menores a diferencia del secado; donde existe evidencia de modelos matemáticos analizando los mecanismos de transporte de humedad, acidez y temperatura (García-Alamilla

et al., 2007; Páramo, *et al.*, 2010). Estos modelos toman en cuenta la difusividad de agua y acidez, así como la resistencia a la transferencia de masa entre el cotiledón y la cascarilla. La diferencia substancial entre ambos procesos, no solamente es la humedad de equilibrio, sino también durante el tostado existen cambios estructurales, químicos y sensoriales significativos. En función de estos cambios, la modelación es un proceso complejo y simultáneo de transferencia de calor y masa que involucra remoción de agua, cambios de color, sabor y aroma principalmente (Zzaman y Yang, 2013).

V. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1. Ubicación del área de estudio

El trabajo experimental se realizó en el Laboratorio de Ingeniería de Procesos de la División Académica de Ciencias Agropecuarias (DACA), de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT), ubicada en la carretera Villahermosa-Teapa, 25 km. Ra. La Huasteca, Centro, Tabasco.

5.2. Materia prima

Se utilizaron 80 kg de granos de cacao limpio, libre de impurezas físicas, fermentados y secos, los cuales se obtuvieron de la comercializadora Intercambio Mexicano de Comercio, S. A. de C. V. que se ubica en la carretera Cárdenas-Comalcalco S/N, municipio de Cárdenas, Tabasco, México.

5.3. Proceso de tostado de cacao

Para el experimento se utilizaron 2.5 kg de granos de cacao. El proceso de tostado se realizó en un sistema de tambor rotatorio de construcción nacional con baffles en su interior, el equipo contiene un cilindro con capacidad para tres kilogramos de cacao con un sistema de rotación controlado a través de un variador de frecuencia. El cilindro posee dos sistemas de medición de temperatura ubicados al interior del mismo, los cuales permiten registrar la temperatura en la superficie del cilindro (T1) y al seno del cilindro (T2); tiene una unidad de extracción de aire que funciona de forma simultánea durante la operación del tostador. El equipo también cuenta con una unidad de enfriamiento en la salida del tambor; a través de la extracción de aire que permite el enfriamiento homogéneo de las partículas (Figura 10).

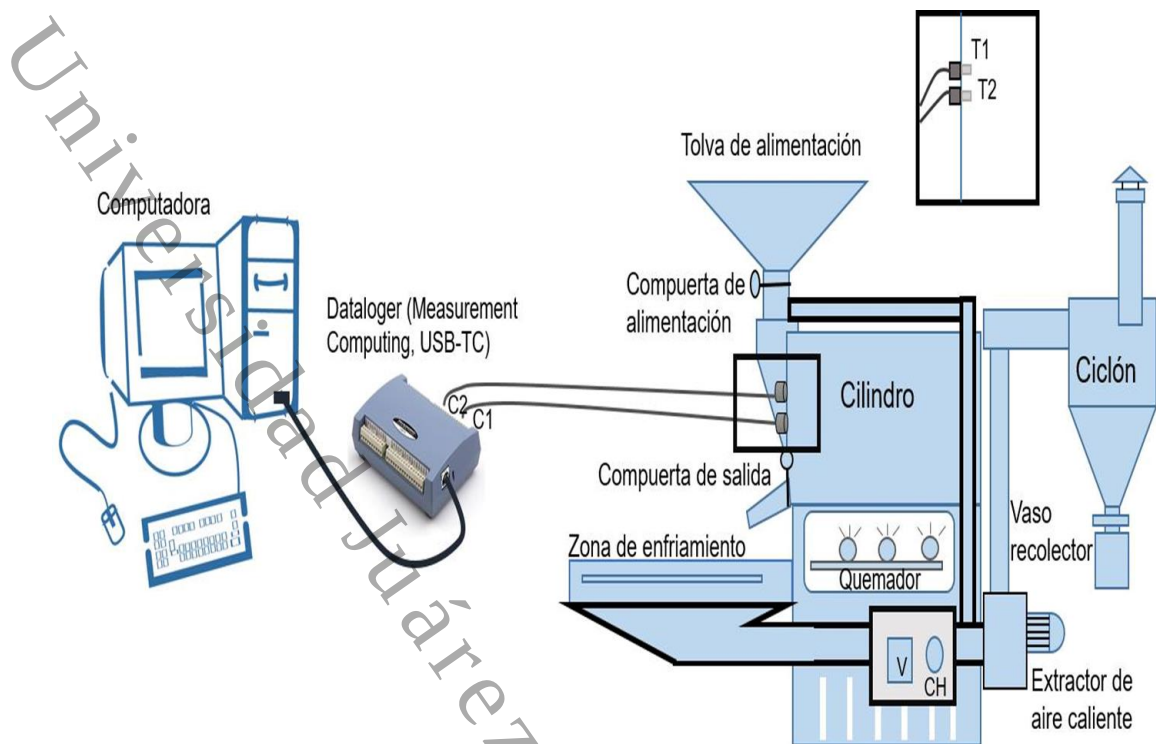


Figura 10. Sistema de tostado de tambor rotatorio.

Las pruebas de tostado se realizaron a temperaturas de 100 °C, 140 °C, 180 °C y 220 °C, con base en el intervalo de las temperaturas que más se utilizan en el tostado de cacao. Durante la cinética experimental de humedad se tomaron muestras (100 gramos) al azar a intervalos de 3 min, hasta llegar a los 30 min, después cada 5 min hasta llegar a 55 min, obteniendo un total de 16 muestras en cada corrida experimental, tomando siempre el tiempo 0 (muestra sin tostar), con excepción de la cinética de 100°C, para la cual se realizó un muestreo hasta los 80 min, teniendo un total de 21 muestras. Los experimentos se realizaron por duplicado (Figura 11).

5.4. Determinación de humedad

Se tomaron 10 granos de cacao y se depositaron dentro de una cápsula de aluminio puesta previamente a peso constante; después se colocaron en un horno eléctrico (marca *Felisa*, modelo *FE-291*) a temperatura de 105 °C durante 24 h y se calculó la humedad (ecuación 5) (Senanayake *et al.*, 1997).

$$x = \frac{cmh - cms}{cms - c} \quad (5)$$

donde cmh representa el peso de la cápsula más el peso de muestra húmeda, cms es el peso de la cápsula más peso de muestra seca y c es el peso de la cápsula.

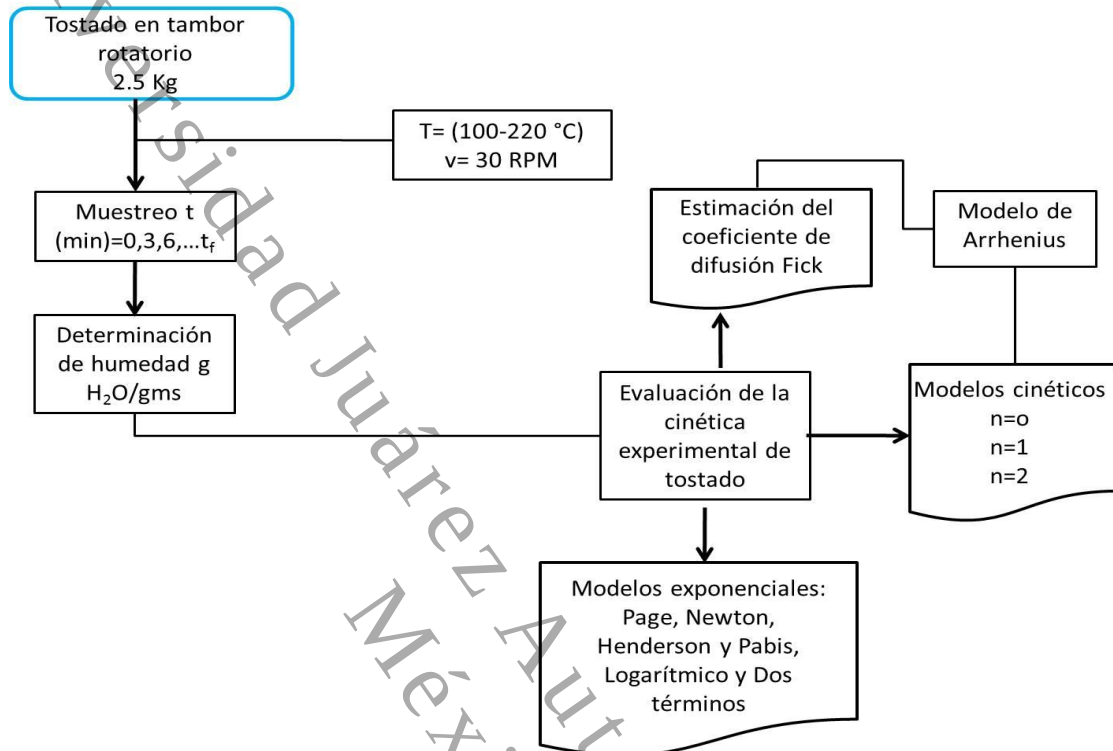


Figura 11. Proceso de tostado de cacao.

5.5. Evaluación de las cinéticas de tostado

Las cinéticas experimentales de tostado se describieron con diferentes modelos, y se seleccionaron las ecuaciones que más se utilizan en la literatura sobre cinéticas de secado y tostado de productos agrícolas y/o alimentos. Los parámetros de cada modelo se determinaron por la diferencia mínima entre el valor calculado y el experimental. El ajuste de los modelos matemáticos usados en las curvas de tostado se evaluó con dos parámetros estadísticos del error estándar (S) y el coeficiente de correlación (R^2). Dichos parámetros se definen en las ecuaciones (6) y (7):

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{exp}}} (x_{\text{exp}i} - x_{\text{cal}i})^2}{n_{\text{exp}} - n_{\text{param}}}} \quad (6)$$

$$R^2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{exp}}} (x_{\text{exp}i} - x_{\text{cali}})^2}{\sum_{i=1}^{n_{\text{exp}}} (\bar{X} - X)^2}} \quad (7)$$

Donde x_{cali} es el valor de la humedad promedio del modelo probado, n_{param} es el número de parámetros del modelo en particular y n_{exp} es el número de los puntos experimentales.

5.6. Modelación de las cinéticas de humedad durante el tostado

Las curvas cinéticas de tostado, representan la variación de la humedad promedio (x) contra el tiempo de tostado (t). La humedad promedio adimensional se calculó a partir de:

$$X = \frac{x_t}{x_0} \quad (8)$$

Donde x_t representa la humedad del grano de cacao tostado a los distintos tiempos de muestreo, x_0 es la humedad inicial del grano de cacao antes de ser tostado.

El pseudo orden de la cinética de humedad durante el tostado se predijo con la ecuación general:

$$-\frac{dx}{dt} = kx^n \quad (9)$$

Donde x es la humedad promedio, n es el pseudo orden, t es el tiempo y k es la constante de velocidad. El pseudo orden se determinó a través de regresión lineal. Para comparar el ajuste de los coeficientes de determinación (R^2) y el error estándar (S).

La forma integrada de los modelos de pseudo orden uno, dos y cero están dados en las ecuaciones (10-16).

Solución cuando el orden es cero ($n=0$)

$$-\frac{dx}{dt} = k \quad (10)$$

Al separar las variables, se obtiene la expresión:

$$-dx = kdt \quad (11)$$

Si se integran ambos miembros de esta ecuación en los límites definidos:

$$-\int_{x_0}^x dx = k \int_0^t dt$$

$$x_0 - x = kt \quad (12)$$

Por lo tanto la ecuación (11) constituye una relación lineal para encontrar el valor de la constante de proporcionalidad k.

Solución al modelo de orden uno (n=1)

$$-\frac{dx}{dt} = kx \quad (13)$$

Al separar las variables e integrando la ecuación se obtiene

$$-\int_{x_0}^x \frac{dx}{x} = k \int_0^t dt$$

$$\ln\left(\frac{x_0}{x}\right) = kt \quad (14)$$

Solución al modelo de orden dos (n=2)

$$-\frac{dx}{dt} = kx^2 \quad (15)$$

Al separar las variables e integrar ambos miembros en esta ecuación

$$-\int_{x_0}^x \frac{dx}{x^2} = k \int_0^t dt$$

$$-\int_{x_0}^x (x^{-2})dx = k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{x} - \frac{1}{x_0} = kt \quad (16)$$

Las ecuaciones (10-16) constituyen la base para explorar el orden cinético del cambio de humedad durante el proceso de tostado en el presente trabajo.

Se seleccionaron cinco modelos exponenciales; reportados para secado y deshidratación de productos alimentarios (Ben-Haj *et al.*, 2015). La estimación de los parámetros de las ecuaciones exponenciales se determinó por el método de optimización no lineal, usando el algoritmo de Levenberg-Marquart en Fortran. En la ecuación de Page (Cuadro 4), el parámetro “n” tiene efecto en la

moderación del tiempo y justifica los posibles errores de la resistencia externa despreciable de la transferencia de humedad (Azzouz *et al.*, 2002).

Cuadro 4. Modelos exponenciales aplicados a curvas de secado y Tostado (Ben Haj *et al.*, 2015).

Nombre del modelo	Expresión del modelo
Newton	$x = \exp(-k_N t)$
Page	$x = \exp(-k_P t^n)$
Henderson y Pabis	$x = a \exp(-k_H t)$
Logarítmico	$x = a \exp(-k_L t) + C$
Dos términos	$x = a \exp(-k_1 t) + C \exp(-k_2 t)$

5.7. Modelo difusional y energía de activación

Las cinéticas de humedad promedio de tostado obtenidas experimentalmente se usaron para determinar la difusividad de la humedad, usando la ecuación de la segunda ley de Fick (Ec. 17) (Crank, 1975).

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D_{\text{eff}} \nabla^2 x \quad (17)$$

Se realizó una solución analítica de la ley de Fick quedando la ecuación 18. Debido a que el espesor del grano de cacao (0.0078m) es mucho menor que el largo del grano (0.0209m), por lo que se consideró a la muestra como una placa plana infinita para estimar la difusividad de la humedad.

$$x = \frac{x_t}{x_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp \left[-(2n+1)^2 \frac{\pi^2 D_{\text{eff}} t}{4L^2} \right] \quad (18)$$

Donde $\frac{x_t}{x_0}$ es la razón de humedad en base seca, adimensional; x es la humedad promedio, D_{eff} es el coeficiente de difusión efectiva ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), t es el tiempo de tostado y L es la mitad del grosor del grano de cacao a tiempo cero ($L=0.0039 \text{ m}$).

