



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS AGROPECUARIAS



MAESTRÍA EN CIENCIAS AGROALIMENTARIAS

**MODELIZACIÓN MACROSCÓPICA DE CALOR Y
MASA DURANTE EL TOSTADO DE GRANOS DE
CACAO**

TESIS

**Que para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS AGROALIMENTARIAS**

PRESENTA:

IQ. IGNACIO CONCEPCIÓN BRINDIS

DIRECTOR DE TESIS:

DR. PEDRO GARCÍA ALAMILLA

Villahermosa, Tabasco, Mayo de 2021.



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



DIVISIÓN ACADÉMICA
DE CIENCIAS
AGROPECUARIAS



JEFATURA DE POSGRADO

Villahermosa, Tabasco a 17 de febrero de 2021

Of. No. 044/JP/2021

Asunto: Autorización de impresión
de Tesis

C. IGNACIO CONCEPCION BRINDIS
EGRESADO DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS
AGROALIMENTARIAS
PRESENTE

Por medio de la presente y de acuerdo con su solicitud de autorización de impresión de su trabajo bajo la modalidad de tesis, le informo que sobre la base del Artículo 26 del reglamento de estudios de Posgrado de esta Universidad, y atendiendo a las indicaciones de su Comité Sinodal, esta Dirección a mi cargo, le **autoriza la impresión** de su tesis titulada: **"Modelización macroscópica de calor y masa durante el tostado de granos de cacao"**.

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

ATENTAMENTE

Ph.D. ROBERTO ANTONIO CANTÚ GARZA
DIRECTOR

c.c.p. M.C.E Miguel Hernández Hernández – Jefe de Posgrado-DACA
RACG'MHH'fcco

CARTA DE CEDE DE DERECHOS

El que suscribe, Ignacio Concepción Brindis del programa de estudios de posgrado de la Maestría en Ciencias Agroalimentarias, con número de matrícula 181C18002, adscrito a la División Académica de Ciencias Agropecuarias, manifiesto ser autor intelectual y titular de los Derechos de Autor del presente Trabajo de Tesis denominada "Modelización macroscópica de calor y masa durante el tostado de granos de cacao", y autorizo a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice el presente trabajo con fines Académicos y de Investigación ya sea de forma física o digital para su difusión 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 mencionado y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la Ciudad de Villahermosa, Tabasco; a los seis días del mes de mayo del año 2021.

ATENTAMENTE



Ignacio Concepción Brindis

Nombre y Firma del Sustentante

MATRICULA: 181C18002

CONTENIDO

Lista de Figuras	vi
Lista de Tablas	vii
Nomenclatura	viii
Resumen	x
Abstract	xii
Introducción	1
1. Antecedentes	3
1.1 <i>Sistemas de Tostado</i>	4
1.2 <i>Desarrollo de olor, sabor, color y deshidratación de los granos de cacao</i>	8
1.3 <i>Caramelización de azúcar</i>	9
1.4 <i>Eliminación de microorganismos</i>	10
1.5 <i>Reducción de acidez</i>	12
1.6 <i>Reducción y transformación de compuestos fenólicos</i>	13
1.7 <i>Reducción y transformación de compuestos volátiles</i>	16
1.8 <i>Degradación de proteínas</i>	17
1.9 <i>Reacciones de Maillard</i>	18
1.10 <i>Modelos de tostado</i>	20
1.10.1 <i>Sistemas macroscópicos acoplados de masa y energía térmica</i>	21
1.10.2 <i>Sistemas microscópicos</i>	22
1.11 <i>Modelos macroscópicos</i>	24
2. Planteamiento del problema, justificación y objetivos	38
2.1 <i>Planteamiento del problema y justificación</i>	38
2.2 <i>Objetivos</i>	39
2.2.1 <i>Objetivo General</i>	39
2.2.2 <i>Objetivos Particulares</i>	39
3. Materiales y Métodos	40
3.1 <i>Ubicación del área de investigación y materia prima</i>	40

3.2 Sistema de tostado de tambor rotatorio de granos de cacao	40
3.3 Medición en tiempo real de temperatura durante el tostado de cacao	42
3.4 Estimación de las propiedades de transporte	43
3.5 Simulación	45
3.6 Modelado de superficie de respuesta	46
4. Resultados y discusión	47
4.1 Resultados experimentales de humedad y temperatura	47
4.2 Modelo propuesto y análisis	50
4.3 Resultados de simulación	52
4.3.1 Análisis de simulación para temperatura y flujo másico	58
4.3.2 Análisis por metodología de superficie de respuesta	61
5. Conclusiones	66
Referencias Bibliográficas	67

Lista de Figuras

Figura 1. Mecanismos de reacción para reacciones de Maillard	19
Figura 2. a) Tostador de tambor rotatorio. b) Válvula de paso de gas. c) Variador de frecuencia de rotación de cámara de tostado. d) Registro de temperatura y botones de encendido y apagado. e) Quemadores lineales de gas. f) Cámara de tostado. g) Motor eléctrico	41
Figura 3. a) Alimentación de granos de cacao a cámara de tostado. b) Registro de temperaturas durante tostado. c) Datalogger. d) Termopar tipo “J”	43
Figura 4. Cinética experimental de humedad del grano de cacao a diferentes condiciones de temperatura	47
Figura 5. Temperatura del grano de cacao durante las condiciones de temperatura impuestas en el tostador.....	48
Figura 6. Comportamiento de la temperatura en el tostador de granos de cacao. a) Temperatura en el seno del lecho del cacao al interior del tostador. b) Tiempo en el que termina el enfriamiento de la cámara de tostado por el choque térmico e inicia el incremento	50
Figura 7. Humedad del grano de cacao experimental y simulado durante el tostado a diferentes condiciones de temperatura constante	53
Figura 8. Temperatura del grano de cacao experimental y simulado durante el tostado a diferentes condiciones de temperatura constante	54
Figura 9. Temperatura del aire en el seno del tostador a diferentes condiciones de temperatura impuestas.....	56
Figura 10. Humedad del aire ($X\gamma$) simulado bajo diferentes condiciones de temperatura impuestas	58
Figura 11. Simulación de humedad y temperatura bajo diferentes condiciones de simulación de temperatura del aire ($T\gamma$) y flujo másico ($G\gamma$) durante el tostado de cacao	60
Figura 12. Superficie de respuesta de humedad del grano como función de los tres factores simulados a través de un diseño factorial central rotatable	65

Lista de Tablas

Tabla 1. Condiciones iniciales de simulación de tostado de granos de cacao para las condiciones experimentales de humedad.....	45
Tabla 2. Condiciones iniciales de simulación para los granos de cacao y comparar los datos de cinética de temperatura.....	46
Tabla 3. Condiciones de un diseño experimental considerando tres factores de estudios bajo un esquema con puntos centrales y axiales.....	46
Tabla 4. Condiciones de simulación impuestas para condiciones en la fase continua durante el tostado de cacao.....	59
Tabla 5. Condiciones de simulación impuestas para condiciones en la fase continua durante el tostado de cacao.....	59
Tabla 6. Matriz de tratamientos de acuerdo con un diseño factorial 2^3 + puntos centrales y axiales.....	61
Tabla 7. Análisis de varianza (ANOVA) del diseño central compuesto propuesto para el tostado de cacao en forma simplificada.....	62
Tabla 8. Análisis de varianza por variable considerada en el diseño de estudio.....	63

Agradecimientos

En primer lugar, a Dios por darme la vida, la inteligencia, la sabiduría y la oportunidad de concluir una etapa de mi vida profesional.

A mi asesor el Dr. Pedro García Alamilla por toda la disposición para llevar a su fin este trabajo en conjunto, por el tiempo aportado para resolver todas las dudas y por la paciencia y comprensión para conmigo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, México) por la beca académica otorgada a un servidor Ignacio Concepción Brindis con número 264195.

Al financiamiento por parte del Consejo Regulador del Cacao a través del Fomix-Conacyt del proyecto: Impulso de la Competitividad del Ecosistema Cacao-Chocolate del Estado de Tabasco mediante el Fortalecimiento de sus Capacidades Científicas, Tecnológicas y de Innovación” con clave TAB-2018-01-01-84312.

Al Laboratorio de Ingeniería de Procesos de la DACA en la UJAT.

A mi esposa por su ayuda incondicional, su paciencia y comprensión, su apoyo moral y ejemplo profesional que me guiaron para culminar este éxito que compartimos como equipo en la vida.

A mis padres y hermano que siempre han sido un soporte en mi vida entera y me alientan a seguir adelante.

Y una dedicatoria especial a mi hijo quien llegó a mi vida en el inicio de este proyecto y quien fue una motivación para lograr esta meta.

Nomenclatura

Nomenclatura	
<i>a</i>	Superficie específica, m ² m ⁻³
<i>A</i>	Superficie de contacto externo, m ²
<i>C_p</i>	Calor específico, Jkg ⁻¹ K ⁻¹
<i>G</i>	Flujo másico, kg materia seca h ⁻¹
<i>h</i>	Coefficiente de transferencia de calor, Wm ⁻² K ⁻¹
<i>H</i>	Entalpía, Jkg ⁻¹
<i>kc</i>	Coefficiente de transferencia de masa, m s ⁻¹
<i>N</i>	Flux de transferencia
<i>T</i>	Temperatura, °C
<i>t</i>	Tiempo, minutos
<i>V</i>	Volumen, m ³
<i>X</i>	Contenido de agua, kg agua (kg materia seca) ⁻¹
<i>q</i>	Flujo de calor
<i>P</i>	Presión
<i>z</i>	Espesor de lecho de partículas
<i>Re</i>	Número de Reynolds (Adimensional)
<i>Sc</i>	Número de Schmidt
<i>D_p</i>	Diámetro de partícula
Símbolos Griegos	
<i>ε</i>	Fracción volumen de la fase continua (aire)
<i>ρ</i>	Densidad, kgm ⁻³
<i>λ</i>	Calor latente de vaporización
Subíndices	
<i>e</i>	equilibrio
<i>i</i>	En la interfase de producto aire
<i>j</i>	Al final del paso ideal
<i>out</i>	Al exterior del tostador
<i>w</i>	Referido al agua
<i>w_v</i>	Referido al vapor de agua
Subíndices Griegos	
<i>β</i>	Referido a la fase dispersa (grano cacao)
<i>γ</i>	Referido a la fase continua (aire)

Resumen

El tostado de granos de cacao es un proceso térmico donde los precursores de aroma y sabor generados durante la fermentación y el secado se desarrollan otorgando las características sensoriales al chocolate. En el tostado de cacao, la selección de la temperatura del tostador y la duración de proceso son dos variables críticas. Las características de transferencia de energía en el tostador y de las propiedades termo físicas de los granos son fundamentales en los aspectos relacionados con la calidad del producto final. La transferencia de energía durante el tostado usualmente se lleva a cabo por convección entre un fluido precalentado que usualmente es aire y los granos de cacao. Por lo que el proceso, involucra una fase continua y una fase dispersa en contacto a través del área interfacial. El mecanismo de transporte involucra la transferencia simultánea de masa y calor, por lo que la modelización fenomenológica ayuda a comprender la dinámica de temperatura y humedad entre un sólido y un fluido. Durante el tostado de cacao, el principal compuesto volátil a reducir es el contenido de agua establecido como función de la humedad, aunque se eliminan otros compuestos volátiles, estos se encuentran en mucho menor concentración y los que se forman dando lugar al aroma dependen de la reducción de la humedad y de alcanzar una temperatura determinada. El proceso de transferencia de calor al grano origina que se lleven a cabo dos etapas, una endotérmica y otra exotérmica, las cuales constituyen aspectos correlacionados con la calidad del producto final en cuanto a tiempos de residencia en el sistema de tostado. Por lo tanto, el objetivo de esta investigación es desarrollar, simular y validar un modelo macroscópico de transferencia de humedad y temperatura durante el tostado. El desarrollo experimental se efectuó en un horno tostador cilíndrico rotatorio, donde se realizó el registro dinámico de temperatura en un intervalo de 100°C a 200°C y la cinética de humedad de los granos en ese mismo intervalo fue determinada por el método gravimétrico. Para el modelo se estableció

un modelo macroscópico formado por cuatro ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas, dos expresiones para humedad y dos para la temperatura en la fase continua y dispersa. La solución se realizó a través de un método numérico empleando Runge Kutta de cuarto orden en Absoft Tools Pro Fortran 16.0.0. En la solución del modelo se utilizaron propiedades termofísicas variables como coeficientes convectivos de transferencia de masa y calor, capacidad calorífica, conductividad térmica y difusividad. El cálculo de los coeficientes convectivos se elaboró usando la relación de números adimensionales como Re , Sc , Sh , Pr y Nu . La validación se realizó mediante la comparación con datos experimentales y simulados, evaluando los valores de coeficiente de correlación y suma de cuadrados del error. El registro de la temperatura evidenció las fases de transición endotérmica y exotérmica, consecuencia de que los granos de cacao al introducirse al tostador representan una perturbación del tipo impulso (Pulso de Dirac) y el alcanzar la condición inicial de temperatura representa un tiempo determinado, que permite caracterizar este comportamiento. El modelo propuesto de transferencia reprodujo las cinéticas de humedad y temperatura con desviaciones de carácter experimental. La temperatura del aire, flujo másico y tiempo presentaron un efecto lineal sobre la humedad del grano durante el tostado de cacao. El conocimiento generado en esta investigación será apoyo para el desarrollo, control y diseño de equipos de tostado de granos de cacao.

Abstract

The roasting of cocoa beans is a thermal process where the aroma and flavor precursors generated during fermentation and drying are developed, giving sensory characteristics to chocolate. In cocoa roasting, the selection of the roaster temperature and the duration of the process are two critical variables. The characteristics of energy transfer in the roaster and of the thermo-physical properties of the beans are fundamental in aspects related to the quality of the final product. The transfer of energy during roasting is usually carried out by convection between a preheated fluid that is usually air and the cocoa beans. So the process involves a continuous phase and a dispersed phase in contact through the interfacial area. The transport mechanism involves the simultaneous transfer of mass and heat, so phenomenological modeling helps to understand the temperature and humidity dynamics between a solid and a fluid. During the roasting of cocoa, the main volatile compound to be reduced is the water content established as a function of humidity, although other volatile compounds are eliminated, these are in a much lower concentration and those that form giving rise to the aroma depend on the reducing humidity and reaching a certain temperature. The process of heat transfer to the gran causes two stages to be carried out, one endothermic and the other exothermic, which are aspects correlated with the quality of the final product in terms of residence times in the roasting system. Therefore, the objective of this research is to develop, simulate and validate a macroscopic model of humidity and temperature transfer during roasting. The experimental development was carried out in a rotary cylindrical roaster oven, where the dynamic recording of temperature was carried out in a range of 100°C to 200°C and the kinetics of grain moisture in that same range was determined by the gravimetric method. For the model, a macroscopic model was established consisting of four coupled ordinary differential equations, two expressions for humidity and two for temperature in

the continuous and dispersed phase. The solution was done through a numerical method using fourth order Runge Kutta in Absoft Tools Pro Fortran 16.0.0. Variable thermophysical properties such as convective mass and heat transfer coefficients, heat capacity, thermal conductivity and diffusivity were used in the solution of the model. The calculation of the convective coefficients was made using the relation of dimensionless numbers such as Re, Sc, Sh, Pr and Nu. Validation was performed by comparing experimental and simulated data, evaluating the values of the correlation coefficient and the sum of squares of the error. The temperature record showed the endothermic and exothermic transition phases, consequence of the cocoa beans when entering the roaster representing a disturbance of the impulse type (Dirac Pulse) and reaching the initial temperature condition represents a certain time, which allows characterizing this behavior. The proposed transfer model reproduced the kinetics of humidity and temperature with experimental deviations. The air temperature, mass flow and time showed a linear effect on the humidity of the bean during the cocoa roasting. The knowledge generated in this research will be support for the development, control and design of roasting equipment.

Introducción

El cacao es un cultivo de importancia mundial, estimado por los granos de sus frutos, que son la materia prima en la manufactura del chocolate y sus derivados. Con la finalidad de resaltar las características sensoriales de los granos, estos son precondicionados a través de un proceso poscosecha que involucra principalmente la fermentación y el secado. Posteriormente al proceso poscosecha, los granos son tostados para resaltar los atributos particulares deseados por los chocolateros. Esta etapa ha sido estudiada intensivamente a través del análisis químico bajo diferentes esquemas, sistemas y condiciones de tostado, sin embargo, el estudio no ha sido abordado a través de una representación matemática de la física del problema para su posterior uso en el diseño de equipos o en la estimación de parámetros del sistema. En particular, en el modelamiento del proceso de tostado la transferencia de energía en forma de calor y la masa ayudan a comprender la dinámica de la temperatura y humedad entre un sólido poroso y un fluido. Estos fenómenos simultáneos ocasionados por gradientes de temperatura y humedad entre los sólidos alimentarios, el aire (fase continua) y su interfase son problemas recurrentes en el secado y/o deshidratación de los alimentos. En el proceso de tostado de granos o semillas, el desarrollo de modelos matemáticos que describan los mecanismos de transporte ha sido menor, aunque en la última década se han realizado avances para incrementar los modelos. Por lo que, se carece de información en el área de desarrollo de ecuaciones que describan adecuadamente los mecanismos de transferencia de humedad y temperatura entre una fase dispersa constituida por granos de cacao durante el proceso de tostado en términos de ecuaciones diferenciales y condiciones iniciales, lo cual es complejo y representa un avance al conocimiento.

Por lo anterior, el objetivo de esta investigación es proponer, simular y validar un modelo de transferencia de humedad y energía térmica durante el tostado de cacao, estableciendo las

ecuaciones de transporte y las condiciones de frontera apropiadas. El conocimiento podrá ser utilizado para el desarrollo, control y diseño de nuevos equipos de tostado y la optimización del proceso. Así, en la sección uno se establecen los antecedentes sobre tostado y estado del arte en la modelación de procesos de tostado que permite enlazar los avances en este tema en diversos sistemas alimentarios con la propuesta. En el apartado dos se definen la justificación y planteamiento del problema, para dar lugar en consecuencia a los objetivos del trabajo de investigación. En la sección tres se describen los materiales y métodos empleados para la determinación promedio de humedad y registro de la temperatura durante el tostado de cacao bajo diferentes condiciones aplicadas en un sistema de tambor rotatorio, así como el uso del software para llevar a cabo las simulaciones y el método numérico empleado. En el apartado cuatro se establecieron los resultados experimentales y de la propuesta del modelo con los resultados de simulación en función de la propuesta de un sistema de cuatro ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas, así como las ecuaciones algebraicas propuestas para las propiedades termofísicas. También se establecen las aplicaciones del modelo matemático para evaluar los efectos de variables de estudio a través de la metodología de superficie de respuesta encontrándose la linealidad de las variables de estudio con respecto a la humedad del grano durante el tostado de cacao.

1. Antecedentes

El proceso poscosecha de los granos de cacao inicia con la recolección y apertura de la mazorca, para continuar con el proceso de fermentación y el secado, posteriormente se seleccionan y almacenan. Los granos secos de cacao son la materia prima para los procesos futuros de obtención de chocolate, manteca, polvo de cocoa y otros derivados (Beg *et al.*, 2017; Gutiérrez, 2017; García-Alamilla *et al.*, 2007). Los precursores de sabor y aroma se desarrollan durante la fermentación; y durante el tostado se transforman para revelar las propiedades sensoriales del producto (Rocha *et al.*, 2017; Kongor *et al.*, 2016). El tostado del grano ocasiona la reducción de la humedad a un contenido menor al 2 %, eliminación de compuestos volátiles, desarrollo del sabor, aroma y color, además la separación de la cascarilla del cotiledón (Gutiérrez, 2017). La selección de la temperatura a la que se lleva el tostado es una variable de control porque de ella depende el grado de los cambios químicos que ocurran en el grano (Rocha *et al.*, 2017).

Las investigaciones en tostado de cacao se han enfocado a cinéticas de humedad durante el tostado (Baghdadi y Hii, 2017; Hii *et al.*, 2017), con cálculos en propiedades de transporte como difusividad térmica, difusividad de humedad, energía de activación y análisis de los datos experimentales a través de modelos semi-empíricos. En el tostado se ha llevado a cabo caracterización química y física (Pedro García-Alamilla *et al.*, 2017; Lares *et al.*, 2012; Owusu *et al.*, 2012): composición proximal, perfil de ácidos grasos, compuestos aromáticos, actividad de agua, pH, acidez total, color, contenido de fenoles, capacidad radical, y se han detectado más de 600 compuestos volátiles asociados a propiedades sensoriales (Huang y Barringer, 2011; Ramli *et al.*, 2005; Van der Wal *et al.*, 1971); y en estas investigaciones se utilizaron herramientas estadísticas para evaluar los resultados de los tratamientos y herramientas de optimización con metodología de superficie de respuesta.

Los estudios en relación a evaluación valoran los efectos de temperatura y tiempo de tostado sobre la percepción del producto final (Stanley *et al.*, 2018; Rocha *et al.*, 2017; Ramli *et al.*, 2006). En específico, la evaluación de un parámetro de control como un indicador de fin de proceso, ha sido el uso del color de los granos durante el tostado, reportado por Krysiak (2006), Krysiak (2011), y por Sacchetti *et al.*, 2016.

En tecnologías alternas a las clásicas se ha reportado el uso de vapor sobrecalentado (Zzaman y Yang, 2013; Zzaman *et al.*, 2017) y microondas (Krysiak, 2011), evaluando respuestas de calidad en aspectos fisicoquímicos.

Las aportaciones de las investigaciones involucran las variables independientes como tiempo y temperatura e independiente del tipo de métodos de tostado, se basan en diseños experimentales, modelos cinéticos empíricos y semi-empíricos, sin embargo, no hay aportación de modelos matemáticos fundamentales a nivel macro y microscópico, que permitan desarrollar equipamiento con bases ingenieriles, además de establecer las bases de instrumentación y control.

1.1 Sistemas de Tostado

Los fabricantes de tostadores han diseñado distintas arquitecturas de equipos, los cuáles se pueden agrupar en dos grupos principales: los tostadores de flujo continuo, que se usan para la producción en gran cantidad, y los tostadores por lotes, los cuales son los más utilizados por su flexibilidad para el uso en distintos productos (Bottazzi *et al.*, 2012).

Schwartzberg, en 2002, realizó una revisión de sistemas de tostado para granos de café, los cuales también son utilizados para tostado de granos de cacao, y coloca equipos por lotes como los más utilizados y se refiere a: sistemas de tostado de tambor rotatorio con las paredes del tambor

perforadas y sin perforar, sistemas de tostado de tazón giratorio, tostadores de rueda y cuchara, y tostadores de cama giratoria, y varían de acuerdo a su arquitectura en los tiempos necesarios para el tostado, de igual manera coloca un sistema de tostado de flujo continuo tipo lecho salpicado.

Los equipos de tostado también se pueden diferenciar por el tipo de operación, y en las investigaciones de tostado se han utilizado distintos equipos como se describe a continuación de acuerdo a los investigadores.

Lik Hii *et al.*, en 2016, realizaron una cinética de tostado de granos de cacao en forma de nibs, utilizando aire caliente mediante un horno convectivo durante 40 min a 120, 130 y 140 °C a un flujo medio de corriente de aire. El tostado en horno convectivo es un proceso térmico producido por el aire caliente que circula en el horno, el principal mecanismo de transferencia de calor es la convección por el aire caliente (Rabeler y Feyissa, 2018). También hay una transferencia de conducción por la charola o bandeja donde se coloca el alimento la cual se calienta por el aire y transfiere calor por conducción al alimento (a los granos de cacao que tocan la superficie de la charola) (Rabeler y Feyissa, 2018). Las paredes de los hornos generalmente están fabricadas de acero inoxidable y bien aisladas, así que la transferencia de calor por radiación es muy pequeña comparada con la convección por lo que se puede asumir como despreciable (Rabeler y Feyissa, 2018).