Esta ecuación se aplicó asumiendo una difusión de humedad unidimensional, y difusividad efectiva constante sin considerar el encogimiento del grano de

cacao, una distribución de humedad uniforme y resistencia externa despreciable.

$$\ln x = \frac{\pi^2 D_{\text{eff}} t}{4L^2} + \frac{8}{\pi^2} \quad (19)$$

El coeficiente de difusión se determinó con el método de gráficas Tunde-Akitunde y Ogunlakin, (2011) los resultados experimentales se graficaron en términos de $\ln x$ contra el tiempo de tostado para diferentes temperaturas.

La difusividad de la humedad puede relacionarse con la temperatura por una ecuación tipo Arrhenius:

$$D_{\text{eff}} = D_0 \exp\left(-\frac{H_a}{RT}\right) \quad (20)$$

Donde D_{eff} es la humedad difusiva ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), D_0 es la constante equivalente a la difusividad en una temperatura infinita ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), H_a es la energía de activación ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), R es la constante universal de los gases ($8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T es la temperatura absoluta (K).

Con el objetivo de resolver la ecuación anterior, la ecuación (20) se linealizó quedando de la siguiente manera:

$$\ln(D_{\text{eff}}) = \ln(D_0) - \frac{H_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (21)$$

5.8. Propiedades físicas

Diferentes expresiones han sido postuladas para determinar la esfericidad, las cuales se usan en el factor de forma del producto a analizar. Por ello, se usaron ecuaciones clásicas propuestas en la literatura. El grado de esfericidad (García-Alamilla *et al.*, 2012; Abebe *et al.*, 2014) ha sido reportado.

$$\phi = \frac{LAE^{0.333}}{L} \quad (22)$$

Donde L es la longitud, A es el ancho y E es el espesor del grano.

El diámetro geométrico está dado por:

$$D_g = (LAE)^{0.333} \quad (23)$$

La esfericidad, volumen y superficie de un grano de acuerdo con Jain y Bal, (1997) está dado por

$$\phi = \left[\frac{B(2L-B)}{L^2} \right]^{1/3} \quad (24)$$

$$V = \frac{\pi B^2 L^2}{6(2L-B)} \quad (25)$$

$$S = \frac{\pi B L^2}{2L-B} \quad (26)$$

Donde $B = (LA)^{0.5}$

El área superficial también ha sido determinada de acuerdo con Gani *et al.* (2015):

$$S = \pi D_g^2 \quad (27)$$

Debido a la forma que posee un grano de cacao se consideró un factor de forma tipo elipsoide de revolución dado por la expresión:

$$FM = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{D_g} \right)^{1/3} \left(\frac{D_g}{1} + \frac{1}{e} \sin^{-1}(e) \right) \quad (28)$$

$$A = \frac{3(a-e)}{D_g} \left(\frac{D_g}{L} + \frac{1}{e} \sin^{-1}(e) \right) \quad (29)$$

$$e = \sqrt{\frac{L^2 D_g^2}{L^2}} \quad (30)$$

$$V = \frac{\pi D_g^2 L}{6} \quad (31)$$

El volumen fue estimado por dos expresiones diferentes que toman en cuenta diferentes geometrías y a partir de la ecuación (32) se estimó el cambio de volumen. A través de las ecuaciones (25) y (31) se estimó el cambio de volumen (ΔV) como:

$$\Delta V(\%) = \frac{V_0 - V_t}{V_0} * 100 \quad (32)$$

5.9. Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

Todos los espectros se obtuvieron de granos de cacao con y sin grasa a temperatura ambiente. Para ello las muestras de cacao tostadas se separaron de la cascarilla y los cotiledones se molieron y tamizaron con una malla número 20. Las muestras se desgrasaron con el método de Soxhlet utilizando como medio de extracción éter de petróleo. Para la caracterización por FT-IR se utilizó un equipo Perkin Elmer (*modelo: Spectrum One*), empleando un ATR de diamante controlado con software para Windows®. Las muestras de polvo de cacao con y sin grasa se analizaron en la región de 4000-400 cm⁻¹, con 16 scans por espectro y resolución de 4 cm⁻¹. Los datos de los espectros se exportaron en formato ASCII, para analizarse con el programa Originpro 8.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del trabajo se dividieron en dos secciones:

A) La primera cubre los aspectos del estudio cinético experimental, los modelos cinéticos y exponenciales, así como la estimación de la difusividad a través de la solución del modelo de Fick;

B) La segunda analiza las propiedades físicas y vibracionales de los granos de cacao durante el proceso de tostado, características propias como consecuencia del proceso de transferencia de humedad y energía térmica.

6.1. Estudios cinéticos, exponenciales y estimación de la difusividad a través de la solución del modelo Fickiano

6.1.1. Cinética de tostado

La Figura 12 muestra las cinéticas experimentales de humedad promedio de tostado a las cuatro temperaturas. El contenido de humedad disminuyó gradualmente conforme transcurrió el tiempo de tostado, aparentemente de forma lineal, con excepción de las cinéticas de 140 y 180 °C, las cuales muestran un punto de inflexión aproximadamente a los 25 min, lo que indica un cambio en la velocidad de deshidratación. Esta conducta experimental puede atribuirse al bajo contenido de humedad de los granos, y por lo tanto la disponibilidad de agua en la superficie. Es en este punto de inflexión con valores de 0.21-0.22 g agua·agua·g⁻¹ m.⁻¹s.⁻¹, que la humedad se aproxima a las condiciones establecidas como límite por Sacchetti *et al.* (2016). La temperatura de 100 °C representa un tostado lento con respecto a las otras condiciones probadas, lo que indica una mayor resistencia a la transferencia de humedad del grano. En otros estudios de deshidratación se establece que a menor temperatura aplicada, mayor es la resistencia a la transferencia de humedad del grano (Rodríguez *et al.*, 2014; Liu, Hou y Chen, 2013; Amiri *et al.*, 2013). Además Arslan y Musa, (2010) mencionan que cuando la temperatura de tostado aumenta, la presión de vapor de agua dentro del grano también se incrementa, y aumenta el gradiente de presión entre la superficie y el interior del alimento, lo que genera mayor velocidad de secado y de transferencia de humedad. En los granos de cacao también sucede este fenómeno, ya que la humedad fue menor dependiendo del tiempo y temperatura aplicada.

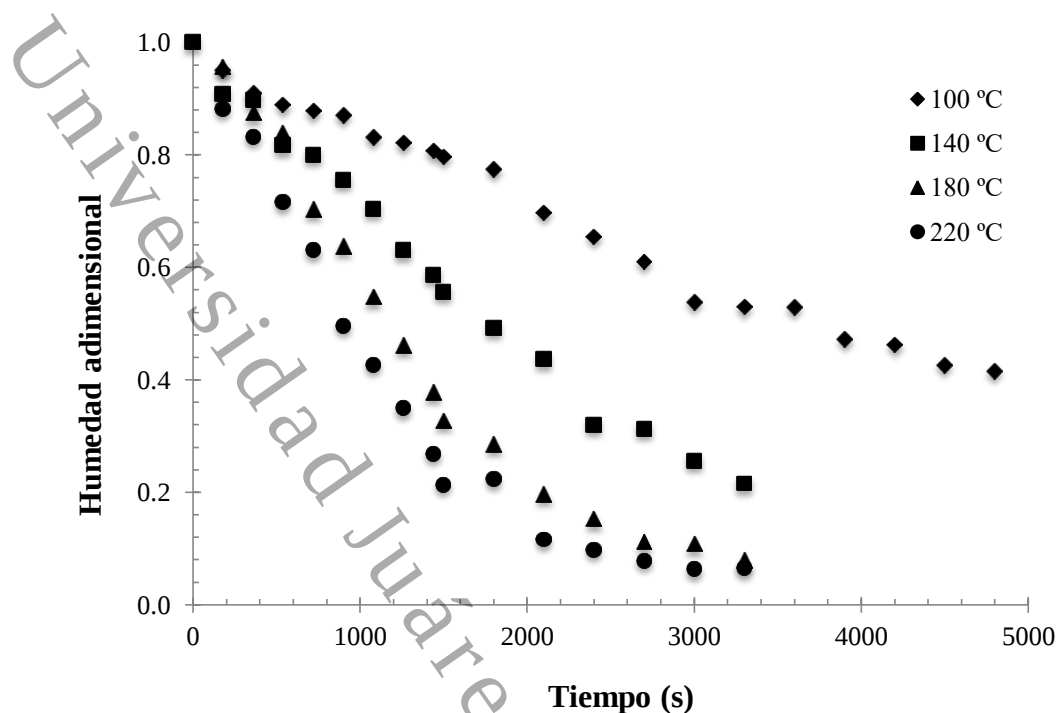


Figura 12. Efecto de la temperatura de tostado sobre en el contenido de humedad para grano completo.

En la Figura 13 se muestran los perfiles de velocidad de tostado para las cuatro temperaturas evaluadas, se observa una clara dependencia con la temperatura de tostado, y aumenta la pendiente como función del incremento de la variable. Este tipo de gráfico se genera a partir de la derivada de la humedad como función del tiempo, es típico en las cinéticas de secado donde se evalúan periodos o etapas del proceso, las cuales determinan el mecanismo dominante de transferencia de masa. Sin embargo, en el proceso de tostado la ausencia de estos periodos es consecuencia de la existencia de un solo mecanismo dominante, la transferencia de masa interna por difusión.

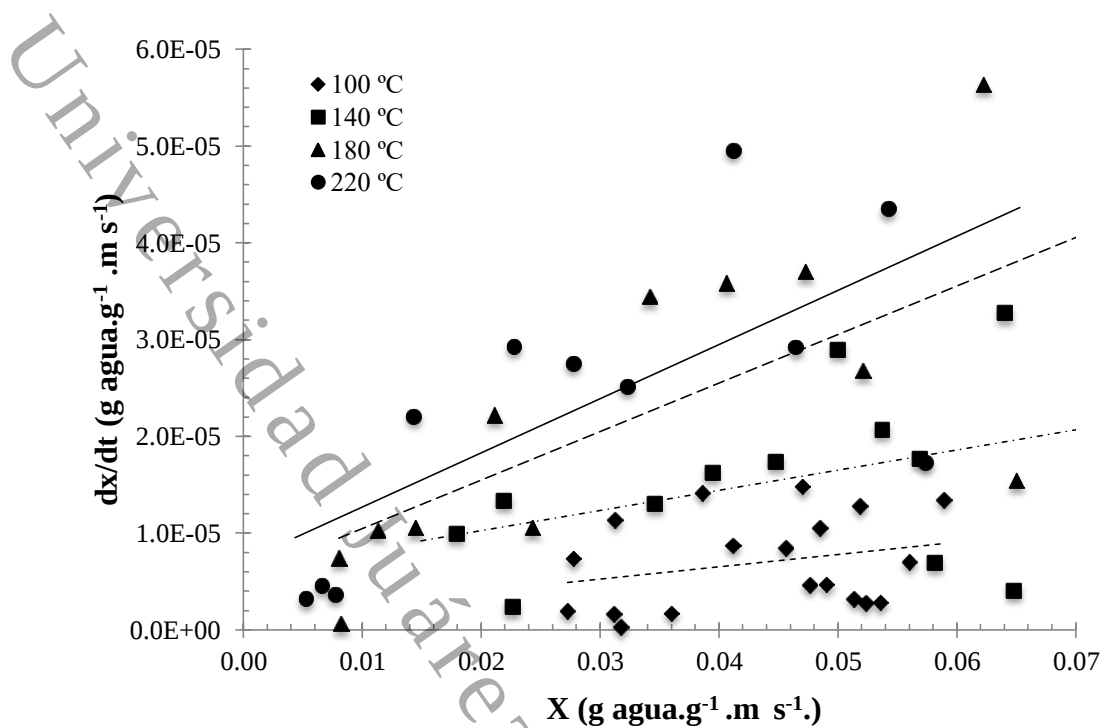


Figura 13. Perfil de la velocidad de secado del proceso de tostado de cacao en tambor rotatorio.

En función de las cinéticas experimentales de humedad y de los cambios que se observan como función del tiempo, se evaluaron las expresiones cinéticas para las pseudo órdenes cero, primer y segundo, las cuales se realizaron aplicando las ecuaciones (10-16). Los resultados de los parámetros de la constante de velocidad (k) se reportan en el Cuadro 5.

Cuadro 5. Valores de los parámetros para las cinéticas de grano tostado.

Pseudo orden	Parámetros	Temperatura de tostado (°C)			
		100	140	180	220
0	K (s ⁻¹)	1.244E-4	2.427E-4	3.039E-4	2.918E-4
	R ²	0.9850	0.9851	0.9255	0.8684
1	K (s ⁻¹)	1.886E-4	4.669E-4	8.255E-4	9.428E-4
	R ²	0.9866	0.9833	0.9882	0.9789
2	K (s ⁻¹)	2.983E-4	1.027E-3	3.278E-3	4.882E-3
	R ²	0.9693	0.9108	0.8836	0.9073

K(s⁻¹)= parámetros para cinéticas de tostado en segundos

R²=coeficiente de correlación

Los valores indican que la constante de velocidad (k) aumentó gradualmente en función del incremento de la temperatura, lo que confirma la relación entre estas variables. De los pseudo órdenes evaluados, la cinética de pseudo primer orden, fue la que presentó el coeficiente de determinación más alto en comparación con los otros dos órdenes (Figura14).

Por lo anterior, los cambios en la humedad de granos de cacao con respecto al tiempo, pueden ser descritos por una ecuación de pseudo primer orden. Resultados similares se han reportado para el caso de semillas de *cassia occidentalis* (Nama y Mbofung., 2007), avellanas (Demir y Cronin, 2004), granos de maíz (Hun-Sik et al., 2011) y almendras (Yang et al., 2010). En ese sentido, van Boekel (2008) menciona que las reacciones químicas que se involucran en los alimentos pueden ser descritas por una ecuación de primer orden.