Krysiak, en 2011, realizó un trabajo de tostado de granos de cacao mediante horno de microondas como una tecnología alterna a los hornos convectivos y sus desventajas de tiempos de proceso, el uso de horno de microondas en los alimentos significa tiempos de proceso más cortos y generar condiciones de calentamiento más uniforme obteniendo una distribución de temperatura más uniforme en el alimento. La energía de microondas es un tipo de radiación electromagnética,

en una frecuencia de 3 MHz a 30,000 GHz y los dos principales mecanismos que gobiernan el calentamiento por microondas es la rotación de dipolos y la polarización iónica (Bouraoui *et al.*, 1993). El calentamiento por microondas es causado por la capacidad de los materiales (en este caso alimenticios) para absorber energía de microondas y convertirla en calor, la presencia de agua en los alimentos provoca un calentamiento dieléctrico debido a la naturaleza dipolar de las moléculas de agua, cuando un campo eléctrico oscilante incide en las moléculas de agua, el dipolo permanentemente polarizado de las moléculas tratan de realinearse en la dirección del campo eléctrico y debido a la alta frecuencia del campo eléctrico, esta realineación se produce millones de veces por segundo y causa fricción interna en las moléculas lo que resulta en el calentamiento volumétrico del material (Chandrasekaran *et al.*, 2013). El calentamiento por microondas también puede ocurrir debido a la migración oscilatoria de iones en el alimento que genera calor en presencia de un campo eléctrico oscilante de alta frecuencia (Datta y Davidson, 2000). Hay muchos factores que afectan el calentamiento por microondas y su distribución de calor, sin embargo, los más importantes son las propiedades dieléctricas y la profundidad de penetración del campo (Chandrasekaran *et al.*, 2013). Dentro de las tecnologías de ondas electromagnéticas, el calentamiento por Infrarrojo también es utilizado para tostado, la longitud de onda del infrarrojo va de 0.78 a 1000 μm , y el calor generado por el infrarrojo es absorbido por los alimentos debido al efecto de cambios en los estados vibracionales de las moléculas de los alimentos, aportando ventajas similares a las microondas en tiempo de tostado, uniformidad en la distribución de la temperatura y tamaño de los hornos (Krishnamurthy *et al.*, 2008).

Zzaman y Yang, en 2013 así como, Zzaman *et al.*, en 2017, realizaron trabajos de tostado de granos de cacao utilizando vapor de agua sobrecalentado, como alternativa al tostado tradicional convectivo. El vapor sobrecalentado es obtenido por la adición de calor al vapor para alcanzar

temperaturas por encima del punto de saturación a una presión dada. El vapor sobrecalentado tiene propiedades de transferencia de calor superiores a la del aire caliente a la misma temperatura, hay una menor resistencia a la transferencia de masa y mejor movilidad de la humedad del producto por lo que lo hace un proceso más eficiente, además que el vapor se puede aprovechar para otro proceso como fuente de calor o para la generación de energía eléctrica o mecánica (Anto *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2016).

Zyzelewicz *et al.*, en 2016, realizaron estudios de tostado de granos de cacao y de nibs en un tostador tipo túnel, al cual se podía controlar la temperatura, flujo de aire y humedad relativa. Los tostadores tipo túnel son de proceso continuo, su mecanismo de transferencia principal es por convección del aire caliente (convección forzada), el aire puede ser regulado en flujo y también en la dirección en que interactúa con el alimento (flujo paralelo, contracorriente y cruzado), y de igual manera, se pueden establecer procesos multietapas con cadenas de tostadores tipo túnel a distintas condiciones (Mabrouk *et al.*, 2006; Holdsworth, 1971).

Djikeng *et al.*, en 2018, realizaron una comparación entre el tostado en horno convectivo convencional y el tostado tradicional en una cacerola para tostado, esta técnica es muy antigua porque se remonta al uso de los primeros utensilios de cocina por el hombre (Harry y Frink, 2009), y el principal mecanismo de transferencia de calor es la conducción (Hannani *et al.*, 2006).

El sistema de tostado más utilizado es el tostador rotatorio por lotes, del cual puede encontrarse tipo cilíndrico (García-Alamilla *et al.*, 2017) y tipo esférico (Rocha *et al.*, 2017). Este tostador es tipo convectivo calentado por aire caliente el cual pasa a través del cilindro o esfera, contiene álabes internos para mejorar el mezclado de los granos y se puede controlar la velocidad de rotación del cilindro, el principal mecanismo de transferencia es la convección, ya que, el efecto

debido a la conducción entre la pared del cilindro o tambor y los granos es despreciable porque el tiempo de contacto es corto derivado de la rotación del cilindro, de igual manera la radiación se considera despreciable (Bottazzi *et al.*, 2012).

1.2 Desarrollo de olor, sabor, color y deshidratación de los granos de cacao

Las características originales de las semillas de cacao como el color, sabor y olor están determinadas por la variedad de la semilla, la localización geográfica y las prácticas cultivares, las cuales están presentes previo a los procesos poscosecha que las transformarán para obtener el producto final (Di Mattia *et al.*, 2017; Gutiérrez, 2017; Aprotosoie *et al.*, 2015).

Dentro de los procesos de obtención del chocolate y derivados, la fermentación es la etapa donde las características originales de la semilla generan los precursores de olor, sabor y color (Diem *et al.*, 2015; Frauendorfer y Schieberle, 2008), sin embargo, el tostado es la principal operación unitaria, ya que juega un rol crítico en el desarrollo del olor, sabor y color final del chocolate y sus derivados, la selección del tiempo y la temperatura del tostado serán función del grado en que las reacciones fisicoquímicas se lleven a cabo dentro de los granos de cacao (Ching Lik Hii *et al.*, 2017; Zzaman y Yang, 2013; Frauendorfer y Schieberle, 2008; Krysiak y Motyl-Patelska, 2006).

La humedad de los granos de cacao al corte de las mazorcas varía de 50 a 60 % dependiendo de la etapa de maduración (Cubillos-Bojacá *et al.*, 2019). Al finalizar la fermentación la humedad de los granos es de aproximadamente 40 %, la cual se reduce durante el secado, hasta alcanzar un valor de alrededor de 7 % (Gutiérrez, 2017), que es la condición adecuada para almacenar los granos y evitar crecimiento de microorganismos. Una humedad por debajo del 7 % baja la calidad

del grano al hacerlo quebradizo y tiene repercusiones económicas en el peso del producto (Barrientos *et al.*, 2019).

Al igual que en el secado, la operación de tostado involucra fenómenos simultáneos de transferencia de masa y calor (Baghdadi y Hii, 2017). La temperatura del tostado evapora la humedad aún presente dentro del grano después del secado, creando una presión de vapor superior a la del aire, por lo que la partícula de cacao transfiere la humedad al medio (Villa-Corrales *et al.*, 2010). El tostado asegura que la actividad de agua disminuya a niveles adecuados para la formación de los compuestos deseables, alcanzando contenidos de humedad de entre 1 % y 2 % (Baghdadi y Hii, 2017). La humedad final y la tasa de evaporación en el grano estará en función de las condiciones de operatividad del equipo de tostado, temperatura y tiempo.

El tostado también tiene el efecto de ayudar a la separación de la cascarilla del grano y facilitar la obtención del nib, el tratamiento térmico genera vapor de agua dentro del grano que se libera al exterior permitiendo la separación de la cascarilla y el grano (Aprotosoai *et al.*, 2015; Zzaman y Yang, 2013; Villa-Corrales *et al.*, 2010; Krysiak y Motyl-Patelska, 2006).

1.3 Caramelización de azúcar

La caramelización es un conjunto de reacciones que ocurre cuando los carbohidratos (azúcares) son expuestos a altas temperaturas (Quintas *et al.*, 2007), y se presentan durante el encafecimiento no enzimático de los alimentos (Ranger *et al.*, 2017). Estas reacciones pueden ser afectadas por el pH, las impurezas presentes (sales), y la concentración de azúcares como sacarosa, maltosa, fructosa, galactosa, lactosa y glucosa (Quintas *et al.*, 2007). La caramelización implica reacciones de degradación e isomerización de azúcares (Göncüoğlu *et al.*, 2017), simultáneamente ocurren las reacciones de Maillard, las cuales no deben ser asociadas con la caramelización, ya

que, no involucra compuestos nitrogenados (proteínas) (Kocadağlı y Gökmen, 2016). La isomerización en monosacáridos inicia con la reacción de enolización, la cual es denominada como reacción de transformación Lobry de Bruyn-Alberda Van Ekenstein, para después dar paso a reacciones de degradación de azúcares (Göncüoğlu Taş y Gökmen, 2017).

Como productos de las reacciones de caramelización se obtienen ácidos orgánicos, aldehídos, cetonas, que aportan propiedades sensoriales al alimento, sin embargo, también es posible que se formen ciertos compuestos mutagénicos, citotóxicos o carcinógenos (Göncüoğlu Taş y Gökmen, 2016).

En el tostado de los granos de cacao, las temperaturas utilizadas superiores a 100 °C generan las condiciones para que se lleven a cabo las reacciones de caramelización (Krysiak *et al.*, 2013), en la literatura existen estudios acerca de las reacciones de Maillard (Göncüoğlu Taş y Gökmen, 2016) y encafecimiento no enzimático (Ranger *et al.*, 2017); sin embargo, en la revisión de literatura no se encontró investigaciones especializadas en seguir las reacciones de caramelización en los granos de cacao durante el tostado.

1.4 Eliminación de microorganismos

Los alimentos que se consumen fermentados, son el centro de consorcios de microorganismos que están presentes como microbiota natural autóctona en sustratos vegetales, animales, utensilios y medio ambiente de la región, como es el caso de los granos de cacao (Tamang *et al.*, 2016). Los microorganismos transforman la composición química de la materia fermentada, enriqueciéndola con valores nutritivos, y desarrollándole propiedades organolépticas que son cultural y socialmente aceptados por los consumidores (Ouattara *et al.*, 2017; Tamang *et al.*, 2016).

Inicialmente los granos se encuentran aislados en el interior de las mazorcas, no obstante, cuando estas son cosechadas y abiertas a mano, los granos son expuestos al medio apilados o en cajas, permitiendo la inoculación con un consorcio de microorganismos provenientes de las manos, herramientas, la superficie de las mazorcas, hojas de plantas, canastos, insectos y residuos de materia de fermentaciones anteriores (Copetti *et al.*, 2014).

La microbiota involucrada en las fermentaciones de los granos de cacao o también llamada cocobiota, la constituyen principalmente levaduras, bacterias ácido lácticas (ALB) y bacterias ácido acéticas (AAB), sin embargo, también aparecen hongos y bacterias de las especies *Bacillus* (Figuroa-Hernández *et al.*, 2019; Aprotosoai *et al.*, 2015). En la bibliografía existen reportes de que las especies mayormente involucradas en la fermentación son *Hanseniaspora guillermondii*, *Pichia kudriavzevii*, la levadura *Kluyveromyces marxianus*, *Lactobacillus plantarum*, bacteria ácido láctica *L. fermentum*, las bacterias ácido acéticas *Acetobacter pasteurianus* y *Gluconobacter frateurii* (Figuroa-Hernández *et al.*, 2019; Aprotosoai *et al.*, 2015; Tamang *et al.*, 2016). La búsqueda de un control y dirección de la fermentación para obtener atributos específicos de calidad del chocolate ha generado estudios sobre cultivos iniciadores para llevar a cabo este proceso poscosecha (Figuroa-Hernández *et al.*, 2019; Ozturk y Young, 2017; Galvão *et al.*, 2016).

De acuerdo con la Comisión Internacional Sobre Especificaciones Microbiológicas para Alimentos, 2011 (ICMSF, por sus siglas en inglés), el tostado de los granos de cacao es el principal paso necesario para reducir los microorganismos, considerados en este proceso como contaminación microbiana (Oliveira *et al.*, 2013). Las temperaturas superiores a 105 °C y tiempos por encima de 15 minutos son las condiciones más usuales para la reducción de los microorganismos. Pese al tostado, existen investigaciones que mencionan la presencia de algunos microorganismos como *Bacillus subtilis*, *B. coagulans*, *B. licheniformis*, *B. megaterium* (ICMSF,

2011), *B. stearothermophilus* y *B. cereus* (Paula *et al.*, 2019), e incluso *Salmonella*, de la cual se ha observado una alta resistencia al calor durante el tostado en temperaturas de 110 °C y tiempos de 4.8-8.9 minutos y temperatura de 140 °C y un tiempo de 2.5 min (Oliveira *et al.*, 2013). Por lo que la selección de temperatura y tiempo de tostado es crucial para el aseguramiento de la reducción microbiana.

1.5 Reducción de acidez

La determinación de la acidez es un parámetro fisicoquímico para caracterizar y evaluar la calidad de los alimentos, y es referida como acidez titulable (TA, por sus siglas en inglés). La acidez titulable es la manera de medir la concentración total de ácidos contenidos en los alimentos, estos ácidos son usualmente de tipo orgánicos y los más comunes son el cítrico, málico, láctico, tartárico y acético (Huang *et al.*, 2014; Sadler y Murphy, 2010).

Los ácidos orgánicos están presentes de forma natural en los alimentos, aunque también pueden ser formados en fermentaciones de alimentos (Sadler y Murphy, 2010), como en el caso de los granos de cacao. Durante la fermentación de los granos de cacao, los microorganismos se encargan de transformar los azúcares presentes en el mucílago de los granos en alcohol y ácidos volátiles (Afoakwa *et al.*, 2011). La acidez de los granos está compuesta por ácidos acético, propiónico, butírico, isobutírico e isovalérico, de los cuales el ácido acético comprende el 90 % de la composición de ácidos (García-Alamilla *et al.*, 2017; García-Alamilla *et al.*, 2007). Estos ácidos tienen pesos moleculares menores a 105 g/mol y puntos de ebullición (con excepción del ácido acético) superiores a 140 °C, el punto de ebullición del ácido acético es de 118 °C, por lo que, a las condiciones de temperatura y tiempo de tostado se logra evaporar una fracción del ácido acético.

Estudios de tostado de cacao y su efecto sobre la acidez de los granos han obtenido valores de 6.24 ml de NaOH (0.1N)/g antes de ser tostados, a 1.81-3.25 ml de NaOH (0.1N)/g en los granos ya tostados, y esta reducción se atribuye principalmente a la evaporación del ácido acético (García-Alamilla *et al.*, 2017). Krysiak, (2011) encontró que los valores de acidez se reducen hasta un 50 % dependiendo de las condiciones de tostado impuestas.

1.6 Reducción y transformación de compuestos fenólicos

Los compuestos fenólicos están presentes de forma natural en frutas, vegetales, semillas, flores, bebidas y en los alimentos procesados. Estos compuestos constituyen uno de los más numerosos y ampliamente distribuidos grupos de sustancias del reino de las plantas, con más de 8000 estructuras fenólicas conocidas (Wollgast y Anklam, 2000), y poseen uno o más anillos aromáticos con uno o más grupos hidróxilo (Dai y Mumper, 2010). Debido a sus efectos benéficos sobre la salud humana se han estudiado ampliamente en las últimas décadas (Martín y Ramos, 2017; Gleichenhagen y Schieber, 2016).

Los compuestos fenólicos o también conocidos como polifenoles, pueden ser clasificados al menos en 10 grupos diferentes dependiendo de su estructura básica, los cuáles son; Fenoles simples, Benzoquinonas, Ácidos fenólicos, Acetofenonas, Ácidos Fenilacéticos, Ácidos Hidroxicinámicos, Fenilpropenos, Cumarinos e Isocumarinos, Cromones, Naftoquinonas, Xantonas, Estilbenos, Antraquinonas, Flavonoides, Lignananas y noelignananas, y ligninas (Wollgast y Anklam, 2000).

Los granos de cacao contienen una proporción abundante de compuestos fenólicos comparados con otras semillas o frutos. Los granos no fermentados contienen del 12 al 18 % en

peso seco de fenoles totales, esta cantidad la conforman 3 grupos principales de compuestos fenólicos, la catequina o flavan-3-ols con 37 %, antocianinas con un 4 % y proantocianidinas con un 58 % (Hu, Kim, y Baik, 2016; Nazaruddin *et al.*, 2006; Jinap *et al.*, 2005), aunque también se han encontrado pequeñas cantidades de otros compuestos fenólicos como, quercitina, isoquercitrina, hiperosido, quercitina 3-O-arabinosa, apigenina, luteolina y naringenina (Martín y Ramos, 2017). Sin embargo, estas cantidades de compuestos fenólicos varían en los granos de acuerdo al origen y prácticas cultivares de donde provienen (Martín y Ramos, 2017; Oracz *et al.*, 2015; Hii *et al.*, 2009), por ejemplo, en los granos de cacao criollo se ha reportado que poseen solo dos terceras partes del contenido total de fenoles que los granos de cacao forastero, lo cual se debe principalmente a la ausencia de antocianidinas (Quiroz-Reyes y Fogliano, 2018). Adicionalmente otros tipos de compuestos como los alcaloides, y de estos, principalmente metilxantinas como teobromina (3.7 % peso seco), cafeína (0.2 % peso seco) y teofilina enriquecen la composición de los granos de cacao y contribuyen a su sabor (Hu *et al.*, 2016).

Durante el proceso poscosecha de los granos de cacao, los compuestos fenólicos varían considerablemente disminuyendo hasta el 80 % de su contenido original (Hu *et al.*, 2016). Bordiga *et al.*, en 2015, realizaron un estudio sobre el efecto de las etapas del proceso de manufactura sobre el contenido inicial de polifenoles, además de la teobromina, cafeína, cianidina-3-galactosida, cianidina-3-arabinosida, catequina, epicatequina, procianidina B1, procianidina B2 y Flavan-3-ols. Analizaron muestras de distintos países (Nigeria, Ecuador, Costa de Marfil, Ghana y Camerún), en distintas etapas, granos secos, nibs pretostados, nibs tostados, polvo de cocoa, licor de cacao conchado no temperado y chocolate oscuro, obteniendo valores iniciales de fenoles totales de alrededor de 50 a 15 mg equivalentes de catequina en chocolate final. En los alcaloides, la theobromina cambio de 22 a 6 mg / g m.s., cafeína de 1.1 hasta 0.16 mg / g m.s. El estudio concluyó

que los cambios en la composición del contenido de fenoles durante la producción de chocolate, se debe principalmente al tostado, como resultado de las altas temperaturas y la presencia de oxígeno lo cual acelera los procesos oxidativos.

Las condiciones de tiempo y temperatura del tostado afectan la estabilidad de los compuestos fenólicos. Żyżelewicz *et al.*, en 2016, realizaron un estudio donde varían las condiciones de tostado en un tostador tipo túnel, a dos distintas temperaturas 135 y 150 °C, dos flujos de aire de 0.5 y 1 m / s, y dos distintas condiciones de humedad relativa del aire de 0.3 y 5 %, tomando muestras cada 15 a 20 min dependiendo del experimento. En este experimento se concluyó que los compuestos fenólicos son más estables o presentan menor degradación en condiciones de mayor humedad relativa, el experimento a flujo de aire de 0.5 m / s y humedad relativa de 0.3 % fue el de menor degradación de polifenoles, de igual manera se observó que existe mayor degradación cuando se hace modulación de la temperatura, en este caso pasaron 150 °C por 2 min a 135 °C por 8 min en el mismo experimento.

En 2016, Hu *et al.*, realizaron determinación de fenoles totales, flavonoides, teobromina, cafeína, epicatequina, procianidina y composición proximal, así como evaluación sensorial, en granos de cacao secos y tostados. Los resultados indicaron una reducción del 30 % de fenoles en granos tostados, referente a los flavonoides, se observó una degradación del 40 %, la teobromina tuvo una reducción de aproximadamente 15 %, la epicatequina y procianidina tuvieron una degradación de más del 60 %, y la catequina aumentó más del 10 %.

La pérdida del contenido de fenoles en los granos de cacao se debe a la oxidación, seguido de la polimerización y formación de compuestos insolubles de alto peso molecular (Hu *et al.*, 2016). Los proceso finales de formulación de chocolates de igual manera influyen en la

composición y concentración de los compuestos fenólicos, sin embargo estas pérdidas no son tan altas como las marcadas por el tostado (Żyżelewicz *et al.*, 2016).

1.7 Reducción y transformación de compuestos volátiles

Las características de aroma y sabor del chocolate dependen principalmente de las etapas de fermentación y tostado. El sabor y aroma producidos es el resultado de la combinación de más de 600 componentes desarrollados en la fermentación y transformados en el tostado (Huang y Barringer, 2011; Ramli *et al.*, 2005; Van der Wal *et al.*, 1971).

Los compuestos volátiles presentes en los granos de cacao incluyen pirazinas, piroles, piridinas, aldehídos, éteres, tiazoles, fenoles, cetonas, alcoholes, furanos y ésteres (Magalhães *et al.*, 2018; Diab *et al.*, 2014; Huang y Barringer, 2011; Ramli *et al.*, 2005). Sin embargo, los compuestos en mayor proporción son las pirazinas y los aldehídos, los cuales son formados durante el tostado, y ellos son los de mayor contribución al sabor final del chocolate (Huang y Barringer, 2011).

En la etapa de fermentación, al comienzo del proceso los grupos mayoritarios de compuestos volátiles lo conforman los alcoholes, aldehídos y cetonas, sin embargo, a mitad del tiempo de fermentación y al finalizar los compuestos volátiles en mayor proporción son los ácidos, ésteres y alcoholes (Rodríguez-Campos *et al.*, 2012; Rodríguez-Campos *et al.*, 2011), los cuáles son transformados en el tostado para obtener los compuestos finales que darán el sabor y olor al chocolate.

Diab *et al.*, en 2014 realizaron investigaciones sobre los compuestos volátiles liberados durante el tostado de los granos de cacao, mediante microprobetas insertadas en granos de cacao

y expuestas a los granos de cacao, caracterizando los compuestos por cromatografía de gases y espectrometría de masas, los principales compuestos identificados fueron teobromina, cafeína, metilbutanal, octanona, nonanal y 2-metil-3(metilditio)furano, dentro de los cientos de compuestos encontrados.

Ramli *et al.*, en 2005, caracterizaron mediante cromatografía de gases con detector selectivo de masas, diversos compuestos volátiles de muestras de granos de cacao tostados a condiciones de 120 a 170 °C, en tiempo de 20 a 50 minutos. Encontraron nueve pirazinas, cinco aldehídos, una metilcetona, dos alcoholes y dos ésteres; dentro de las pirazinas las principales fueron trimetil y tetrametilpirazinas, estos compuestos no se encontraron en muestras de granos sin tostar, por lo que son formados durante este proceso; estos compuestos encontrados pueden ser utilizados en futuras investigaciones como indicadores de calidad del tostado.

1.8 Degradación de proteínas

Los granos de cacao seco están constituidos en su composición principalmente por grasas (40-65 % en peso seco), y después de las grasas, las proteínas son los compuestos más abundantes (10-20 % en peso seco), el contenido de fibra es de alrededor de 5 %, la cantidad de cenizas es aproximadamente 6 % y el contenido de humedad alrededor del 7 % (John *et al.*, 2019; Hu *et al.*, 2016; Marseglia *et al.*, 2014; Jumnonngpon *et al.*, 2012; Bertazzo *et al.*, 2011; Bertazzo *et al.*, 2011; Abecia-Soria *et al.*, 2005).