De acuerdo con Ben Haj et al. (2015), la constante de velocidad de deshidratación k se puede relacionar con la temperatura por una ecuación tipo Arrhenius y por lo tanto, puede ser considerada como una pseudo difusividad. Los resultados para valores de energía de activación que se evaluaron a partir de las constantes de velocidad se presentan en el Cuadro 6. La energía de activación para la cinética de primer orden, fue de 21.081 kJ·mol⁻¹, valor menor a lo reportado para tostado de granos de café (Hernández et al., 2007) y almendras (Yang et al., 2010). Sin embargo son similares a los valores de semillas de *cassia occidentalis* tostadas (Nama y Mbofung, 2007) y avellanas (Demir y Cronin, 2004). El coeficiente de determinación mayor (R² > 0.98) lo tuvieron las constantes de velocidad de las cinéticas de 220 °C. El resultado se relaciona con la ecuación de Arrhenius y su alta correlación con la temperatura, debido a que cuanto mayor fue la temperatura del tostado de los granos de cacao, estos fueron aumentando los valores de energía de activación.

La ecuación cinética de pseudo primer orden para el proceso de tostado de cacao en sistema de tambor rotatorio queda definida en la ecuación 33 y 34.

$$\frac{dX}{dt} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) X \quad (33)$$

$$\frac{dX}{dt} = 0.1951 \exp\left(\frac{-21081}{RT}\right) X \quad (34)$$

donde, k_0 es el factor preexponencial en s^{-1} ; H_a es la energía de activación en $J\ mol^{-1}$; R es la constante universal de los gases $8.314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$; x es la humedad promedio en $g\ agua\ g^{-1}\ m\ s^{-1}$; y t es el tiempo de tostado en s^{-1} .

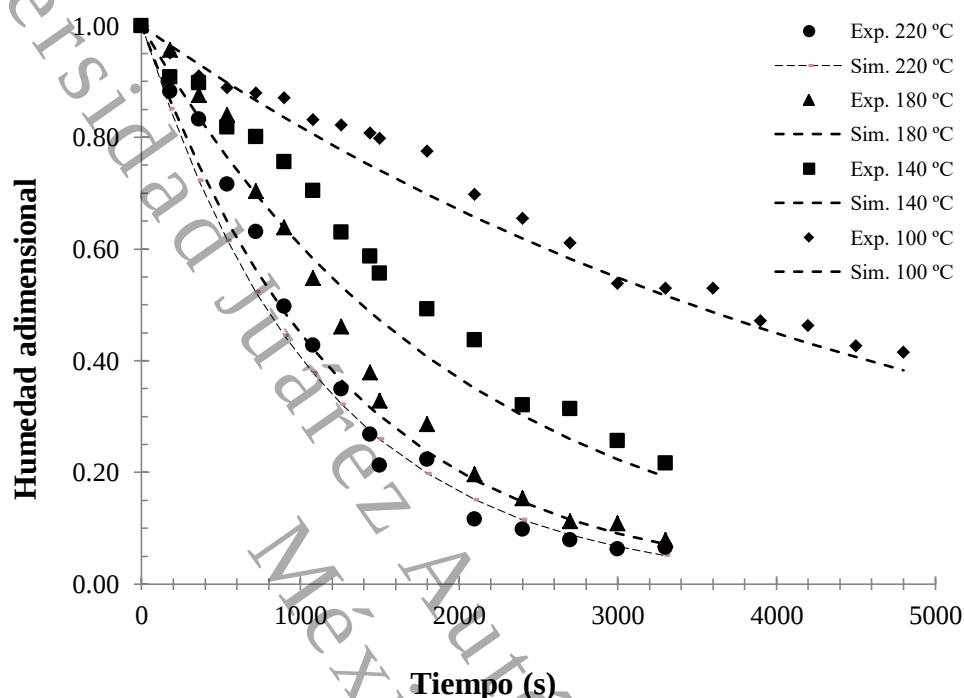


Figura 14. Efecto de la temperatura en el contenido de humedad y cinéticas de granos de cacao durante el tostado.

Cuadro 6. Energía de activación y constante pre exponencial estimadas a partir de las constantes de velocidad mediante la relación de Arrhenius.

Pseudo orden	0	1	2
$H_a\ (kJ\ mol^{-1})$	11.091	21.081	36.904
$k_0\ (s^{-1})$	0.0051	0.1901	46.922
R^2	0.8202	0.9486	0.9820

6.1.2. Difusividad efectiva de tostado

La difusión de humedad está dada por gradientes producidos a través de varios mecanismos que intervienen en la migración o pérdida de humedad, y su valor se calcula con modelos matemáticos ajustando valores experimentales (Giraldo-Zuniga *et al.*, 2010; Udomkun *et al.*, 2015; Azzouz *et al.*, 2002). Los valores de la difusividad efectiva de humedad (D_{eff}) se determinaron con la

segunda ley de Fick (Ecuación 17), por el método tradicional que se utiliza en el estudio de la transferencia de masa en estado no estacionario para el secado de productos agroalimentarios (Ecuación 19).

Los valores de coeficiente de difusividad de humedad (D_{eff}) aumentaron como función de la temperatura, y se mantuvieron en el mismo orden de magnitud (Cuadro 7). Esto se atribuye al aumento de la energía de calentamiento, lo que incrementa la actividad de las moléculas de agua (Kara y Doymaz, 2015). Estos valores se encuentran dentro del intervalo reportado para alimentos y productos agrícolas el cual se encuentra entre 12-110 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tunde-Akitunde y Ogunlakin, 2011). En el Cuadro 7, se encuentran los valores que se obtuvieron de las cuatro temperaturas; se puede notar que a mayor temperatura, mayor es la velocidad de tostado.

Cuadro 7. Coeficiente de difusión para el modelo de Fick.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	$D_{\text{eff}} (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$	R^2
100	1.267×10^{-9}	0.986
140	3.169×10^{-9}	0.983
180	5.071×10^{-9}	0.988
220	5.705×10^{-9}	0.978

D_{eff} es el coeficiente de difusión efectivo ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) obtenido de la ec. (19)

6.1.3. Energía de activación

La dependencia de los valores de difusividad efectiva calculados para el tostado de cacao se evaluaron con la ecuación de Arrhenius, donde la energía de activación (H_a) se determinó de la gráfica de $\ln(D_{\text{eff}})$ contra $1/(T)$ utilizando la ecuación 21 (Figura 15). La pendiente de la línea es $(-H_a/R)$ y el intercepto es igual a $\ln(D_0)$. Los resultados muestran una línea recta debido a la dependencia tipo Arrhenius.

El valor de la energía de activación estimado fue de 19.52 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ubicado dentro del intervalo reportado de 12.7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ -110 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para productos alimentarios (Aghbashlo *et al.*, 2008). El valor de la energía de activación representa la energía para iniciar la reacción de difusión. En función de la similitud entre los valores encontrados de la energía de activación con los datos

de difusividad y los datos de las constantes de velocidad por lo que estos últimos pueden ser considerados como pseudo difusividades.

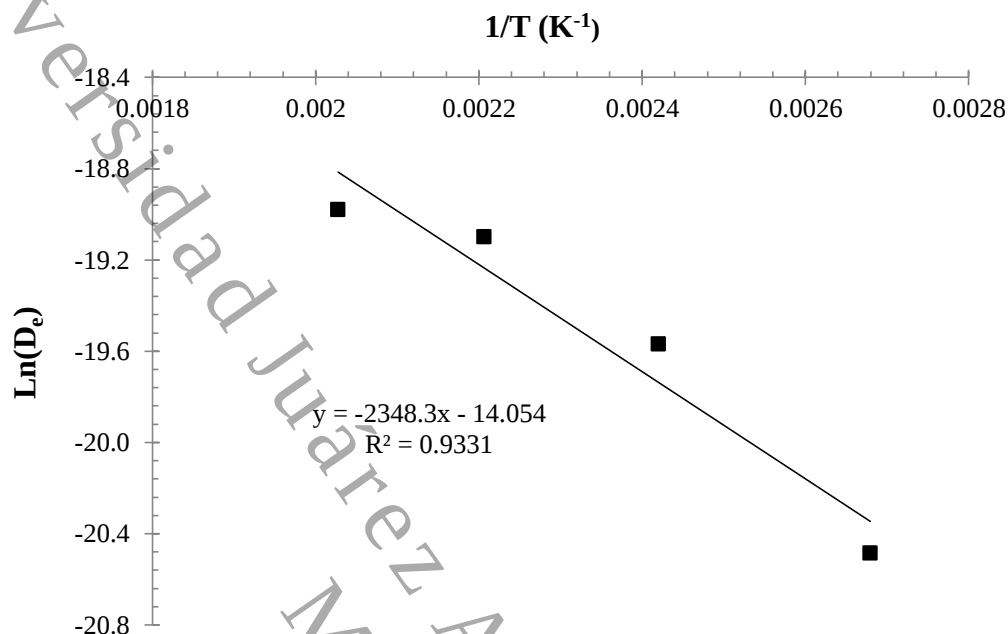


Figura 15. Pendiente del Ln D_{eff} contra el recíproco de la temperatura.

La expresión matemática para el coeficiente de difusividad promedio de humedad con dependencia de temperatura es establecida como:

$$D_{\text{eff}} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (35)$$

$$D_{\text{eff}} = 7.878 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{19523.76}{RT}\right) \quad (36)$$

donde el D_0 es el factor de Arrhenius en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, R es la constante universal para los gases, T es la temperatura absoluta en K, y H_a es la energía de activación en J mol^{-1} .

Los valores de difusividad y energía de activación, se compararon con los resultados propuestos en la literatura (Hii *et al.*, 2009; Hii *et al.*, 2016; Llave *et al.*, 2016; Páramo *et al.*, 2010; Sacchetti *et al.*, 2016) para secado y tostado de cacao, además de la berenjena (Cuadro 8). Los resultados para los coeficientes

de difusividad fueron similares en orden de magnitud a tres reportes diferentes $1.14\text{-}4.20 \times 10^{-9}$ (Páramo *et al.*, 2010) y 5.15×10^{-9} (Llave *et al.*, 2016) y de forma particular para un reporte de tostado de cacao publicado recientemente $4.4\text{-}9.3 \times 10^{-9}$ (Sacchetti *et al.*, 2016). El valor encontrado para el coeficiente de difusividad en la presente investigación fue similar al de Llave *et al.* (2016) para el caso de berenjena e inferior para todos los demás reportes. Las diferencias encontradas se pueden atribuir si los valores estimados fueron para el proceso de secado o para tostado, donde la diferencia fundamental es la disponibilidad de humedad libre o ligada, ya que a menor disponibilidad de agua, mayor será el valor de la difusividad efectiva.

Cuadro 8. Valores de difusividad y energía de activación en deshidratación de cacao.

Autor	Producto	T (°C)	Consideración	D_o	$D_{eff} (m^2 \cdot s^{-1})$	H_a (kJ mol ⁻¹)
Domínguez <i>et al.</i> , 2016	cacao	100-200	Placa plana infinita	1.15×10^6	$1.19\text{-}5.91 \times 10^{-9}$	19.52
Sacchetti <i>et al.</i> , 2016	cacao	125-145	Geometría esférica	4.2×10^6	$4.4\text{-}9.3 \times 10^{-9}$	59.6
Hii <i>et al.</i> , 2016	cacao	120-140	Placa plana infinita	4.4×10^{-5}	Nib 3×10^{-10}	51.4
Hii <i>et al.</i> , 2009	cacao	60-80	Geometría esférica	4.08×10^6	$1.61\text{-}3.23 \times 10^{-10}$	28.11
Páramo <i>et al.</i> , 2010	cacao	60-80	Placa plana infinita	10.23	$1.14\text{-}4.20 \times 10^{-9}$	63.45
Llave <i>et al.</i> , 2016	Berenjena	100-200	Geometría cilíndrica	4.95×10^{11}	1.79×10^{-8} 5.15×10^{-9}	18.27

D_{eff} = es el coeficiente de difusión efectivo ($m^2 \cdot s^{-1}$) obtenido de la ec. (19)

6.1.4. Modelos exponenciales

En función de esta evaluación, un buen ajuste se observó para todos los modelos seleccionados en el presente estudio. El valor alto de R^2 (≥ 0.98) y bajo de S (≤ 0.02) son decisivos para un buen ajuste, por lo que cualquier modelo puede representar la conducta experimental. Dentro de los valores de R^2 y S , el modelo de Page y Logarítmico fueron los que presentaron los mejores valores y

la selección de un modelo, puede estar en función del número de parámetros necesarios para el ajuste.

La constante (k), en los diferentes modelos considerados aumentó cuando la temperatura del proceso se incrementó. Este incremento ha sido reportado también en el secado de murta (Ah Hen *et al.*, 2013), cupuaçu (Giraldo-Zuniga *et al.*, 2010) y tostado de avellanas (Özdemir y Devres, 2000). Los valores de estas constantes pueden ser consideradas proporcionales a los coeficientes de transferencia de masa (Ah Hen *et al.*, 2013). La Figura 16 presenta los resultados del Modelo de Page con respecto a los datos experimentales observándose como los datos se ajustan adecuadamente con desviaciones de carácter experimental.