El contenido total de proteínas de los granos de cacao está formado de cuatro proteínas; las albuminas, las globulinas, las prolaminas y las glutelinas (Marseglia *et al.*, 2014; Jumnonngpon *et al.*, 2012; Bertazzo *et al.*, 2011; Bertazzo *et al.*, 2011), y de las cuáles las albuminas y las globulinas

representan el 52 y 43 % del total de proteínas respectivamente (Marseglia *et al.*, 2014; Jumnonpon *et al.*, 2012). El contenido de proteínas se modifica en cada etapa del proceso para la obtención del chocolate (fermentación, secado, tostado y conchado). Durante el tostado, las temperaturas superiores a 100 °C propician la degradación de proteínas fragmentándolas en aminoácidos libres, péptidos y polipéptidos (Magalhães *et al.*, 2018), por ejemplo, la albumina se ha demostrado que disminuye de 35.65 a 18.10 %, además, el contenido total de proteínas disminuye con el aumento en el tiempo de tostado (Marseglia *et al.*, 2014; Jumnonpon *et al.*, 2012). De Brito *et al.*, en el 2000, realizaron análisis de contenido de proteínas, fenoles totales, azúcares reductores, entre otros parámetros, durante la fermentación, secado y tostado de granos de cacao. Utilizaron como herramienta adicional análisis microscópicos, donde la evaluación microscópica confirmó la degradación de proteínas y cuerpos fenólicos en los granos tostados debido al proceso térmico.

1.9 Reacciones de Maillard

El químico Francés Louis-Camille Maillard en 1912 propuso un grupo de reacciones de encafecimiento no enzimático, las cuales más tarde llevarían su nombre como reacciones de Maillard (Ruan *et al.*, 2018; Martins *et al.*, 2001).

Las reacciones de Maillard y caramelización son las más importantes que se llevan a cabo durante los procesos térmicos como el tostado. Los productos de las reacciones de Maillard contribuyen al sabor, olor y color del chocolate (Taş y Gökmen, 2016). Sin embargo, aunque generan estos productos deseables, también pueden causar la formación de compuestos mutagénicos, citotóxicos o carcinógenos (Sacchetti *et al.*, 2016; Taş y Gökmen, 2016; Summa *et al.*, 2008; Van Boekel, 2006).

Las reacciones de Maillard son muy complejas ya que no se refieren a una sola reacción sino a un conjunto de reacciones (Figura 1). Generalmente, se establecen tres etapas en la red de reacciones, la primera de ellas inicia con la condensación entre un grupo amino perteneciente a alguna proteína, péptidos o aminoácido (especialmente lisina), con un grupo carbonilo de azúcares reductores como glucosa (Ruan et al., 2018; Lund y Ray, 2017; Taş y Gökmen, 2016; Van Boekel, 2006; Martins et al., 2001) o de la oxidación de lípidos (Oliviero et al., 2009). En esta etapa inicial se generan productos conocidos como bases Schiff, productos Amadori o Heyns (Lund y Ray, 2017).

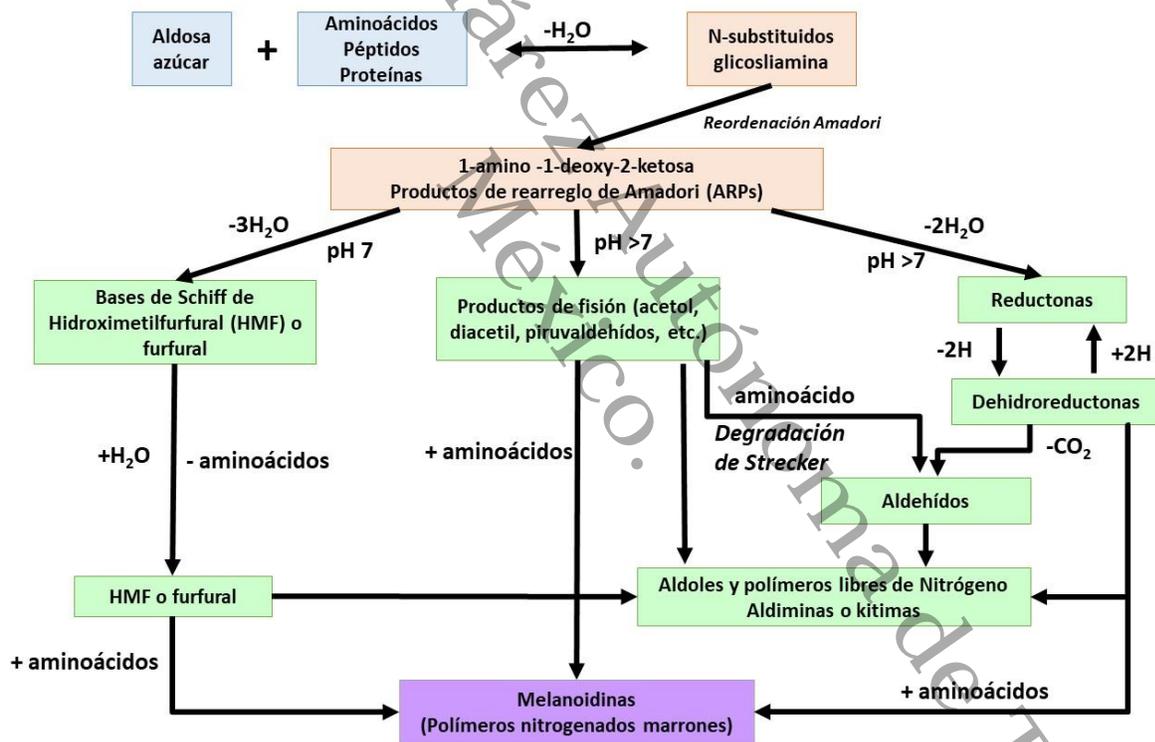


Figura 1. Mecanismos de reacción para reacciones de Maillard

En la segunda etapa o etapa intermedia, los productos Amadori/Heyns permiten la deshidratación y fragmentación del azúcar y la liberación o degradación del grupo amino (Ruan et al., 2018; Van Boekel, 2006). En esta etapa se lleva a cabo también la degradación de Strecker y

la cual forma aldehídos Strecker (Ruan *et al.*, 2018; Lund y Ray, 2017). Y la última etapa conduce al desarrollo de todo tipo de reacciones de deshidratación, fragmentación, ciclado, retroaldolización, isomerización y polimerización en las que intervienen nuevamente los grupos aminos (Ruan *et al.*, 2018; Van Boekel, 2006; Martins *et al.*, 2001).

Durante las reacciones de Maillard se obtienen productos como el 5-(Hidroximetil)-2-Furaldehído (HMF), utilizado como marcador para el seguimiento de procesos térmicos y el desarrollo de modelos de las reacciones de Maillard (Oliviero *et al.*, 2009). Los productos finales de las reacciones de Maillard, incluyen moléculas de alto peso molecular como las melanoidinas, que son responsables de la formación de color y propiedades sensoriales de los alimentos (Sacchetti *et al.*, 2016), además de formación de furanos, pirazinas, pirroles, oxazoles, tiazoles y otros compuestos heterocíclicos (Ruan *et al.*, 2018).

1.10 Modelos de tostado

Un modelo matemático es la analogía matemática de una realidad física, que describe las propiedades y características de un sistema real en términos de variables y operaciones matemáticas, estos modelos se pueden clasificar, dependiendo del punto de partida para crearlo, en modelos basados en la física y en la observación. En los modelos basados en la observación el punto de partida son los datos experimentales a partir de los cuales se construyen, por lo que son principalmente de naturaleza empírica (Datta, 2008). En contraste, el punto de partida para los modelos basados en la física son las leyes físicas universales que deberían describir los supuestos fenómenos físicos, y estos últimos también se validan con datos experimentales, pero los datos experimentales no tienen que existir antes que el modelo (Datta, 2008).

La modelación implica criterios de evaluación del proceso para obtener soluciones simples de resolver, así como considerar el tipo de solución y la simulación para evaluar los modelos propuestos (Castro *et al.*, 2018). Es esencialmente una manera de expresar los procesos o fenómenos que expliquen los datos obtenidos experimentalmente y poder pronosticar el comportamiento del proceso en diferentes condiciones (Castro *et al.*, 2018). En general, un modelo se puede desarrollar para describir el comportamiento de alguna variable dependiente en la partícula a nivel microscópico o el comportamiento a nivel macroscópico (Mulet, 1994).

El desarrollo de un proceso óptimo de tostado depende del alimento particular a procesar, de sus características fisicoquímicas y biológicas, por lo que es posible establecer un proceso óptimo mediante el estudio de las características de los fenómenos de transporte para establecer el mecanismo del proceso (Holdsworth, 1971).

Los mecanismos de transporte fundamentales en el proceso de tostado son transferencia de calor y de materia (Welti-Chanes *et al.*, 2005). Estos mecanismos comprenden inicialmente soluciones a las ecuaciones de Fick o Fourier en una dimensión con propiedades geométricas constantes. El desarrollo de avances más significativos en esta área involucra la consideración de características geométricas del producto de estudio, propiedades termofísicas, métodos de soluciones y condiciones de frontera.

1.10.1 Sistemas macroscópicos acoplados de masa y energía térmica

Los sistemas de ecuaciones diferenciales acoplados de masa y calor para el tostado han sido reportados para granos de café (Schwartzberg, 2002), en este modelo se consideró la ecuación para masa como una expresión cinética acoplada a un balance energético, y de forma particular se

consideró a la partícula y dentro de la ecuación de calor los términos de convección entre el sistema de tostado y un término de producción de calor como función de las reacciones exotérmicas.

Hernández *et al.*, (2007), utilizaron también para café el modelo propuesto por Schwartzberg, (2002), para realizar validaciones de la robustez del modelo comparando sus datos experimentales a 190, 240 y 300 °C, haciendo un análisis de sensibilidad con el fin de obtener un modelo adecuado para control cuando existen pequeñas perturbaciones. En esta investigación concluyeron que el modelo es usado de forma satisfactoria para describir el comportamiento de la temperatura del grano, coincide con la cinética experimental, aunque en la transferencia de masa se observó una diferencia significativa de la pérdida de humedad después de los 300 s.

Alonso-Torres *et al.*, (2013), realizaron una simulación mediante Dinámica de Fluidos Computacional, empleando los modelos de Schwartzberg, (2002), para estimar la temperatura de un grano de café en la superficie de contacto, la temperatura del aire del tostador y la pérdida de humedad del grano. Validando la simulación con datos experimentales y encontrando una buena concordancia entre los datos experimentales y simulación, concluyendo que las desviaciones son porque el modelo no puede considerar todos los posibles factores que afectan la transferencia de momento, calor y masa. Sin embargo, el modelo es una herramienta útil para predecir la temperatura del grano de café y su evolución con respecto al tiempo de tostado.

Estas investigaciones consideran un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas que describen los fenómenos de transferencia a nivel macroscópico.

1.10.2 Sistemas microscópicos

Los modelos microscópicos consideran la transferencia de masa y calor dentro de la partícula y en la interfase del medio continuo y el medio disperso, por lo que se debe considerar

una geometría de la partícula y establecer si la transferencia está en función de más de una variable independiente como tiempo y espacio, por lo que estos modelos generalmente se expresan en sistemas de ecuaciones diferenciales parciales acopladas.

En este mismo sentido Fabbri *et al.*, (2011), realizaron una investigación en tostado de granos de café, proponiendo modelos de transferencia de calor y masa que consideran la transferencia dentro del grano, por lo que proponen dos geometrías del grano considerando una semi-elipse y una geometría basada en un escaneo tridimensional, resolviendo los modelos por métodos numéricos mediante la técnica de elementos finitos, los resultados de la simulación fueron comparados con resultados experimentales y se obtuvo un buen ajuste entre los datos simulados y experimentales para ambos caso de geometría, demostraron que el modelo ajusta para diferentes tamaños de grano y que incluso usando un modelo geométrico simplificado es factible su uso.

De igual manera, Fadai *et al.*, (2017), estudiaron los modelos propuestos por Fabbri *et al.*, (2011) y los compararon con un nuevo modelo propuesto por ellos en base a ecuaciones de conservación considerando el movimiento de agua dentro del grano y considerando varios gases, fueron resueltos por método de volumen finito y fueron encontradas diferencias sustanciales entre ambas simulaciones en la predicción de la distribución de humedad.

Por otra parte Papisidero *et al.*, (2015), presentaron un modelo microscópico utilizando un sistema de ecuaciones diferenciales parciales que se acoplan en el término de evaporación de agua para el tostado de carne en forma cilíndrica, utilizando el software COMSOL-AB, 2012 y resolviendo los modelos mediante técnica de elementos finitos, se verificó la simulación con datos experimentales y se obtuvo que los modelos se ajustan al comportamiento real.

Las investigaciones reportadas de modelos microscópicos en tostado que utilizan sistemas de ecuaciones diferenciales parciales acopladas, se han realizado para berenjena (Llave *et al.*, 2016), pechuga de pollo (Rabeler y Feyissa, 2018), pan (Papasidero *et al.*, 2015) y cebada (Robbins y Fryer, 2003).

Por lo anterior, la revisión bibliográfica de modelos matemáticos de tostado reportados muestra que no hay investigación sobre modelos de tostado de cacao.

1.11 Modelos macroscópicos

Los modelos macroscópicos son derivados de los análisis globales en los balances alrededor de todo el sistema, no se necesita comprender todos los detalles del sistema, y en general en muchos casos, este nivel de estudio es el necesario para entender el proceso a modelar (Bird *et al.*, 2006; Himmelblau, 1997).

En 1993 Bruce y Giner propusieron modelos matemáticos para el secado de granos en lechos de flujo a contracorriente. En su trabajo proponen 2 modelos, uno con ecuaciones en estado no-estacionario y uno considerando estado estacionario.

Utilizando el modelo de Bruce's, Bruce y Giner hacen una modificación del modelo que es resuelto por método de solución simple de Euler y presentaron un conjunto de ecuaciones derivadas ordinarias en estado no estacionario, las cuales quedan de la siguiente manera:

$$\frac{dx_{\beta}}{dt} = -k(x_{\beta} - x_e)$$

$$\frac{dT_{\beta}}{dt} = \frac{h}{\rho(c_{p\beta} + c_{pw}x)}(T_{\gamma} - T_{\beta}) + \left[\frac{L_{\gamma} + c_{pw}v(T_{\gamma} - T_{\beta})}{c_{p\beta} + c_{pw}x} \right] \frac{dx}{dt}$$

$$\frac{dT_Y}{dz} = -\frac{h}{G_Y(Cp_Y + Cp_{wv}H)}(T_Y - T_\beta)$$

$$\frac{dH}{dz} = \frac{\rho}{G_Y}\left(-\frac{dx}{dt}\right)$$

Este conjunto de ecuaciones comprende al modelo en estado no-estacionario, las dos primeras ecuaciones se integran en función del tiempo y las otras dos en función de la dirección de la longitud del lecho, las ecuaciones fueron resueltas por un método mejorado de Euler. Este sistema de ecuaciones es punto de partida de otros modelos en secado que profundizaron en las propuestas matemáticas y el uso de propiedades termofísicas. Del modelo general de Parry, se modificaron las ecuaciones para presentar el modelo en estado estacionario, las ecuaciones fueron resueltas por una técnica de prueba y ajuste, se utilizó también una técnica de Runge-Kutta-Merson y el ajuste fue calculado como el cuarto valor estimado de un método mejorado de Newton, las ecuaciones del modelo quedaron de la siguiente manera:

$$\frac{dx_\beta}{dz} = -\frac{m}{G_p}; \quad m = -\rho \frac{dx}{dt}; \quad \frac{dx}{dt} = -k(x - x_e)$$

$$\frac{dT_\beta}{dz} = \frac{h(T_Y - T_\beta) - m(L_\beta + Cp_{wv}T_Y - Cp_w T_\beta)}{G_p(Cp_\beta + Cp_w M)}$$

$$\frac{dT_a}{dz} = \frac{h(T_a - T_g)}{G_a(C_a + C_v H)}$$

$$\frac{dH}{dz} = -\frac{m}{G_a}$$

Los resultados por los modelos matemáticos probaron su capacidad de predicción para humedad y temperatura en una cama de secado. Por otro lado, en situaciones donde los granos estén fluyendo durante el secado y donde existan perturbaciones por efecto de la entrada del aire

al sistema requiere un mayor esfuerzo en la propuesta del sistema de ecuaciones tanto para resolución como para predicción.

En el área de secado, García y Ragazzo, (2000), proponen un modelo matemático fenomenológico para secadores continuos como un elemento finito de torre, utilizando un conjunto de cuatro ecuaciones diferenciales acopladas (2-1 a 2.4) para la transferencia de masa y energía entre la fase sólida (el alimento) y la fase gaseosa (el aire). Las condiciones de equilibrio e interfaciales fueron evaluadas a través de la isoterma de sorción del alimento.

$$\frac{dX_{\beta}}{dV} = -\frac{k_{c\beta}\rho_{\beta}(1-\varepsilon)a[X_{\beta}-X_{\beta i}]}{G_{\beta}} \quad (2.1)$$

$$\frac{dX_{\gamma}}{dV} = \pm \frac{k_{c\gamma}\rho_{\gamma}\varepsilon a[X_{\gamma i}-X_{\gamma}]}{G_{\gamma}} \quad (2.2)$$

$$\frac{dT_{\beta}}{dV} = \frac{-G_{\beta}Cp_w T_{\beta} \frac{dX_{\beta}}{dV} + h_{\beta} a [T_{\beta i} - T_{\beta}]}{G_{\beta} [Cp_{\beta} + Cp_w X_{\beta}]} \quad (2.3)$$

$$\frac{dT_{\gamma}}{dV} = -\frac{(H_{wv} + Cp_{wv} T_{\gamma})}{(Cp_{\gamma} + Cp_{wv} X_{\gamma})} \frac{dX_{\gamma}}{dV} \pm \frac{h_{\gamma} a}{G_{\gamma} (Cp_{\gamma} + Cp_{wv} X_{\gamma})} [T_{\gamma} - T_{\gamma i}] \quad (2.4)$$

El sistema descrito por las ecuaciones 2-1 a 2.4 es formulado en función de un elemento finito de volumen para cualquier tipo de secador continuo. La temperatura interfacial (2.5) de calor fue estimada a partir del flux de transferencia de calor que llega a la interface por el lado del gas, el cual se divide en el calor que sale de la interface por el lado del sólido y el calor requerido para evaporar el agua. La humedad interfacial (2.6) se estimó a partir de los flux de transferencia de masa tal y como se aplican en operaciones de contacto continuo en operaciones unitarias de destilación, extracción, etc. Mientras que la humedad interfacial del gas (2.7) se estimó a partir de

la isoterma de sorción modificada de Henderson, la cual vincula la actividad de agua, la humedad del producto y la temperatura.

$$T_i = - \frac{k_{c\beta} \rho_\beta (1 - \varepsilon) \lambda [X_\beta - X_{\beta i}] - h_\beta T_\beta - h_\gamma T_\gamma}{h_g + h_s} \quad 2.5$$

$$X_{\gamma i} = X_\gamma + \frac{k_{c\beta} \rho_\beta (1 - \varepsilon)}{k_{c\gamma} \rho_\gamma \varepsilon} [X_\beta - X_{\beta i}] \quad 2.6$$

$$X_{\gamma i} = \frac{P_{wv} a_w / P}{1 - P_{wv} a_w / P} \frac{18}{29} \quad 2.7$$

De suma importancia que las propiedades de transporte hicieron uso de números adimensionales a través de la analogía de Colburn-Smith.

El modelo fenomenológico describió adecuadamente la operación unitaria de secado continuo considerando de forma simultánea la transferencia de masa y energía acoplada a través de las propiedades interfaciales y el equilibrio másico y de calor. Este modelo generó un conjunto de herramientas fundamentales en el desarrollo de modelos macroscópicos.

Para el año 2001, Herman, Rodríguez y García, proponen un modelo matemático de secado en lecho fijo. La base para la propuesta es un balance macroscópico de humedad y calor en una cama de sólidos. Donde el espesor de la cama es lo suficientemente delgado en la dirección del lecho para que no existan gradiente de humedad y temperatura del producto al interior del mismo. Las consideraciones para el modelo propuesto fueron: a) Exclusivamente transferencia de calor convectivo, b) El sistema es adiabático (el secador está muy bien aislado), c) La velocidad y distribución del aire es uniforme en el secador, d) La transferencia de calor por conducción entre las partículas en el lecho y el contacto por difusión es despreciable, e) El transporte de masa y energía es en una sola dirección. Por lo anterior:

$$\frac{\partial X_Y(z,t)}{\partial t} = \frac{a_v N_{wY}}{\rho_Y \varepsilon} - \frac{1}{ZA} \frac{G_Y}{\rho_Y \varepsilon} \frac{\partial X_Y(z,t)}{\partial \xi} \quad 2.8$$

$$\frac{\partial X_\beta(z,t)}{\partial t} = - \frac{a_v N_{w\beta}}{\rho_\beta (1-\varepsilon)} \quad 2.9$$

$$\frac{\partial H_Y(z,t)}{\partial t} = \frac{a_v q_Y}{\rho_Y \varepsilon} - \frac{1}{AZ} \frac{G_Y}{\rho_Y \varepsilon} \frac{\partial H_Y(z,t)}{\partial \xi} \quad 2.10$$

$$\frac{\partial H_\beta(z,t)}{\partial t} = \frac{a_v q_\beta}{\rho_\beta (1-\varepsilon)} \quad 2.11$$

Las expresiones 2.8 a 2.11 son ecuaciones diferenciales parciales del modelo propuesto por García-Ragazzo (2000). En el caso de las expresiones 2.10 y 2.11, las entalpias de las fases sólida y gas son consideradas en función de:

$$H_Y = C_{pY} T_Y + H_{wv} X_Y \quad 2.12$$

$$H_\beta = (C_{p\beta} + C_{pw} X_Y) T_\beta \quad 2.13$$

Las condiciones interfaciales fueron tratadas igual que el modelo de García y Ragazzo (2000), considerando las ecuaciones 2.5 a 2.7 para estimar el contenido de agua y temperatura en las interfaces. En el modelo de Herman, Rodríguez y García (2001) utilizaron también la ecuación modificada de Henderson para estimar la isoterma de sorción. Otras propiedades como los coeficientes de transporte siguieron las mismas consideraciones de García y Ragazzo (2000). Las ecuaciones propuestas presentaron una dificultad de solución respecto al tiempo de computo para la simulación, por lo que, utilizando método similar al de Spencer (1969), donde se consideró un sistema en estado cuasi-estacionario para las variables del aire (Ec. 2.8 y 2.10) modificando las ecuaciones en derivadas ordinarias de la siguiente forma:

$$\frac{dX_Y}{d\xi} = \frac{kc_Y(X_{Yi} - X_Y) a_v \varepsilon \rho_Y AZ}{G_Y} \quad 2.14$$

$$\frac{dT_Y}{d\xi} = -\frac{h_Y(T_Y - T_{Yi})a_v AZ}{G_Y c_{p_Y}} - \frac{H_{wv}}{c_{p_Y}} \frac{dX_Y}{d\xi} \quad 2.15$$

Estas ecuaciones fueron resueltas por un método de Runge-Kutta, mientras que las ecuaciones para el sólido fueron resueltas para cada tiempo de paso implementando diferencias finitas.

El trabajo de Herman, Rodríguez y García (2001) fue una extensión del modelo de García y Ragazzo (2000) a condiciones en estado no estacionario con la validación experimental. El modelo matemático se aplica a secadores en continuo o por lotes.