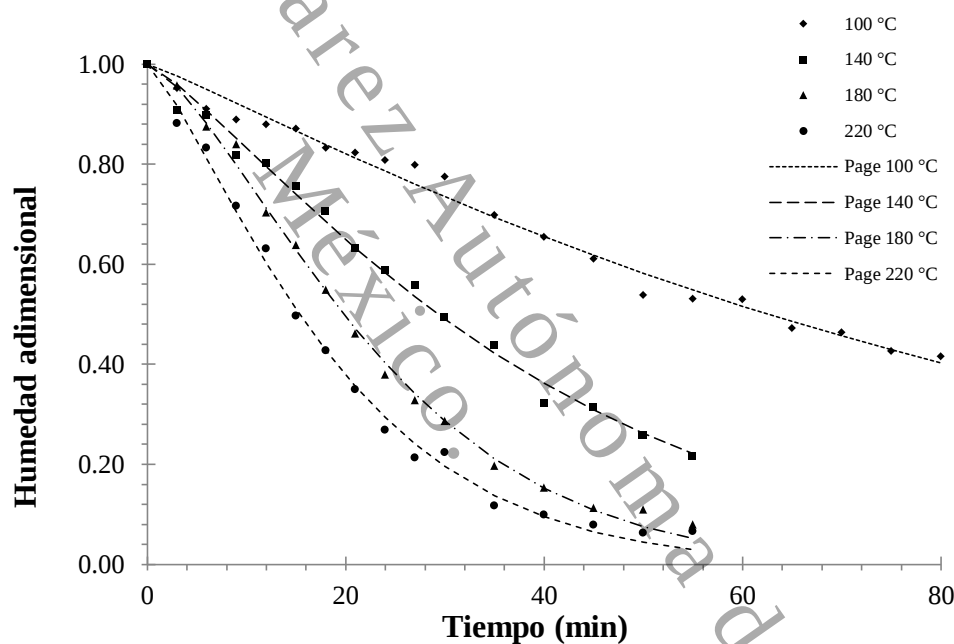


Figura 16. Humedad adimensional de los datos experimentales y el valor predicho del modelo de Page durante el tostado de cacao.

Los valores estimados de los coeficientes de los modelos y los valores correspondientes de los coeficientes de correlación (R^2), y el error estándar (S) se muestran en el Cuadro 9.

Cuadro 9. Modelos aplicados a las cinéticas de tostado de granos de cacao

Nombre del modelo	Condiciones de tostado T (°C)	Parámetros del modelo					Parámetros estadísticos	
		K (min ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	n (-)	a (-)	c (-)	R ²	S
Newton	100	0.011	-	-	-	-	0.991	0.025
	140	0.024	-	-	-	-	0.988	0.022
	180	0.038	-	-	-	-	0.981	0.059
	220	0.049	-	-	-	-	0.990	0.031
Page	100	0.007	-	1.104	-	-	0.993	0.099
	140	0.011	-	1.237	-	-	0.996	0.007
	180	0.010	-	1.422	-	-	0.998	0.005
	220	0.021	-	1.275	-	-	0.998	0.073
Henderson y Pabis	100	0.011	-	-	1.008	-	0.991	0.012
	140	0.025	-	-	1.035	-	0.990	0.019
	180	0.043	-	-	1.099	-	0.989	0.035
	220	0.053	-	-	1.063	-	0.993	0.023
Logarítmico	100	0.005	-	-	1.849	0.860	0.998	0.009
	140	0.010	-	-	1.836	0.839	0.997	0.006
	180	0.030	-	-	1.270	0.204	0.993	0.020
	220	0.045	-	-	1.118	7.286	0.994	0.018
Dos términos	100	0.047	1.361	-	0.222	1.196	0.994	0.008
	140	0.025	0.025	-	0.470	0.565	0.990	0.025
	180	0.043	0.043	-	0.500	0.600	0.989	0.035
	220	0.053	0.053	-	0.465	0.598	0.993	0.023

K y K⁻¹=parámetros (min⁻¹) para los modelos aplicados en el Cuadro 4

n=parámetros para el modelo de Page (Cuadro 4)

a y c=parámetros para los modelos Henderson y Pabis, Logarítmico y Dos términos

6.2. Propiedades físicas y vibracionales durante el proceso de tostado de granos de cacao

6.2.1. Propiedades físicas

Dimensiones geométricas y cambio de volumen

Los cambios de longitud, ancho y espesor durante el tostado de granos de cacao en tambor rotatorio se muestran en el Cuadro 10, así como los cambios de volumen estimados a partir de las ecuaciones (25) y (31). Las dimensiones lineales presentaron ligeros cambios como función del tiempo, de la disminución de la humedad y con respecto a cada temperatura de estudio. El diámetro geométrico que es una expresión que combina los efectos de las dimensiones lineales disminuyó ligeramente como función de los factores antes mencionados. El cambio más notable se presentó, en los resultados del cambio de volumen para las tres temperaturas de tostado en diferentes tiempos del proceso. Existen reportes en aumento de volumen para granos de café (Sánchez-Ramírez *et al.*, 2007), con cambios significativos como función de la temperatura, tiempo y velocidad del aire con incrementos en un intervalo de 55.92-97.05 %. En procesos de freído es típico el aumento de volumen, por ejemplo, durante el freído de donas se han observado cambios entre 8.93-77.85 % como función de la temperatura del aceite y tiempo de freído (Vélez-Ruiz y Sosa-Morales, 2003). Los resultados mostraron un máximo de expansión volumétrica (ΔV^1 y ΔV^2 respectivamente) en el grano de cacao durante el tostado para diferentes tiempos del proceso, así también como función de la temperatura, 18.41 % (15.73 %) a 40 min., para 140°C, 23.89 % (25.45 %) a 30 min., para 180 °C y 23.12 % (21.05 %) a 30 min., para 220 °C. Los valores máximos de expansión volumétrica en los tiempos de tostado corresponden a 0.023, 0.021 y 0.014 g agua·g⁻¹ m s⁻¹., valores que se encuentran dentro de los límites de humedad para el grado de tostado deseado (Sacchetti *et al.*, 2016). Por debajo de esta humedad es factible desarrollar sabores indeseables debido a que los granos están en el umbral de ser sobretostados. Por otro lado, temperaturas mayores a 140°C generan mayores volúmenes de expansión y por lo tanto una mejor aceptación de los granos, desde el punto de vista del consumidor o comercial.

Cuadro 10. Contenido de humedad, dimensión lineal, diámetro geométrico y cambio de volumen durante el tostado a diferentes temperaturas y tiempos de tostado.

T (°C)	t (min)	Humedad (g agua.g ⁻¹ m s ⁻¹ .)	S	Largo (mm)	S	Ancho (mm)	S	Espesor (mm)	S	Dg (mm)	ΔV^1	ΔV^2
140	0	0.072	0.008	20.97	0.00	13.01	0.02	7.91	0.00	12.90	0.00	0.00
	6	0.064	0.004	20.53	0.25	12.17	0.03	7.59	0.40	12.47	9.78	9.27
	9	0.058	0.001	20.62	0.15	12.47	0.14	7.94	0.00	12.60	6.87	6.70
	15	0.054	0.001	19.86	0.49	11.74	0.42	7.60	0.33	12.37	12.01	11.39
	18	0.050	0.000	20.38	0.68	12.10	0.57	7.57	0.21	12.59	7.74	5.18
	24	0.042	0.000	20.64	0.03	12.22	0.06	7.83	0.04	12.51	9.24	7.44
	30	0.035	0.006	20.39	0.03	12.15	0.06	7.35	0.52	12.36	12.58	10.84
	40	0.023	0.002	19.61	0.69	11.99	0.06	7.23	0.20	12.09	18.41	15.73
	50	0.018	0.005	19.59	0.44	12.13	0.00	7.73	0.10	12.32	12.65	13.47
	55	0.015	0.006	20.65	0.30	12.36	0.18	7.50	0.06	12.36	12.64	10.52
180	0	0.074	0.005	21.33	0.00	12.78	0.00	8.48	0.01	13.18	0.00	0.00
	6	0.065	0.003	20.16	0.23	12.03	0.04	7.78	0.08	12.34	18.80	16.65
	9	0.062	0.002	20.54	0.37	12.31	0.29	7.95	0.32	12.35	18.44	16.64
	15	0.047	0.002	19.73	0.51	11.83	0.16	7.80	0.05	12.27	19.76	18.40
	18	0.041	0.001	20.68	0.67	12.07	0.24	7.63	0.18	12.14	22.93	19.73
	24	0.028	0.003	20.29	0.45	12.16	0.47	7.96	0.43	12.16	22.14	20.41
	30	0.021	0.003	19.52	0.49	12.04	0.31	7.98	0.38	12.01	23.89	25.45
	40	0.011	0.003	19.74	0.20	12.03	0.06	7.95	0.50	12.15	22.07	20.87
	50	0.008	0.002	19.55	0.14	12.36	0.63	7.54	0.14	12.07	23.18	23.65
	55	0.005	0.003	19.65	0.52	12.09	0.16	7.82	0.03	12.37	17.55	17.48
220	0	0.065	0.100	20.97	1.55	13.01	0.69	7.91	0.84	12.89	0.00	0.00
	6	0.05	0.006	20.11	1.53	12.08	0.88	7.39	1.17	12.13	17.54	15.14
	9	0.046	0.003	19.92	1.57	12.17	0.61	7.78	1.10	12.33	12.33	13.16
	15	0.032	0.002	20.14	1.58	12.15	0.72	7.68	0.77	12.31	13.17	12.41
	18	0.028	0.002	20.42	1.25	12.07	0.72	7.61	0.97	12.30	13.91	11.32
	24	0.018	0.003	20.33	1.28	11.87	0.77	7.92	0.66	12.38	11.80	10.58
	30	0.014	0.001	19.62	1.25	11.59	0.91	7.37	0.95	11.84	23.12	21.05
	40	0.007	0.004	19.87	1.54	11.47	2.02	7.58	0.96	11.97	20.74	18.33
	50	0.004	0.004	19.63	1.66	11.92	1.05	7.62	0.84	12.10	17.30	17.58
	55	0.004	0.002	19.90	1.51	12.07	0.77	7.67	0.88	12.23	14.63	14.57

¹Cálculo de volumen a partir de la ecuación 25 y 31 (Jain y Bal, 1997).

²FM corresponde al factor de forma (elipsoide de revolución).

s=desviación estándar

Esfericidad

La variación de la esfericidad con respecto al contenido de humedad y el tiempo de tostado de granos de cacao se muestran en el Cuadro 11. Los valores estimados por la ecuación (28) mostraron los valores más altos con respecto a las ecuaciones (23) y (27). Las diferencias notables en la estimación de la esfericidad entre las ecuaciones, es la suposición del factor de forma, descrito por un elipsoide de revolución, siendo esta la forma más cercana a un grano de cacao comparada con las otras propuestas. Los cambios en esfericidad se mantienen con ligeras variaciones como función del tiempo y de la humedad, debido a que los cambios se compensan simultáneamente con respecto a las variaciones de las dimensiones lineales.

6.2.2. Área superficial

Diferencias entre las áreas superficiales estimadas en función de las ecuaciones utilizadas se pueden apreciar en el Cuadro 11. Las diferencias encontradas no fueron tan notorias en los cálculos efectuados entre las ecuaciones (26) y (27), al respecto Bart-Plange y Baryeh, (2003) en un estudio realizado en granos de cacao húmedos (w. b.) (5% 24% w. b.), concluyeron que algunas mediciones entre ellas el área superficial, no presentaron un efecto significativo con respecto al contenido de humedad, mientras que la ecuación (29) si presentó una de mayor magnitud, la cual, considera un factor de forma de elipsoide de revolución. El máximo de áreas superficiales fueron encontradas a tiempo inicial, registrando posteriormente cambios intermitentes como función del tiempo y temperatura del tostado. En función de la expansión volumétrica se presentaron cambios simultáneos en el área superficial, a los mismos tiempos y condiciones de temperatura, con la diferencia que los valores estimados representaron los mínimos 459.502 mm², 388.241 mm² y 672.046 mm² a 40 min., para 140°C, 453.257 mm², 382.613 mm² y 641.364 mm² a 30 min., para 180°C y 440.676 mm², 372.269 mm² y 642.67 mm² a 30 min., para 220°C.

Cuadro 11. Esfericidad y área superficial estimados durante el proceso de tostado a diferentes temperaturas y tiempos de tostado.

T (°C)	t (min)	Esfericidad	Área superficial ¹ (mm ²)	Área superficial ² (mm ²)	Esfericidad	Área superficial ³ (mm ²)	FM ⁴
140	0	0.615	522.594	441.305	0.902	750.806	1.039
	6	0.613	488.550	412.564	0.901	704.040	1.040
	9	0.614	498.596	421.031	0.902	717.038	1.039
	15	0.612	480.606	405.858	0.901	693.114	1.040
	18	0.604	498.199	420.916	0.896	726.689	1.042
	24	0.607	491.974	415.573	0.898	714.519	1.041
	30	0.607	479.836	405.310	0.898	696.885	1.041
	40	0.602	459.502	388.241	0.895	672.046	1.042
	50	0.619	476.608	402.388	0.904	681.141	1.038
	55	0.605	480.059	405.541	0.897	698.907	1.041
180	0	0.618	546.144	461.172	0.903	781.707	1.038
	6	0.607	478.068	403.811	0.898	694.127	1.041
	9	0.609	479.040	404.596	0.899	693.934	1.041
	15	0.611	473.360	399.753	0.900	683.736	1.040
	18	0.601	463.150	391.344	0.895	677.961	1.043
	24	0.609	464.461	392.271	0.899	672.817	1.041
	30	0.627	453.257	382.613	0.908	641.364	1.036
	40	0.612	464.078	391.897	0.900	669.778	1.040
	50	0.620	457.560	386.278	0.905	652.606	1.038
	55	0.618	480.353	405.569	0.903	687.769	1.038
220	0	0.615	522.086	440.880	0.902	750.355	1.039
	6	0.603	461.961	390.290	0.896	674.523	1.042
	9	0.619	477.292	402.969	0.904	682.320	1.038
	15	0.611	476.114	402.078	0.900	687.523	1.040
	18	0.602	475.488	401.741	0.896	694.711	1.042
	24	0.609	481.606	406.760	0.899	697.411	1.040
	30	0.604	440.676	372.269	0.896	642.670	1.042
	40	0.602	450.046	380.226	0.896	657.589	1.042
	50	0.616	459.701	388.130	0.903	659.394	1.039
	55	0.614	469.954	396.818	0.902	675.594	1.039

¹Corresponde al cálculo de la ecuación 27 de área superficial.

²Es el área superficial cono-esférica obtenida de la ecuación 25.

³Es el área superficial correspondiente al factor de forma calculada de la ecuación 29 y 30.

⁴FM es el factor de forma para un elipsoide de revolución calculado de la ecuación 28.

6.2.3. Propiedades vibracionales de granos de cacao durante el tostado de cacao

El tostado es un proceso de transferencia de masa y energía con reacciones, que en conjunto representan un sistema complejo. El estudio para dar seguimiento a los cambios durante el proceso y tomar decisiones en línea es complicado, debido a que los métodos instrumentales para determinación de los compuestos que se forman o desaparecen requieren de diversas técnicas instrumentales de separación. Por lo tanto, el uso de la espectrofotometría en el infrarrojo medio (FT-IR) como técnica analítica ha demostrado ser una herramienta útil y de análisis cuantitativo de muestras reales complejas, sin la necesidad de etapas previas de separación. Además, es un detector casi ideal para ser acoplado a sistemas de flujo (Galignani *et al.*, 2008; Fareez *et al.*, 2015).

Los cambios en características espectrales utilizando espectrofotometría FT-IR fueron investigados como función del tiempo de tostado de cacao en sistema de tambor rotatorio (Figuras 17-22). Como se puede apreciar en las Figuras 17-20, existe similitud en la posición de los picos obtenidos, apreciándose aparentemente como única diferencia la mayor intensidad en los picos. A continuación se realiza un análisis de los picos encontrados en los espectros de absorción a 180°C a diferentes tiempos de tostado, tomando de partida el tiempo cero (sin tostar). Frauendorfer y Schieberle (2008) realizaron un estudio sobre tostado de cacao criollo, y sus resultados mostraron que las diferencias en aroma de cacao con y sin tostar son causadas por cambios cuantitativos más que cualitativos.

En el cuadro 12 se muestran todas las frecuencias y sus asignaciones correspondientes al espectro de la Figura 17. En la **región de vibración de extensión X-H** (4000-2500 cm^{-1}), vibraciones de extensión C-H características son identificadas en el presente estudio entre 2848 y 3285 cm^{-1} , las cuales pueden corresponder a alcoholes, aminas, lípidos y compuestos fenólicos, pero también hetero-aromáticos tales como piridinas, pirazinas, pirroles, furanos y

tiofenos (Silverstein *et al.*, 2005) que se reportan en la región 3077-3003 cm^{-1} . Las vibraciones en esta región de extensión no son modos independientes, debido a que están acoplados a grupos adyacentes (Hu *et al.*, 2016; Silverstein *et al.*, 2005). De acuerdo con Silwar (1998), menciona que más de 500 compuestos volátiles individuales se han detectado en los granos de cacao, de los cuales, 120 compuestos están relacionados con el aroma de cacao, las clases más comunes de los compuestos detectados fueron glúcidos, aldehídos, cetonas, ácidos, ésteres, furanos, y pirazinas. Vibraciones de extensión simétricas y asimétricas de los enlaces H-O-H se localizan aproximadamente entre 3490-3280 cm^{-1} , vibraciones correspondientes a vibraciones N-H (Amida A y B) pueden estar incluidas en la misma banda (Castorena-García, 2011). Las bandas centradas a 2919 y 2848 son asignadas a vibraciones asimétricas y simétricas de extensión C-H de los lípidos (Hu *et al.*, 2016; Veselá *et al.*, 2007).

En cuanto a la **región del doble enlace** (2000-1550 cm^{-1}) se puede identificar un pico a 1730 cm^{-1} , lo que sugiere la presencia del grupo carbonilo C=O asociado al éster de los triglicéridos, la cual es característica de los aceites o grasas (Hu *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2012), dos picos menos definidos (1657 y 1613 cm^{-1}) se localizan en esta región, siendo asignados a Amida I y flavonoides respectivamente (Hu *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2012; Veselá *et al.*, 2007). Todas las amidas muestran una banda de absorción del grupo carbonilo conocida como banda de la amida I. Las amidas primarias y secundarias muestran una banda o bandas en la región 1650-1515 cm^{-1} causado por NH_2 . En el caso de sólidos la región de absorción es aproximadamente en los 1650 cm^{-1} (Silverstein *et al.*, 2005). En el presente estudio el pico a 1657 cm^{-1} , de acuerdo con Movasaghi *et al.* 2008 corresponde a una estructura α -helicoidal de amida I. Por otro lado el pico a 1613 cm^{-1} podría estar reflejando una estructura de anillo C-C correspondiente a modo de extensión del grupo fenil (Hu *et al.*, 2016, Movasaghi *et al.*, 2008).

En la **región de huella dactilar** (1500-600 cm^{-1}), resulta complejo y difícil de interpretar el espectro, muchos enlaces absorben en esta región, pero de ello

es la singularidad que permite la utilidad de identificación como “huella dactilar”.

En el espectro se pueden identificar al menos 20 picos, sin embargo, ocultos o sobrepuestos están presentes, por lo que es conveniente aplicar un análisis de la segunda derivada del espectro infrarrojo para encontrar picos ocultos dentro del mismo intervalo en el espectro de estudio de FT-IR.

El pico a 1471 cm^{-1} es característico a la flexión de la cadena del metileno en lípidos, así como a 1095 cm^{-1} se atribuye a la extensión C-O del grupo éster presente en la molécula de los triglicéridos (Castorena-García *et al.*, 2011), mientras que a 1399 y 1382 cm^{-1} se asigna un modo de flexión simétrico de tijereo y balance de los grupos metil de las proteínas (Movasaghi *et al.*, 2008), así también el grupo amida III a 1302 y 1252 cm^{-1} , el cual incluye extensiones C-N y flexión en el plano N-H. Se reporta igualmente de acuerdo con Hu *et al.* (2016) la presencia de proteínas a 1178 cm^{-1} para muestras de chocolates, encontrándose la misma banda en el presente estudio. También en 1471 y 1416 cm^{-1} puede relacionarse a polifenoles. De acuerdo a Gorisntein *et al.* (2010), la región de polifenoles muestra bandas ligeramente diferentes con respecto a los estándares, indicando los casos particulares de catequina y ácido gálico. El espectro de Catequina muestra picos a 831 , 1040 , 1112 , 1144 , 1285 , 1478 , 1512 and 1611 cm^{-1} , asignados a -C-H alquenos, -C-O alcoholes, C-O-H alcoholes, -OH aromáticos, C-O alcoholes, C-H alcanos, C=C anillos aromáticos y C=C alquenos, respectivamente. Ácido gálico mostró a 866 , 1026 , 1237 , 1451 , 1542 y 1619 cm^{-1} . En las muestras de estudio, bandas asignadas a polifenoles estarían asociadas a 1471 , 1416 , 1339 , 1265 , 1112 y 1058 cm^{-1} (Hu *et al.*, 2016, Liu *et al.*, 2012, Movasaghi *et al.*, 2008). La banda de O-C-C de ésteres de alcoholes secundarios se presenta alrededor de 1100 cm^{-1} . Ésteres aromáticos de alcoholes primarios muestran absorción en aproximadamente 1111 cm^{-1} , por lo que el pico encontrado a 1112 cm^{-1} corresponde también a este tipo de grupos funcionales. La absorción para el grupo de cetonas (C-C-C extensión, C-C-(=O)-C flexión en el grupo C-C-C), puede consistir de múltiples bandas. Las cetonas alifáticas absorben en el intervalo de $1230\text{-}1100$. Para el número de onda encontrado a 1215 cm^{-1} modos vibracionales de C-CO-C de

extensión y flexión correspondientes al grupo de cetonas son asignados (Movasaghi *et al.*, 2008; Silverstein *et al.* 2005).

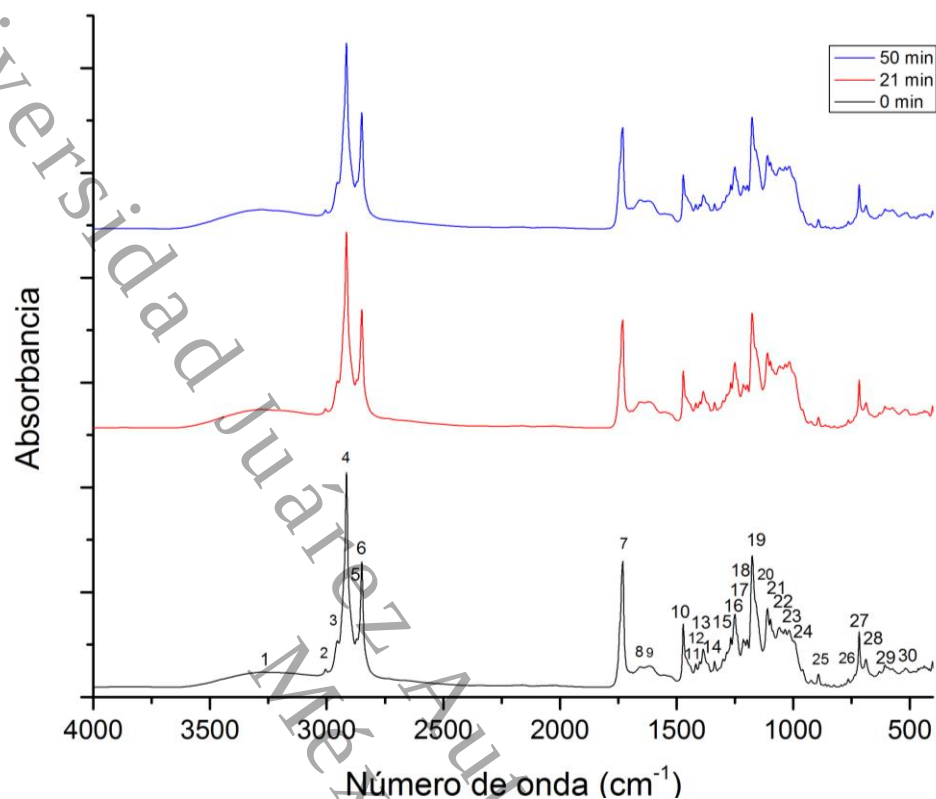


Figura 17. Espectros FT-IR de granos de cacao tostados a 180°C en sistema de tambor rotatorio.

Cuadro 12. Asignación de modo vibracional y atribución a la frecuencia de muestras de cacao

ID	Frecuencia (cm-1)	Grupo base y modo vibracional	Atribución principal
1	3285	O-H extensión	Alcoholes, Fenoles
2	3002	Simétrico =C-H extensión	-
3	2952	Asimétrico CH ₃ extensión	-
4	2919	Asimétrico CH ₂ extensión	Lípidos
5	2872	Simétrico CH ₃ extensión	-
6	2848	Simétrico CH ₂ extensión	Lípidos
7	1730	C=O extensión	Éster, Lípidos
8	1657	C=O extensión	Amida I
9	1613	C=O extensión, C-C extensión	Flavonoides
10	1471	CH ₂ en el plano flexión de balanceo	Lípidos
11	1416	Simétrico CH ₃ flexión, Simétrico (COO-) extensión, heteroaromático	Flavonoides
12	1399	Simétrico CH ₃ flexión de tijereo	Proteínas
13	1382	C=O extensión, C-H deformación, N-H deformación, CH ₃ flexión de balanceo	Proteínas
14	1339	C-H; CH ₂ en el plano extensión combinada con anillo de extensión de fenil	Polifenoles
15	1302	C-N extensión, N-H en el plano flexión	Amida III
16	1265	Asimétrico C-CO flexión; O-H flexión	Flavonoides
17	1252	C-O, C-N extensión	Amida III
18	1215	C-CO-C extensión y flexión	Cetonas
19	1195	Asimétrico O-C=C extensión	Ésteres, pirazinas
20	1178	C-C, C-N, C-O extensión	Proteínas
21	1112	Simétrico C-O-C extensión	Éster aromáticos; polifenoles
22	1095	C-O extensión	Éster
23	1058	C-C extensión; =C-O-C extensión; C-O flexión	Alcohol primario; flavonoides; enlace glucosídico
24	1031	CC, CN, CO, extensión	Doble anillo ciclohexano
25	1014	CC, CN, CO extensión	Alcoholes secundarios
26	892	C-H extensión; C-O-C	Monosacárido/disacárido
27	760	C-H extensión	-
28	713	C-H extensión	-
29	686	C-H extensión	-

6.2.4. Análisis de la segunda derivada del espectro infrarrojo

Los espectros de la segunda derivada de las muestras tostadas se presentan en las Figuras 18, 19 y 20. Muchos picos ocultos o sobrepuestos fueron encontrados en la región de exploración dentro del intervalo de $600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, principalmente en la región de la huella dactilar, los cuales difieren de los identificados previamente en el espectro IR (Figura 17). De forma más específica en la Figura 18 en el intervalo de absorción de $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ se definen tres picos a 1744 , 1735 y 1730 cm^{-1} confirmando la presencia del grupo carbonilo y el doble enlace $\text{C}=\text{C}$, y la banda de absorción de ésteres de ácidos grasos (Movasaghi *et al.*, 2005).

En el intervalo de $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ varios picos traslapados fueron definidos dando origen en dos o más señales logrando identificar más de 28 picos (Figura 24) respecto a los 16 encontrados en el espectro de la Figura 17. De igual forma para las señales identificadas para el intervalo de $1000\text{ - }600\text{ cm}^{-1}$ (Figura 20) se encontraron poco más de 15 picos, superando a los cuatro señalados en el Cuadro 12.

Las diferencias entre las muestras a tiempos cero, 21 y 50 min se aprecia entre los picos de 1471 y 1454 cm^{-1} en la Figura 19, además del incremento del pico a 665 cm^{-1} a medida que transcurre el tiempo de tostado.