En el año 2002, Schwartzberg, propone un modelo para el tostado de granos de café y es la referencia inicial sobre la modelación con la cual se han realizado otros trabajos de investigación en esta área. Las ecuaciones propuestas comienzan a partir de la temperatura del gas a lo largo del sistema de tostado, por lo que, el autor propone inicialmente la siguiente expresión para modelar la temperatura del aire:

$$\frac{dT_Y}{dz} = -\frac{h_Y \left(\frac{dA_{Y\beta}}{dz} \right) [T_Y - T_\beta]}{G_Y c_{p_Y}} \quad 2.16$$

Realizando la integración con respecto a la temperatura y el área ($A_{Y\beta}$), además de considerar la temperatura del aire a la entrada y salida del sistema como límites expresa la solución de 2.16 como:

$$(T_{Ye} - T_{Ys}) = (T_{Ye} - T_\beta) \left(1 - \exp \left(\frac{h_Y A_{Y\beta}}{G_Y c_{p_Y}} \right) \right) \quad 2.18$$

A partir de la expresión 2.17 y, además de despreciar la generación de calor exotérmico y enfriamiento evaporativo debido a la evaporación de humedad durante el tostado, la ecuación para el balance de calor en el sólido (grano de café) quedó expresada como:

$$\frac{dT_{\beta}}{dt} = \frac{G_{\gamma}Cp_{\gamma}[T_{\gamma e} - T_{\gamma 0}]}{RCp_{\beta}} = \frac{G_{\gamma}Cp_{\gamma}}{RCp_{\beta}} (T_{\gamma e} - T_{\beta}) \left(1 - \exp \left[-\frac{h_{\gamma}A_{\gamma\beta}}{G_{\gamma}Cp_{\gamma}} \right] \right) \quad 2.19$$

Bajo la suposición de que la temperatura de entrada $T_{\gamma e}$, y las propiedades termofísicas constantes, la ecuación 2.19 se integró, dando como resultado:

$$\frac{G_{\gamma}Cp_{\gamma}t_r}{RCp_{\beta}} \left(1 - \exp \left[-\frac{h_{\gamma}A_{\gamma\beta}}{G_{\gamma}Cp_{\gamma}} \right] \right) = \ln \left[\frac{T_{\gamma e} - T_{\beta e}}{T_{\gamma e} - T_{\beta f}} \right] \quad 2.20$$

La ecuación 2.20 se puede utilizar para estimar rápidamente los efectos de cambios en la temperatura del gas de entrada y la carga másica de granos durante el tiempo de tostado.

Aunque estas ecuaciones fueron inicialmente propuestas al comienzo, Schwartzberg (2002) considera que la transferencia de calor desde el gas caliente (fase continua formada por el aire). Sin embargo, en función de que las características termofísicas como Cp_{β} (duplica su valor) varían durante el tostado, así como generación de calor exotérmico y enfriamiento evaporativo, las ecuaciones descritas anteriormente no predicen con precisión el comportamiento de la temperatura del grano versus el tiempo. Para considerar estos detalles Schwartzberg (2002), propone una nueva expresión, considerando además la influencia de la temperatura del metal promedio, por lo que llega a una expresión para la rapidez de transferencia de calor del aire caliente a las partes metálicas:

$$Q_{ym} = \frac{F(h_{\gamma}A_{\gamma\beta}(T_{\beta} - T_m) + G_{\gamma}Cp_{\gamma}(T_{\gamma e} - T_{\gamma 0}))}{1 + F} \quad 2.21$$

En función de esta última deducción, la expresión del cambio de temperatura del grano fue dada como:

$$\frac{dT_{\beta}}{dt} = \frac{G_{\gamma}Cp_{\beta}[T_{\gamma e} - T_{\gamma e}] - Q_{ym} + Q_{mb} + Rd(Q_r + \lambda dX/dt)}{R_d(1+X)Cp_{\beta}} \quad 2.22$$

Schwartzberg (2002), establece también la expresión para el cambio de humedad versus el tiempo, bajo las siguientes consideraciones: a) La reducción de humedad fue difusivamente regulada, b) la dependencia de la temperatura del coeficiente de difusión es gobernada por una ecuación tipo Arrhenius, c) la fuerza impulsora para transferencia de masa fue proporcional a X.

$$\frac{dX_{\beta}}{dt} = -\frac{4.32 \times 10^9 X^2}{d_p^2} \exp\left[\frac{-9,899}{T_b + 273.2}\right] \quad 2.23$$

En la investigación se consideró la transferencia de calor del metal del tostador al grano de café, a través de la expresión:

$$\frac{dT_m}{dt} = \frac{Q_{\gamma m} + h_{\beta m} A_{\beta m} (T_{\beta} - T_m) + Q_e}{M_m C p_m} \quad 2.24$$

Donde $Q_{\gamma m}$ esta dado en la ecuación 2.2. Q_e es la tasa neta de transferencia de calor a la cámara del tostador de fuentes externas.

Considerando transferencia de calor entre los termopares que miden la temperatura del grano (T_a) y la temperatura del lecho del grano (T_b), muestran diferencias debido a que estos últimos son malos conductores.

$$\frac{dT_a}{dt} = \frac{h_t A_t}{M_t C p_t} (T_b - T_a) = K_t (T_b - T_a) \quad 2.25$$

El modelo demostró ser eficiente para estimar la temperatura del grano versus el tiempo de tostado en sistema rotativos, además de poder evaluar el comportamiento de algunas variables termofísicas. Además, se pueden considerar o no, aspectos de transferencia de calor entre el sistema y los alrededores. Sin embargo, sistemas de medición más precisos deben ser diseñados para medir la temperatura del grano.

Palencia *et al.*, (2002) proponen un modelo macroscópico en secado por aspersión para leche con condiciones iniciales de temperatura de entrada del aire, flujo de aire y diferentes cargas de alimentación. Las ecuaciones del modelo propuesto se establecieron para transferencia de calor y masa en la fase dispersa y continua para una etapa ideal j a partir de un balance interno y alrededor de un producto similar al propuesto a las operaciones de destilación absorción y humidificación, quedando de la siguiente manera:

$$\frac{dX_{\beta j}}{dt} = -\frac{k_{c\beta}a(X_{\beta j}-X_{\beta ji})}{1-\varepsilon} - \frac{G_{\beta}(X_{\beta j}-X_{\beta j-1})}{\rho_{\beta}(1-\varepsilon)V_j} \quad 2.26$$

$$\frac{dX_{\gamma j}}{dt} = \frac{k_{c\gamma}a(X_{\gamma ji}-X_{\gamma j})}{\varepsilon} - \frac{G_{\gamma}(X_{\gamma j}-X_{\gamma j-1})}{\rho_{\gamma}\varepsilon V_j} \quad 2.27$$

$$\frac{dT_{\beta j}}{dt} = \frac{h_{\beta}a(T_{ji}-T_{\beta j})}{\rho_{\beta}(1-\varepsilon)(Cp_{\beta}+Cp_wX_{\beta j})} - \frac{Cp_wT_{\beta j}}{Cp_{\beta}+Cp_wX_{\beta j}} \frac{dX_{\beta j}}{dt} \quad 2.28$$

$$\frac{G_{\beta}[(Cp_{\beta}+Cp_wX_{\beta j})T_{\beta j}-(Cp_{\beta}+Cp_wX_{\beta j-1})T_{\beta j-1}]}{\rho_{\beta}(1-\varepsilon)V_j(Cp_{\beta}+Cp_wX_{\beta j})}$$

$$\frac{dT_{\gamma j}}{dt} = -\frac{h_{\gamma}a(T_{\gamma j}-T_{ji})}{\rho_{\gamma}\varepsilon(Cp_{\gamma}+Cp_{wv}X_{\gamma j})} + \frac{k_{c\beta}a\rho_{\beta}(X_{\beta j}-X_{\beta ji})\lambda}{\rho_{\gamma}\varepsilon(Cp_{\gamma}+Cp_{wv}X_{\gamma j})} \frac{H_{wv}+Cp_{wv}T_{\gamma j}}{Cp_{\gamma}+Cp_{wv}X_{\gamma j}} \frac{dX_{\gamma j}}{dt} \quad 2.28$$

$$-\frac{1}{\varepsilon\rho_{\gamma}V_{\gamma}(Cp_{\gamma}+Cp_{wv}X_{\gamma j})} [G_{\gamma}\{[Cp_{\gamma}T_{\gamma j}+(H_{wv}+Cp_{wv}T_{\gamma j})X_{\gamma j}] - [Cp_{\gamma}T_{\gamma j-1}+(H_{wv}+Cp_{wv}T_{\gamma j-1})X_{\gamma j-1}]\}] - \frac{h_{out}A_{out}(T_{\gamma j}-T_{out})}{\varepsilon\rho_{\gamma}V_{\gamma}(Cp_{\gamma}+Cp_{wv}X_{\gamma j})}$$

Las ecuaciones 2.25 a 2.28 representan un modelo general para describir el comportamiento dinámico de un secado por aspersión. Al resolver este sistema para condiciones iniciales hasta alcanzar el estado estacionario, es equivalente obtener una ecuación de diseño. Este modelo puede presentar el proceso de secado para un flujo de mezcla perfecta o flujo pistón. Las

ecuaciones fueron resueltas con un método de Runge-Kutta de cuarto orden con un algoritmo programado en Fortran. Estas mismas ecuaciones fueron utilizadas por Luna-Solano *et al.*, (2005), para la optimización de un proceso de secado por aspersión de levaduras de cerveza, combinando los resultados de simulación de humedad con metodología de superficie de respuesta para un conjunto de variables que definen la calidad del producto.

En el área de secado Felipe y Barrozo, (2003) proponen un modelo para secado de semillas de soya en un secador de lecho móvil de flujo paralelo, para el desarrollo se tomaron las siguientes consideraciones:

1. El estado estacionario es alcanzado
2. El flujo del aire y sólidos es principalmente en una sola dirección
3. La difusión interna es el mecanismo predominante en la transferencia de masa
4. El encogimiento del grano es despreciable durante el secado
5. La convección es el mecanismo predominante de la transferencia de calor
6. Las pérdidas de calor son despreciables
7. El perfil de velocidad de aire intersticial es plano
8. La tasa de flujo en el sólido es uniforme

Las ecuaciones propuestas quedaron de la siguiente manera:

$$\frac{dX_{\gamma}}{dz} = \frac{f_m a}{G_{\gamma}} \quad 2.29$$

$$\frac{dX_{\beta}}{dz} = -\frac{f_m a}{G_{\beta}} \quad 2.30$$

$$\frac{dT_{\gamma}}{dz} = -\frac{ha(T_{\gamma}-T_{\beta})}{G_{\gamma}(Cp_{\gamma}+X_{\gamma}Cp_w)} \quad 2.31$$

$$\frac{dT_{\beta}}{dz} = \frac{ha(T_{\gamma}-T_{\beta})}{G_{\beta}(Cp_{\beta}+X_{\beta}Cp_l)} - \frac{f_m a(\lambda+Cp_w T_{\gamma}-Cp_l T_{\beta})}{G_{\beta}(Cp_{\beta}+X_{\beta}Cp_l)} \quad 2.32$$

El modelo es un sistema macroscópico de ecuaciones diferenciales con una propuesta similar a la de Palencia *et al.* (2002), sin embargo, las consideraciones presentan un balance de

calor con menor grado de complejidad. Durante la solución se utilizó metodología de superficie de respuesta para evaluar índices de calidad. El modelo no considera propiedades interfaciales, fue resuelto como un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias mediante un método de diferencias hacia atrás e implementada mediante un código en Fortran. Los coeficientes de transferencia de calor fueron estimados a partir de correlaciones que consideran relaciones entre números adimensionales. Además, se consideró la ecuación de isoterma de sorción modificada de Halsey junto con el modelo de difusivo para estimar las cinéticas de humedad, las cuales se utilizan para validar el modelo macroscópico propuesto.

Las ecuaciones propuestas por Palencia *et al.*, en 2002, fueron utilizadas por Herman-Lara *et al.*, en 2005, en un trabajo para secado de alimentos por convección en lotes considerando para el flujo de aire mezcla completa, y en el mismo trabajo se hace una comparación con las ecuaciones de Herman *et al.*, (2001). Las simulaciones de ambos modelos fueron similares y se aproximan adecuadamente al comportamiento real.