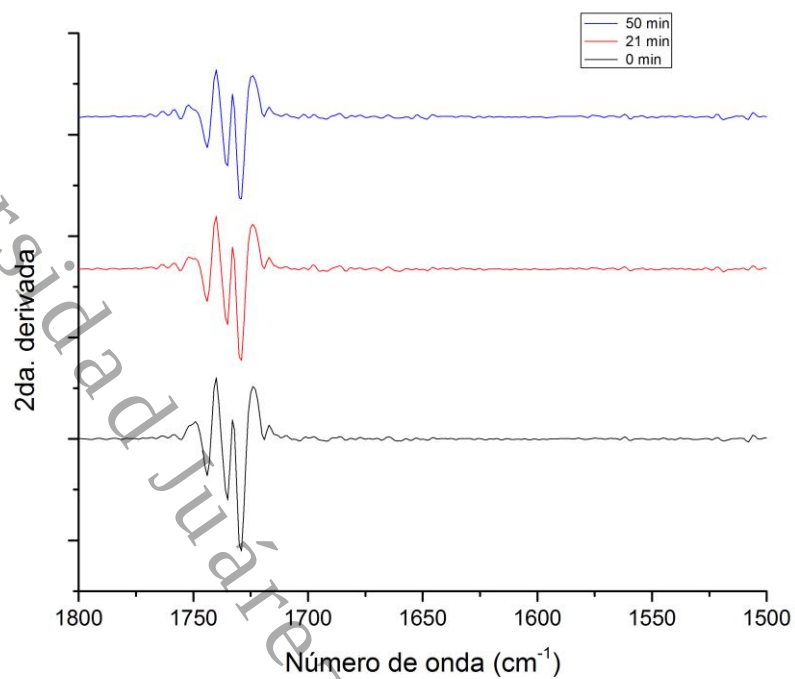


Figura 18. Segunda derivada del espectro FT-IR de muestras de cacao en el intervalo de 1800 – 1500 cm^{-1} .

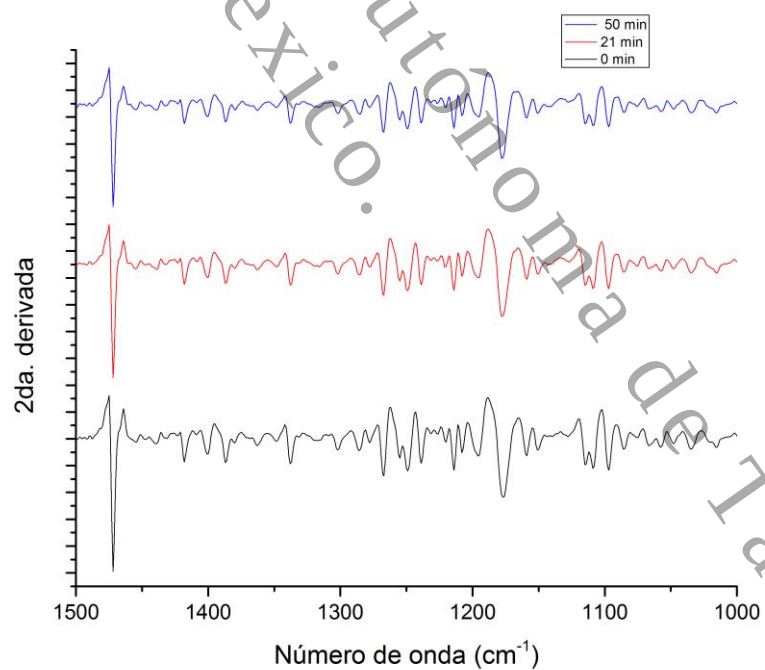


Figura 19. Segunda derivada del espectro FT-IR de muestras de cacao en el intervalo de 1500 – 1000 cm^{-1} .

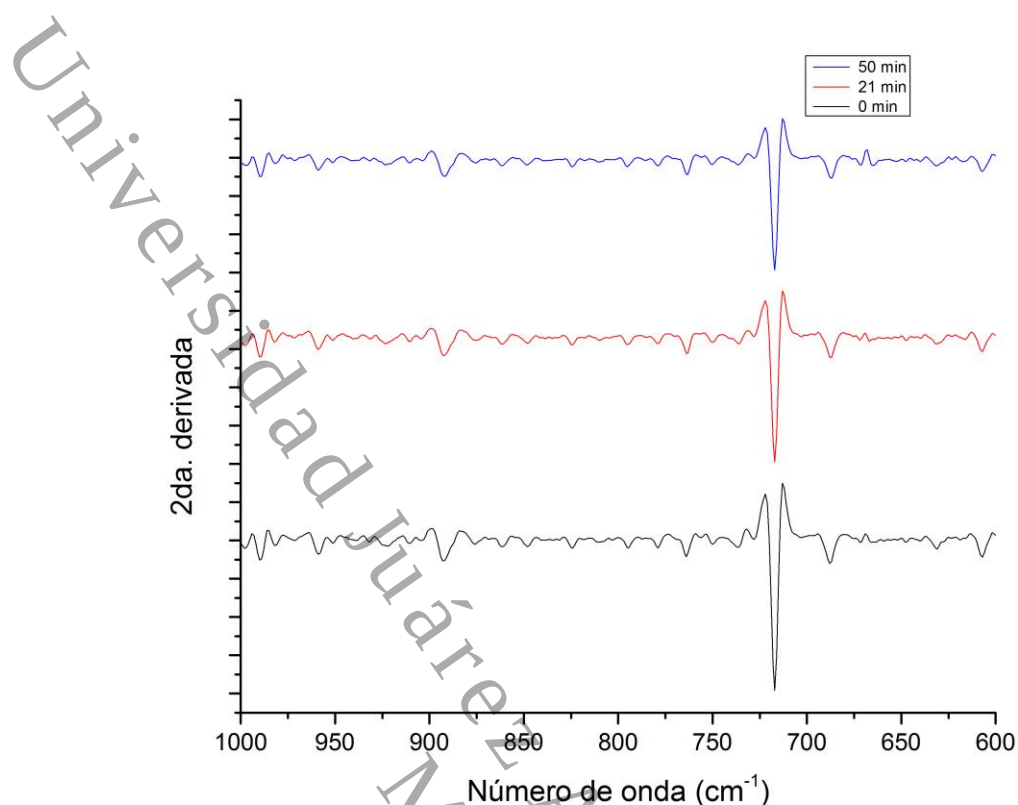


Figura 20. Segunda derivada del espectro FT-IR de muestras de cacao en el intervalo de 1000 – 600 cm^{-1} .

6.2.5. Análisis de muestras desgrasadas de las pruebas de tostado

En la Figura 21 se aprecia la composición entre el tiempo inicial sin desgrasar y las mismas muestras de la Figura 17 pero desgrasadas. La reducción en los picos asociados a los grupos funcionales metil y metileno (2919 , 2848 , 1730 y 1471 cm^{-1}) de los ácidos grasos de los lípidos, se reducen en intensidad como función del tiempo de tostado. Lo anterior explica las ventajas del proceso de tostado en liberación de los lípidos de la matriz sólida, lo que indica la facilidad de extracción de la materia grasa después del tostado para la obtención del licor de cacao. Otro de los aspectos importantes entre el tiempo inicial de las muestras con y sin grasa, es el aumento en la intensidad del hombro definido por la región de vibración de extensión O-H identificada por el pico a 3285 cm^{-1} . Esto último evidencia la presencia de compuestos fenólicos que a medida que transcurre el proceso de tostado, van disminuyendo. En la región de huella dactilar ($1500\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$) sigue siendo compleja, aunque su naturaleza vibracional no se observa adecuadamente en la Figura 21, es por ello que en la

Figura 22 se muestra la segunda derivada de la muestra desgrasada (50 min.) y se compara con la que contiene grasa, en ambos casos, los datos se muestran normalizados para ser comparados. El gráfico muestra un mayor número de picos en la muestra desgrasada a los 50 min de tostado con respecto a la muestra con grasa en el intervalo $1500 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. Esto indica los cambios que se llevan a cabo durante el tostado y que se aprecian adecuadamente en las muestras desgrasadas.

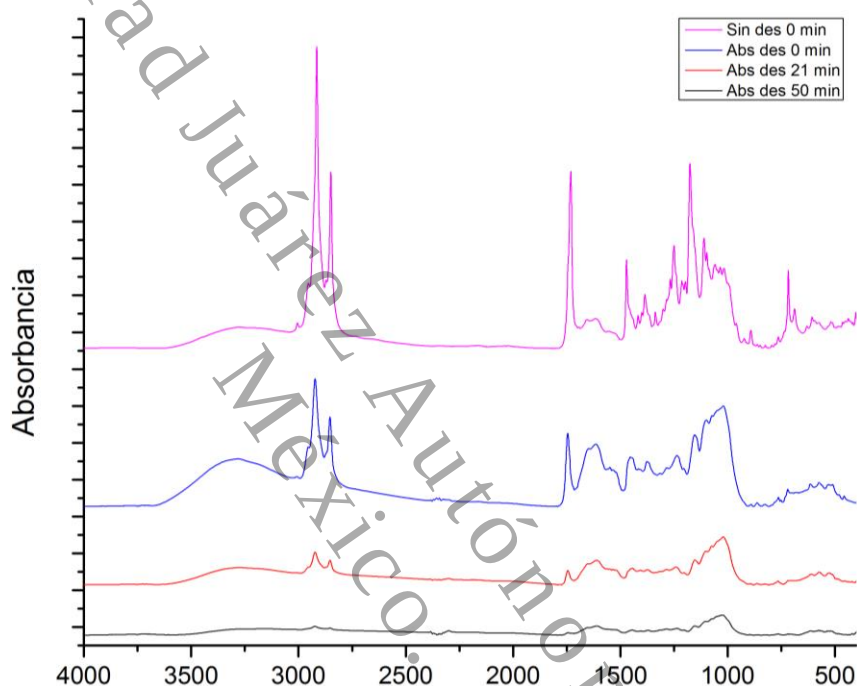


Figura 21. Espectros de FT-IR de muestras de cacaos tostadas y desgrasadas a 180°C .

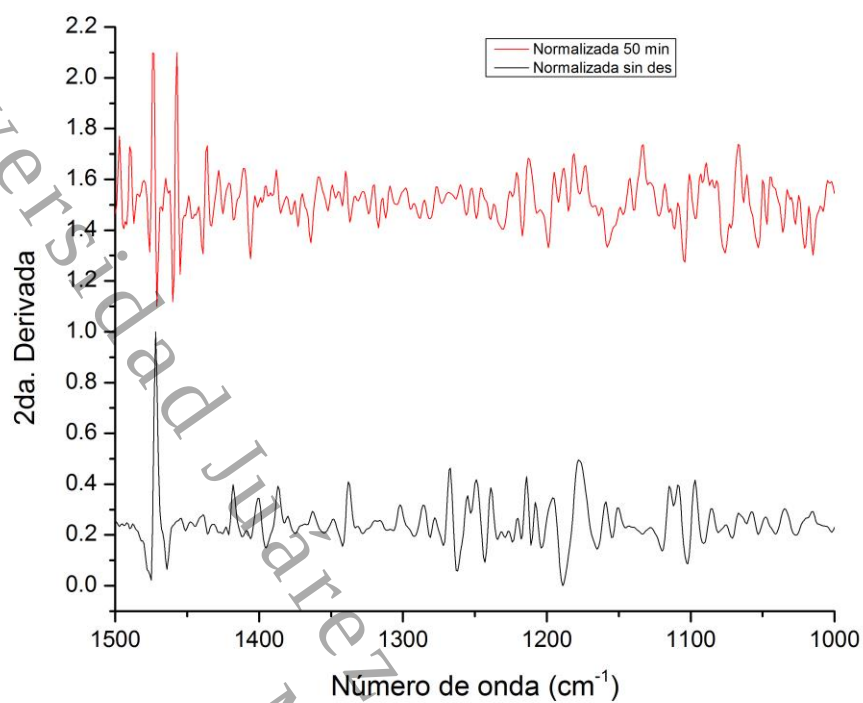


Figura 22. Segunda derivada del espectro FT-IR de muestras de cacao con grasa y sin grasa en el intervalo de 1500-1000 cm⁻¹.

VII. CONCLUSIONES

Los modelos exponenciales a diferencia de los modelos cinéticos, presentaron un mejor ajuste para reproducir los resultados experimentales de humedad durante el tostado de cacao en tambor rotatorio. El modelo de Page y Logarítmico fueron los modelos exponenciales que mostraron mayor reproducibilidad, mientras que la ecuación de pseudo primer orden fue el mejor modelo cinético de los considerados.

A partir de las dimensiones geométricas, se estimaron diversas propiedades del grano de cacao durante el tostado, tales como: esfericidad, área superficial, factor de forma como elipsoide de revolución y volumen. El cambio más apreciable en propiedades físicas como función de la temperatura y tiempo de tostado, fue la expansión volumétrica a niveles de dos por ciento de humedad aproximadamente.

La técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) permitió identificar una gran cantidad de compuestos durante el tostado de granos de cacao, que evidenciaron más cambios cuantitativos que cualitativos. Las bandas asignadas durante el espectro normal ocultan diversos picos por la presencia de bandas asociadas a lípidos. La aplicación de la segunda derivada permitió identificar una mayor cantidad de picos en la región de huella dactilar.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

- Abbasi, S. B., y Mowla, D. (2008). Axial and radial moisture diffusivity in cylindrical fresh green beans in a fluidized bed dryer with energy carrier. Modeling with and without shrinkage. *Journal of Food Engineering*, 88 (1): 9-19.
- Abebe, B., Yirgalem, B., Ataklti, A., Dagne, C., Hyung, K. K. y Yoon-Hwae, H. (2014). Discrimination of defective (full black, full sour and immature) and nondefective coffee beans by their physical properties. *Journal of Food Process Engineering*, 37 (5): 524-532.
- Afoakwa, E. O, Paterson, A. y Fowler, M. (2007). Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate-a review. *Trends in Food Science and Technology*, 18 (6): 290-298
- Afoakwa, E. (2010). *Chocolate Science and technology*. Ghana: Wiley-Blackwell. primera edición, editorial Offices (págs. 20-39)
- Afoakwa, E. O., Kongor, J. E., Takrama, J. F., y Budu, A. S. (2013). Changes in acidification, sugars and mineral composition of cocoa pulp during fermentation of pulp pre-conditioned cocoa (*Theobroma cacao*) beans. *International Food Research Journal*, 20 (3): 1215-1222.
- Aghbashlo, M., Kianmehr, M. H., y Samimi-Akhijani, H. (2008). Influence of drying conditions on the effective moisture diffusivity, energy of activation and energy consumption during the thin-layer drying of berberis fruit (*Berberidaceae*). *Energy Conversion and Management*, 49 (10): 2856-2871.
- Ah Hen, K., Zambra, C. E., Agüero, J. E., Vega-Gálvez, A., y Lemus-Mondaca, R. (2013). Moisture diffusivity coefficient and convective drying modelling of murta (*Ugni molinae* Turcz): influence of temperature and vacuum on drying kinetics. *Food Bioprocess Technology*, 6 (4): 919-930.

- Álvarez, C., Pérez, E., y Lares, M. C. (2007). Caracterización física y química de almendras de cacao fermentadas, secas y tostadas cultivadas en la región de cuyagua, estado de aragua. *Agronomía Tropical*, 57 (4): 249-256.
- Álvarez, C., Pérez, E., Boulanger, R., Lares, M., Ssemat, A., Davrieux, F., y Cros, E. (2012). Identificación de los compuestos aromáticos en el cacao criollo de Venezuela usando microextracción en fase sólida y cromatografía de gases. *Vitae*, 19 (1): 370-372.
- Amiri, C. R., Salari, K., Abedi, Q., y Sabziparvar, A. A. (2013). Modeling moisture diffusivity, activation energy and specific energy consumption of squash seeds in a semi fluidized and fluidized bed drying. *Journal of Food Science and Technology*, 50 (4): 667-677.
- Anjun, F., Anwar, F., Jamil, A., y Iqbal, M. (2006). Microwave roasting effects on the physico-chemical composition and oxidative stability of sunflower seed oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 83 (9): 777-784.
- Araujo, R. Q., Fernandes, F. C. A., Ribeiro, O. D., Efraim, P., Steinmacher, D., Lieberei, R., Bastide, P. y Araujo G. T. (2014). Cocoa quality index-a proposal. *Food Control*, 46: 49-54.
- Arslan, D. y Musa, Ö. M. (2010). Study the effect of sun, oven and microwave drying on quality of onion slices. *LWT Food Science and Technology*, 43: 1121-1127.
- Azila, A. K., y Nur Aida, W. A. (2013). Study on supercritical fluid extraction of aromatic compound from roasted cocoa beans using multilevel factorial design. *The Online Journal of Science and Technology*, 3 (4), 120-125.
- Azzouz, S., Guizani, A., Jomaa, W., y Belghith, A. (2002). Moisture diffusivity and drying kinetic equation of convective drying of grapes. *Journal of Food Engineering*, 55 (4): 323-330.
- Barel, M. (2013). *Qualité du cacao. L'impact du traitement post-récolte*. Éditions Quæ RD10, France.
- Bart-Plange, A. y Baryeh, E.A. (2003). The physical properties of Category B cocoa beans. *Journal of Food Engineering*, 60 (3): 219–227.

- Ben Haj Said, L., Najjaa, H., y Farhat, A. (2015). Thin layer convective air drying of wild edible plant (*Allium roseum*) leaves: experimental kinetics, modeling and quality. *Journal of Food Science and Technology*, 52 (6): 3739-3749.
- Braverman J., B. S. (1980). *Introducción a la bioquímica de los alimentos*. Ciudad de México, México: El manual moderno.
- Bühler, AG. (2016). Bühler S. A. de C. V. Recuperado de <http://www.buhlergroup.com/europe/es/buehler.htm#.V8eLj5jhDIU>. Consultado del 9 de septiembre de 2016
- Casp, V. A., y Abril, R. J. (2003). *Procesos de conservación de alimentos*. España: Ediciones mundi-prensa.
- Castorena-García, J. H., Rojas-López, M., Delgado-Macuil, R. y Robles de la Torre, R. R. (2011). Análisis de pulpa y aceite de aguacate con espectroscopia infrarroja. *Conciencia Tecnológica*, 42: 5-10.
- Corzo, O., Bracho, N., Pereira, A., y Vásquez, A. (2008). Weibull distribution for modelling air drying of coroba slices. *LWT-Food Science and Technology*, 41: 2023-2028.
- Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion* (2nd ed.). Press, London: Oxford University.
- Cristo, H. P., Martins, M. A., Oliveira, L. S., y Franca, A. S. (2006). Transverse flow of coffee bean in rotating roasters. *Journal of Food Engineering*, 75(1): 142-148.
- Cuatrecasas, J. (1964). Cacao and its allies: a taxonomic revision of the genus *Theobroma*. *Contribution From The National Herbarium*, 35, 379-614.
- Delgado Q., J. M., y Ramos M., N. M. (2011). Application of hybrid and moment methods to the measurement of moisture diffusion coefficients of building materials. *Heat and Mass Transfer*, 47 (11): 1491-1498.
- Demir, A. D., y Cronin, K. (2004). The thermal kinetics of texture change and the analysis of texture variability for raw and roasted hazelnuts. *International Journal of Food Science and Technology*, 39 (4): 371-383.

- Demir, A. D., Frías, C. J. M., Cronín, K. y Abodayeh, K. (2002). Modelling of the kinetics of colour change in hazelnuts during air roasting. *Journal of Food Engineering*, 55 (4): 283-292.
- Demirhan, E., y Özbek, B. (2010). Drying kinetics and effective moisture of purslane undergoing microwave heat treatment. *Korean Journal of Chemistry and Engineering*, 27 (5): 1377-1383.
- Diab, J., Hertz-Schünemann, R., Streibel, T., y Zimmermann, R. (2014). Online measurement of volatile organic compounds released during roasting of cocoa beans. *Food Research International*, 63: 344-352.
- Dina, F. S., Ambarita, H., Napitupulu, H. F y Kawai, H. (2015). Study on effectiveness of continuous solar dryer integrated with desiccant thermal storage for drying cocoa beans. *Case Studies in Thermal Engineering*, 5: 32-40.
- Doymaz, I. (2004). Pretreatment effect on sun drying of mulberry fruits (*Morus alba* L.). *Journal of Food Engineering*, 65 (2): 205-209.
- Doymaz, I. (2007). Air-drying characteristics of tomatoes. *Journal of Food Engineering*, 78 (4): 1291-1297.
- Edmondson, P. T., Grammatika, M., Fryer, P. J., y Handy, B. (2005). Modelling of heat transfer, mass transfer and flavour development in chocolate crumb. *Food and Bioproducts Processing*, 83 (C2): 89-98.
- Faborode, M. O., Favier, J. F., y Ajayi, O. A. (1995). On the effects of forced air drying on cocoa quality. *Journal of Food Engineering*, 25 (4): 455-472.
- Fabri, A., Cevoli, C., Alessandrini, L., y Romani, S. (2011). Numerical modeling of heat and mass transfer during coffees roasting process. *Journal of Food Engineering*, 105 (2): 264-269.
- FAO. (2011). Food and Agriculture Organization. En Perspectivas a medio plazo de los productos básicos agrícolas. <http://www.fao.org/docrep/007/y5143s/y5143s0w.htm>. Consultado el 15 de septiembre de 2016

- Fareez, E. A. M., Noor, A. A. M. y Bong, H. L. (2015). Physical and chemical property changes of coffee beans during roasting. *American Journal of Chemistry*, 5 (3A): 56-60.
- Frauendofer, F., y Schieberle, P. (2008). Changes in key aroma compounds of Criollo cocoa beans during roasting. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 56 (21):10244-51.
- Feyissa, A. H., Gernaey, K. V., y Adler-Nissen, J. (2012). Uncertainty and sensivity analysis: mathematical model of coupled heat and mass transfer for a contact baking process. *Journal of Food Engineering*, 109 (2): 281-290.
- Gallignani, M., Torres, M., Ayala, C. y Brunetto, M. R. (2008). Determination of caffeine in coffee by means Fourier transform infrared spectrometry. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad de Zulia*, 31 (2): 159-168.
- Gani, A., Hussain, A., Ahmad, M., Baba, W.N., Gani, A., Masoodi, F.A., Wani, S.M., Shah, A., Wani, I.A. y Maqsood, S. (2015). Engineering and functional properties of four varieties of pulses and their correlative study. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 9: 347-358.
- García-Alamilla, P., González-Lauck, V. W., De la Cruz-Lázaro, E., Lagunes-Gálvez, L. M., y García Alamilla, R. (2012). Description and physical properties of mexican criollo cacao during post-harvest processing. *Revista Iberoamericana Tecnología Poscosecha*, 13 (1): 58-65.
- García-Alamilla, P., Salgado-Cervantes, M. A., Barel, M., Berthomieu, G., Rodríguez-Jiménes, G. C., y García-Alvarado, M. A. (2007). Moisture, acidity and temperature evolution during cacao drying. *Journal of Food Engineering*, 79 (4): 1159-1165.
- Giraldo-Zuniga, A. D., Arévalo-Pinedo, A., Ferreira Silva, A., Ferreira Silva, P., Valdes-Serra, J. C., y de Menezes Pavlak, M. C. (2010). Datos experimentales de la cinética del secado y del modelo matemático para pulpa de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) en rodajas. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 30 (1): 179-182.

- González M., Y., Pérez S., E., y Palomino C., C. (2012). Factores que inciden en la calidad sensorial del chocolate. *Actualización en Nutrición*, 13 (4): 314-331.
- Gorinstein, S., Haruenkit, R., Poovarodom, S., Vearasilp, S., Ruamsuke, P., Namlesnik, J., Leontowicz, M., Leontowicz, H., Suhaj, M. y Sheng, G. P. (2010). Some analytical assays for the determination of bioactive of exotics fruits. *Phytochemical Analysis*, 21: 355-362
- Grolleaud M. (2002). Pérdidas post cosecha: un concepto mal definido o mal utilizado. *Documento de la FAO*. N° 115230. Consultado el 02 de septiembre de 2016
- Hernández, J. A., Heyd, B., Irls, C., Valdovinos, B., y Trystram, G. (2007). Analysis of the heat and mass transfer during coffee batch roasting. *Journal of Food Engineering*, 78 (1): 1141-1148.
- Hernández, J. A., Pavón, G. y García M. A. (2000). Analytical solution of mass transfer equation considering shrinkage for modeling food-drying kinetics. *Journal of Food Engineering*, 45 (1): 1-10
- Heydenrych , M. D., Greeff, P., Heesink M., A. B., y Versteeg, G. F. (2002). Mass transfer in rolling rotary kilns: a novel approach. *Chemical Engineering Science*, 57 (18): 3851-3859.
- Hii, C. L., Law, C. L., y Cloke, M. (2009). Modeling using a new thin layer drying model and product quality of cocoa. *Journal of Food Engineering*, 90: 191-198.
- Hii, C. L., Menon, A. S., Chiang, C. L. y Sharif, S. (2016). Kinetics of hot air roasting of cocoa nibs and product quality. *Food Process Engineering*, doi:10.1111/jfpe.1246.
- Housová, J., y Hoke, K. (2001). Temperature profiles in microwave heated solid food of slab geometry: influence of process parameters. *Czech Journal of Food Science*, 19: 111-120.
- Hue, C., Gunata, Z., Breyse, A., Davrieux, F., Boulanger, R., y Sauvage, F. X. (2016). Impact of fermentation on nitrogenous compounds of cocoa

- beans (*Theobroma cacao* L.) from various origins. *Food Chemistry*, 192 (1): 958-964.
- Hunk-Sik, C., Shin-Kyo, C. y Kwang-Sup, Y.(2011). Effects of roasting temperature and time on bulk density, soluble solids, browning index and phenolic compounds of corn kernels. *Journal of Food Processing and Preservation*, 35 (6): 832-839.
- ICCO. (2014). International Cocoa Organization. En the cocoa market situation. http://www.icco.org/about-us/international-cocoa-agreements/cat_view/30-related-documents/45-statistics-other-statistics.html, Consultado el 21 de agosto de 2016
- Jain, R. K. y Bal, S. (1997). Properties of pearl millet. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 66 (2): 85-91
- Jha, S. N. (2005). Mathematical simulation of roasting grain. *Journal of Food Engineering*, 71 (3): 304-310.
- Jinap, S., Mordingah, H. S., y Ghazali, N. M. (1994). Formation of methyl pyrazine during cocoa bean fermentation. *Pertanika Journal of Tropical Agricultural*, 17 (1): 27-32.
- Kahyaoglu, T., y Kaya, S. (2006). Modeling of moisture, color and texture changes in sesame seeds during the conventional roasting. *Journal of Food Engineering*, 75 (2): 167-177.
- Kara, C., y Doymaz, I. (2015). Effective moisture diffusivity determination and mathematical modelling of drying curves of apple pomace. *Heat Mass Transfer*, 51 (7): 983-989.
- Konishi, Y., Iyota, H., Yoshida, K., Moritani, J., Inoue, T., Nishimura, N., y Nomura, T. (2004). Effect of moisture content on the expansion volumen of popped amaranth seeds by hot air and superheated steam using a fluidized bed system. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 68 (10): 2186-2189.
- Krysiak, W. (2011). Effects of convective and microwave roasting on the physicochemical properties of cocoa beans and cocoa butter extracted from this material. *Grasas y Aceites*, 62 (4): 467-478.

- Laccheri, L., Laghi, L., Cevoli, C., Berardinelli, A., Ragni, L., Romani, S., y Rocculi, P. (2015). Different analytical approaches for the study of water features in green and roasted coffee beans. *Journal of Food Engineering*, 146: 28-35.
- Lares, A. M. d., Gutiérrez, R., Pérez, E., y Álvarez, C. (2012). Efecto del tostado sobre las propiedades físicas, fisicoquímicas, composición proximal y perfil de ácidos grasos de la manteca de granos de cacao del estado Miranda, Venezuela. *Revista Científica UDO Agrícola*, 12 (2): 439-446.
- Liu, X., Hou, H., y Chen, J. (2013). Applicability of moisture transfer parameters estimated by correlation between Biot number and lag factor (Bi-G correlation) for convective drying of eggplant slices. *Heat Mass Transfer*, 49 (11): 1595-1601.
- Liu, X., Xu, Ch., Sun, S., Huang, J., Zhang, K., Li, G., Zhu, Y., Zhou, Q., Z, Z. y Wang, J. (2012). Discrimination of different genuine danshen and their extracts by Fourier transform infrared spectroscopy combined with two-dimensionals correlation infrared spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97: 290-296.
- Llave, Y., Takemori, K., Fukuoka, M., Takemori, T., Tomita, H. y Sakai, N. (2016). Mathematical modeling of shrinkage deformation in eggplant undergoing simultaneous heat and mass transfer during convection-oven roasting. *Journal of Food Engineering*, 178: 124-136
- López, A. P. A., Delgado, N. V. H., y Azpeitia, M. A. (1997). El cacao *Theobroma cacao* L. en Tabasco. Huimanguillo, Tabasco: INIFAP: 17-23
- Maskan, A., Kaya, S., y Maskan, M. (2002). Hot air and sun drying of grape. *Journal of Food Engineering*, 54 (1): 81-88.
- Mellmann, J. (2001). The transverse motion of solids in rotating cylinders-forms of motion and transition behavior. *Powder Technology*, 118: 251-270.
- Mendes, L. C., de Menezes, H. C., Aparecida, M., y da Silva, A. P. (2001). Optimization of the roasting of robusta coffee (*C. canephora conillon*) using acceptability tests and RSM. *Food Quality and Preference*, 12: 153-162.

- Morales, J. J. J., García, J. A. y Méndez, B. E. (2012). ¿Qué sabe usted acerca de...cacao?. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 43 (4): 79-81.
- Motamayor, J. C., Lachenaud, P., da Silva, J. W. M., Llor, R., Kuhn, D. N., Brown, J. S. y Schnell, R. J. (2008). Geographic and genetic population differentiation of the amazonian chocolate tree (*Theobroma cacao* L). *Plos one*, 3 (10): 1-8
- Motamayor, J. C., Risterucci, A. M., Lopez, P. A., Ortiz, C. F., Moreno, A., y Lanaudi, C. (2002). Cacao domestication I: the origin of the cacao cultivated by the Mayas. *Heredity*, 89: 380-386.
- Movasaghi, Z., Rehman, S. y Rehman, I. (2008). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues. *Applied Spectroscopy Reviews*, 43 (2): 134-179
- Nagaraju, V. D., y Bhattacharya, S. (2010). Roasting green coffee beans using spouted bed roaster: changes in physical characteristics. *Journal of Food Science and Technology*, 47 (6): 674-677.
- Nama, M. G., y Mbofung, C. M. (2007). Kinetics studies of some physico-chemical substances during roasting and preparation of beverage made by *Cassia occidentalis* seeds. *LWT*, 40 (4): 730-736.
- Noor-Soffalina, S. S., Jinap, S., Nazamid, S., y Nazimah H., S. A. (2009). Effect of polyphenol and pH on cocoa Maillard-related flavour precursors in a lipidic model system. *International Journal of Food Science and Technology*, 44 (1): 168-180.
- Ogata, N. (2007). El cacao. CONABIO. *Biodiversitas*, 72: 1-5
- Oracz, J., y Nebesny, E. (2014). Influence of roasting conditions on the biogenic amine content in cocoa beans of different *Theobroma cacao* cultivars. *Food Research International*, 55 (1): 1-10.
- Özdemir, M y Devres, O. (1999). The thin layer drying characteristics of hazelnuts during roasting. *Journal of Food Engineering*, 42 (4): 225-233
- Özdemir, M., y Devres, O. (2000). Analysis of color development during roasting of hazelnuts using response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 45 (1): 17-24.

- Papalexandratou, Z., y Nielsen, D. S. (2016). It's gettin hot in here: breeding robust yeast starter cultures for cocoa fermentation. *Trends in Microbiology*, 24 (3): 168-170.
- Páramo, D., García-Alamilla, P., Salgado-Cervantes, M. A., Robles-Olvera, V. J., y Rodríguez-Jimenes, G. C. (2010). Mass transfer of water and volatile fatty acids in cocoa beans during drying. *Journal of Food Engineering*, 99 (3): 279-283.
- Park, J. H., Lee, J. M., Cho, Y. J., Kim, C. T., Kim, C., Nam, K. C., y Lee, S. C. (2009). Effect of far-infrared heater on the physicochemical characteristics of green tea during processing. *Journal of Food Biochemistry*, 33 (2): 149-162.
- Pavón-Melendez, G., Hernández, J. A., Salgado, M. A., y García-Alvarado, M. A. (2002). Dimensionless analysis of the simultaneous heat and mass transfer in food drying. *Journal of Food Engineering*, 51 (4): 347-353.
- Pereira da Silva, W., y Silva, C. M. (2014). Calculation of the convective heat transfer coefficient and thermal diffusivity of cucumbers using numerical simulation and inverse method. *Journal of Food Science and Technology*, 51 (9): 1750-1761.
- Pittia, P., D, R. M., y Lerici, C. R. (2001). Textural changes of coffee beans as affected by roasting conditions. *Academic Press*, 34 (3): 168-175.
- Quintero R., M. L., y Díaz, M. K. M. (2004). El mercado mundial del cacao. *Agroalimentaria*, 9 (18): 47-59.
- Ramli, N., Hassan, O., Said, M. y Samsudin, W. (2006). Influence of roasting conditions on volatile flavor of roasted malaysian cocoa beans. *Journal of Food Processing and Preservation*, 30 (3): 280-298.
- Remini, H., Mertz, C., Belbahi, A., Achir, N., Dornier, M., y Madani, K. (2015). Degradation kinetics modelling of ascorbic acid and color intensity in pasteurized blood orange juice during storage. *Food Chemistry*, 173: 665-673.

- Robbins, P. T., y Fryer, P. J. (2003). The spouted-bed roasting of barley: development of a predictive model for moisture and temperature. *Journal of Food Engineering*, 59 (2-3): 199-208.
- Rodríguez, S. F., Aguado, A. J., Calles, M. J. A., Cañizares, C. P., López, P. B., Santos, L. A., y Serrano, G. D. P. (2002). *Ingeniería de la industria alimentaria (Vol. III)*. España: Editorial Síntesis.
- Rodríguez, J., Mulet, A., y Bon, J. (2014). Influence of high-intensity ultrasound on drying kinetics in fixed beds of high porosity. *Journal of Food Engineering*, 127: 93-102.
- Sacchetti, G., Ioannone, F., De Gregorio, M., Di Mattia, C., Serafini, M., y Mastrocola, D. (2016). Non enzymatic browning during cocoa roasting as affected by processing time and temperature. *Journal of Food Engineering*, 169: 44-52.
- Sahin, H., Topuz, A., Pischetsrieder, M., y Özdemir, F. (2009). Effect of roasting process on phenolic, antioxidant and browning properties of carob powder. *European Food Research and Technology*, 230: 155-161.
- Saltini, R., Akkerman, R., y Frosch, S. (2013). Optimizing chocolate production through traceability: A review of the influence of farming practices on cocoa bean quality. *Food Control*, 29 (1): 167-187.
- Sánchez-Ramírez, J., Anaya-Sosa, I., Vizcarra-Mendoza, M. G., Gutiérrez-López, G., y Santiago-Pineda, T. (2007). Estudio de la hidrodinámica del café tostado (*Coffea arabica* L.) en lecho fluidizado. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 6 (2): 185-192.
- Santana, M. G. F., Velásquez, S. R., Mata, J. (2010). Efecto de la fuente de carbono sobre la organogénesis y embriogénesis somática en cacao. Análisis citogenético. *Agronomía Tropical*, 60 (2): 193-202.
- Schwartzberg, H. G. (2002). Modeling Bean Heating during Batch Roasting of Coffee Beans. En J. Welti-Chanes, G. V. Barbosa-Canovas, & J. M. Aguilera, *Engineering and Food for the 21 st Century*. New York: Boca Raton: CRC PRESS. pp: 871-890.

- Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo rural, Pesca y Alimentación SAGARPA. (2014). Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera SIAP. En Cierre de la producción agrícola por estado. Recuperado de <http://www.siap.gob.mx/cierre-de-la-produccion-agricola-por-estado/>. Consultado el 12 de agosto de 2016.
- Senanayake, M., Jansz, E. R., y Buckle, A. K. (1997). Effect of Different Mixing intervals on the Fermentation of Cocoa Beans. *Journal Science of Food and Agriculture*, 74 (1): 42-48.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X. y Kiemle, D. J. (2005). Spectrometric identification of organic compounds. Seventh edition. John Wiley & Sons, Inc.
- Silwar, R. (1988). Quantitative determination of steam-volatile aroma constituents. *Café Cacao*, 32 (3):243-250.
- Simal, S., Femenia, A., Garau, M. C., y Roselló, C. (2005). Use of exponential, Pages's and diffusional models to simulate the drying kinetics of kiwi fruit. *Journal of Food Engineering*, 66 (3): 323-328.
- Singh, O. D. P., y Singh, S. D. (2015). Drying Kinetics, moisture diffusivity and lycopene retention of watermelon pomace in different dryers. *Journal and Food Science and Technology*, 52 (11): 1-8.
- Somoza, V. (2005). Five years of research on health risks and benefits of Maillard reaction products: An update. *Molecular Nutritional of Food Research*, 49 (7): 663-672.
- Thuy Ho, V., Zhao, J., y Fleet, G. (2014). Yeasts are essential for cocoa bean fermentation. *International Journal of Food Microbiology*, 174: 72-87.
- Tunde-Akitunde, T. Y., y Ogunlakin, G. O. (2011). Influence of drying conditions on the effective moisture diffusivity and energy requirements during the drying of pretreated and untreated pumpkin. *Energy Conversion and Management*, 52 (2): 1107-1113.
- Udomkun, P., Argyropoulos, D., Nagle, M., Mahayothee, B., Janjai, S., y Müller, J. (2015). Single layer drying kinetics of papaya amidst vertical and horizontal airflow. *LWT-Food Science and Technology*, 64 (1): 67-73.

- Van Boekel, M. A. (2006). Formation of flavor compounds in the Maillard reaction. *Biotechnology Advances*, 24 (2): 230-233.
- Van Boekel, M. A. (2008). Kinetic modeling of food quality: a critical review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 7 (1): 144-158.
- Vargas-Elias, G. A., Corr  a, P. C., de Souza, N. R., Baptestini, F. M., y Melo, E. (2016). Kinetics of mass loss of arabica coffee during roasting process. *Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering*, 36 (2): 300-308.
- Vega-Gálvez, A., Lemus-Mondaca, R., Bilbao-S  inz, C., y Yagnam, F. (2008). Mass transfer kinetics during convective drying of red pepper var. hungarian (*Capsicum nnuum* L.): mathematical modeling and evaluation of kinetic parameters. *Journal of Food Process Engineering*, 31 (1): 120-137.
- Venter, M. J., Schouten, N., Hink, R., Kuipers, N. J., y Haan, A. B. (2007). Expression of cocoa butter from cocoa nibs. *Separation and Purification Technology*, 55 (2): 256-264.
- Vélez-Ru  z, J. F. y Sosa-Morales. (2003). Evaluation of physical properties of dough of donuts during deep-fat frying at different temperatures. *International Journal of Food Properties*, 6 (2): 341-353.
- Veselá, A., Barros, A. S., Synytsya, A., Delgadillo, I., Cop  kov  , J. y Coimbra, M. A. (2007). Infrared spectroscopy and outer product analysis for quantification of fat, nitrogen and moisture of cocoa powder. *Analytical Chimica Acta*, 601: 77-86
- Vieira, B. C., Meller, d., L. H., Ferreira, C. D., y Rodrigues, A. M. (2015). A modeling study for moisture diffusivities and moisture transfer coefficients in drying of passion fruit peel. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 85, 750-755.
- Wacher, R. M. d. (2011). Microorganismos y chocolate. *Revista Digital Universitaria*, 12 (4): 1-9.

- World Cocoa Foundation. (2014). Cocoa market statistics. En Cocoa market update 2014. <http://www.worldcocoafoundation.org/wp-content/uploads/Cocoa-Market-Update-as-of-4-1-2014.pdf>. Consultado el 12 de agosto de 2016.
- Wood G, A. R., y Lass, R. A. (1985). *Cocoa* (cuarta ed.). Paris, Francia: Blackwell Science.
- Yang, J., Bingol, G., Pan, Z., Brandl, M. T., McHugh, T. H., y Wang, H. (2010). Infrared heating for dry-roasting and pasteurization of almonds. *Journal of Food Engineering*, 101 (3): 273-280.
- Yoshida, H., y Takagi, S. (1997). Microwave roasting and positional distribution of fatty acids of phospholipids in soybean (*Glycine max* L.). *Journal American Oil Chemists Society*, 74 (8): 915-921.
- Zyzelewics, D., Krysiak, W., Nebesny, E., y Budryn, G. (2014). Application of various methods for determination of the color of cocoa beans roasted under variable process parameters. *European Food Research Technology*, 238 (4): 549-563.
- Zzaman, W., y Yang, T. A. (2013). Effect of superheated steam and convection roasting on changes in physical properties of cocoa Bean (*Theobroma cacao*). *Food Sciences Technology Research*, 19 (2): 181-186.

Análisis y modelamiento de transferencia de humedad en el proceso de tostado de cacao (Theobroma cacao L.)

INFORME DE ORIGINALIDAD

4%

ÍNDICE DE SIMILITUD

FUENTES PRIMARIAS

1	www.scielo.org.mx Internet	256 palabras — 2%
2	ri.ujat.mx Internet	52 palabras — < 1%
3	kupdf.net Internet	42 palabras — < 1%
4	repositorio.utc.edu.ec Internet	25 palabras — < 1%
5	dtisartec.senasica.gob.mx:8080 Internet	24 palabras — < 1%
6	es.slideshare.net Internet	23 palabras — < 1%
7	colposdigital.colpos.mx:8080 Internet	22 palabras — < 1%
8	cosaq.cirad.fr Internet	20 palabras — < 1%
9	pcientificas.ujat.mx Internet	19 palabras — < 1%

10	www.dspace.uce.edu.ec Internet	19 palabras — < 1%
11	dicyt.uajms.edu.bo Internet	18 palabras — < 1%
12	dspace.esPOCH.edu.ec Internet	18 palabras — < 1%
13	dspace.unitru.edu.pe Internet	18 palabras — < 1%

EXCLUIR CITAS

ACTIVADO

EXCLUIR FUENTES

DESACTIVADO

EXCLUIR BIBLIOGRAFÍA

ACTIVADO

EXCLUIR COINCIDENCIAS < 18 PALABRAS

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.