En el área de secado para granos de cacao, García-Alamilla *et al.*, (2007) propone un modelo matemático de transferencia de masa (considerando dos variables: humedad y acidez volátil) y energía, en un secador de lecho fijo modificando las ecuaciones utilizadas por Herman-Lara *et al.*, (2005). El sistema es un modelo macroscópico – microscópico, quedando las ecuaciones para la fase continua:

$$\frac{dX_{wyj}}{dt} = \frac{k_{cwy}a(X_{wyij} - X_{wyj})}{\varepsilon} - \frac{G_y(X_{wyj} - X_{wyj-1})}{V_j \rho_{ay} \varepsilon} \quad 2.33$$

$$\frac{dX_{ayj}}{dt} = \frac{k_{cay}a(X_{ayij} - X_{ayj})}{\varepsilon} - \frac{G_y(X_{ayj} - X_{ayj-1})}{V_j \rho_{ay} \varepsilon} \quad 2.34$$

$$\frac{dT_{\gamma j}}{dt} = \frac{h_{\gamma} a (T_{\gamma i j} - T_{\gamma j})}{\varepsilon \rho_{\gamma} (C p_{\gamma} + C p_{w v} X_{w \gamma j})} + \frac{k_{c \gamma} a (X_{w \gamma i j} - X_{w \gamma j}) \Delta H_{w s}}{\varepsilon (C p_{\gamma} + C p_{w v} X_{w \gamma j})} + \frac{k_{c \gamma} a (X_{a \gamma i j} - X_{a \gamma j}) \Delta H_{a s}}{\varepsilon (C p_{\gamma} + C p_{w v} X_{w \gamma j})} - \quad 2.35$$

$$\frac{H_{w v}^0 + C p_{w v} T_{\gamma j}}{C p_{\gamma} + C p_{w v} X_{w \gamma j}} \frac{dX_{w \gamma i}}{dt} - \frac{h_{out} A_{out} (T_{\gamma j} - T_{out})}{\varepsilon \rho_{\gamma} V_{\gamma j} (C p_{\gamma} + C p_{w v} X_{w \gamma j})} - \frac{G_{\gamma}}{\varepsilon \rho_{\gamma} V_{\gamma j} (C p_{\gamma} + C p_{w v} X_{w \gamma j})} \{ [C p_{\gamma} T_{\gamma j} + (H_{w v}^0 + C p_{w v} T_{\gamma j}) X_{w \gamma j}] - [C p_{\gamma} T_{\gamma j-1} + (H_{w v}^0 + C p_{w v} T_{\gamma j-1}) X_{w \gamma j-1}] \}$$

Las ecuaciones 2.33 y 2.34 describen el balance de masa para agua y ácido acético en una unidad de mezcla completa j en la fase continua (aire). La ecuación 2.35 considera los calores latentes de vaporización para el agua, la acidez acética y la pérdida de energía por los alrededores. Estas ecuaciones describen las ecuaciones de balance macroscópico. Además, las ecuaciones de balance interno para humedad y acidez son descritas con expresiones microscópicas, las cuales requieren de las condiciones de frontera, por lo que el sistema propuesto fue:

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial(\rho_{a \beta} X_{w \beta})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{i \beta} \frac{\partial(\rho_{w \beta} X_{w \beta})}{\partial z} \right] a L \quad 2.36$$

$$-D_{i \beta} \frac{\partial(\rho_{a \beta} X_{w \beta i})}{\partial z} = k_{c w \delta} \rho_{a \delta} [X_{w \delta i \beta} - X_{w \delta i \gamma}] \quad t > 0 \text{ en } 0 \leq z \leq L \quad 2.37$$

$$k_{c w \delta} \rho_{a \gamma} [X_{w \delta i \beta} - X_{w \delta i \gamma}] \quad t > 0 \text{ en } z = L + l \quad 2.38$$

$$= k_{c w \gamma} \rho_{a \gamma} [X_{w \gamma i} - X_{w \gamma}]$$

$$X_{w \delta i \beta} = X_{w \beta i} \quad t \geq 0 \text{ en } z = L \quad 2.39$$

$$X_{w \beta i} = \frac{a_w p_w / p}{1 - a_w / p} \frac{M_w}{29} \quad 2.40$$

$$a_w = 1 - \exp \left[-c_1 T_{\gamma i}^{c_2} X_{w \delta i \gamma}^{c_3 + c_4 T_{\gamma i} + c_5 T_{\gamma i}^2} \right] \quad t > 0 \text{ en } z = L + l \quad 2.41$$

$$-D_{i \beta} \frac{\partial(\rho_{a \beta} X_{w \beta i})}{\partial z} = 0 \quad t > 0 \text{ en } z = 0 \quad 2.42$$

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial(\rho_{\beta} C p_{\beta} T_{\beta})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[k_{\beta} \frac{\partial(T_{\beta})}{\partial z} \right] aL \quad 2.43$$

$$-k_{\beta} \frac{\partial(\rho_{\beta} C p_{\beta} T_{\beta})}{\partial z} = h_{\delta} \rho_{d\delta} [T_{\delta i\beta} - T_{\delta i\gamma}] \quad t > 0 \text{ en } 0 \leq z \leq L \quad 2.44$$

$$h_{\delta} [T_{\delta i\beta} - T_{\delta i\gamma}] = h_{\gamma} [T_{\gamma i} - T_{\gamma}] + k_{cw\delta} \rho_{d\gamma} [X_{w\gamma i\beta} - X_{w\gamma i\gamma}] \quad t > 0 \text{ en } z = L + l \quad 2.45$$

$$X_{w\delta i\gamma} \Delta H_{ws} + k_{cw\gamma} \rho_{d\gamma} [X_{w\gamma i} - X_{w\gamma}] \Delta H_{as} \\ T_{\delta i\beta} = T_{\beta i} \quad t \geq 0 \text{ en } z = L \quad 2.46$$

$$T_{\delta i\gamma} = T_{\gamma i} \quad t > 0 \text{ en } z = L + l \quad 2.47$$

$$-k_{\beta} \frac{\partial(T_{\beta})}{\partial z} = 0 \quad t > 0 \text{ en } z = 0 \quad 2.48$$

Las ecuaciones 2.33 a 2.48 representan un modelo general y mecanicista para la humedad, acidez y transferencia de energía durante el secado convectivo de cacao. El modelo reprodujo las condiciones experimentales de humedad y temperatura con un error promedio del 17.3 % y se sugirió realizar estudios específicos para la estimación de la difusividad de acidez debido a la complejidad del mecanismo de transferencia durante el secado convectivo.

Hernández *et al.*, en 2007, realizaron un análisis de la transferencia de masa y calor durante el tostado de granos de café por medio convectivo y en lotes, las temperaturas de tostado fueron de 190 a 300 °C, durante 10 minutos con un flujo constante de aire caliente de 4 m s⁻¹, utilizaron las ecuaciones establecidas por Schwartzberg, (2002), y fueron resueltas por método de Runge-Kutta de cuarto orden implementado en software Octave.

Bottazzi *et al.*, en 2012, utilizaron el modelo de Schwartzberg, (2002) y las consideraciones establecidas por Hernández *et al.*, (2007), para hacer un análisis con enfoque numérico del proceso

de tostado de granos de café, en un tostador de tambor horizontal rotatorio con álabes internos para mejorar el mezclado de los granos, en procesos por lotes.

Alonso-Torres *et al.*, en el 2013, realizaron una simulación para el tostado de un grano de café mediante Dinámica de Fluidos Computacional, utilizaron el modelo de Schwartzberg (2002), resolviéndolo con método de volumen finito en software Ansys-Fluent. Los resultados de la simulación fueron comparados con distintos datos experimentales y se mostraron buenos ajustes, las desviaciones del modelo se atribuyeron a que el modelo puede no estar considerando todos los factores posibles que afecten a la transferencia de momento, calor y masa.

Hernández-Díaz *et al.*, en 2013, realizaron un trabajo de optimización para las condiciones de operación de un secador de café tipo Guardiola cilíndrico rotatorio, para minimizar el consumo de energía y maximizar la eficiencia térmica. Realizaron simulación utilizando el modelo de Luna-Solano *et al.*, (2005), el cual fue programado en Fortran mediante software Matlab R2009 y las ecuaciones diferenciales fueron resueltas por un método de Runge Kutta de cuarto orden. La simulación se comparó con datos experimentales.

2. Planteamiento del problema, justificación y objetivos

2.1 Planteamiento del problema y justificación

El tostado de cacao es una operación unitaria compleja y multifásica dentro de la industria alimentaria. El proceso de tostado involucra a los granos de cacao como una fase dispersa bien sea por lotes o fluidizado, en todo caso existe una fase fluida (aire) que en la mayoría de los casos es el medio de transferencia de energía térmica en forma de calor. Durante el proceso de tostado se elimina una gran cantidad de compuestos volátiles y simultáneamente existen reacciones de Maillard, de complejación y de polimerización principalmente. El principal compuesto volátil es el agua, además, es una variable de control fundamental debido que existe un límite por debajo del cual no se puede continuar con el proceso o los granos presentarán sabores a quemado. Sin embargo, en muchos estudios no ha recibido la atención adecuada a pesar de su importancia. Las aportaciones de las investigaciones hasta el momento se basan en diseños experimentales para evaluar aspectos de sustancias volátiles, formación de aromas, y no hay evidencia de modelos matemáticos para predecir y simular a la humedad. Los modelos propuestos en la literatura consideran las interacciones entre las variables tiempo, temperatura y distintos métodos de tostado, sobre el efecto en las propiedades fisicoquímicas y/o sensoriales del producto final, aportando solamente modelos empíricos y semi-empíricos. Se requiere, por lo tanto, la aportación de modelos matemáticos fundamentales a nivel micro, macroscópico y molecular.

2.2 Objetivos

2.2.1 Objetivo General

Proponer, simular y validar un modelo macroscópico de la transferencia de humedad y energía térmica durante el tostado de cacao.

2.2.2 Objetivos Particulares

- 1) Proponer un sistema de ecuaciones diferenciales para la humedad y temperatura en la fase dispersa (grano de cacao) y la fase continua (aire) con las condiciones termofísicas e interfaciales apropiadas.
- 2) Imponer condiciones iniciales de humedad y temperatura para simular el efecto sobre la humedad y temperatura del modelo propuesto.
- 3) Validar los resultados de simulación del modelo de transferencia de humedad y temperatura con datos experimentales.

3. Materiales y Métodos

3.1 Ubicación del área de investigación y materia prima

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, México.

Se utilizaron 60 kg de granos de cacao limpio, libre de impurezas físicas, fermentados y secos, los cuales se obtuvieron del centro de acopio ubicado en Villa Aldama, Comalcalco, Tabasco, que pertenece al Centro Integral de Consultoría y Asesoría del Sureste (CICAS) del Estado de Tabasco.

3.2 Sistema de tostado de tambor rotatorio de granos de cacao

Para validar el modelo de transferencia de calor se llevó a cabo tostado de granos de cacao usando un equipo de tambor rotatorio de construcción nacional marca 100%Mex (Figura 2). 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. En el proceso de tostado se colocó un setpoint de 100, 140, 180 y 220 °C con 3 réplicas en cada caso y con una duración entre 40 y 120 min.



Figura 2. a) Tostador de tambor rotatorio. b) Válvula de paso de gas. c) Variador de frecuencia de rotación de cámara de tostado. d) Registro de temperatura y botones de encendido y apagado. e) Quemadores lineales de gas. f) Cámara de tostado. g) Motor eléctrico

3.3 Medición en tiempo real de temperatura durante el tostado de cacao

El seguimiento de la temperatura durante el tostado de cacao es una variable de mucha importancia sobre la calidad de los granos de cacao, dado que permite establecer los cambios de las fases térmica que se presentan. En estudios sobre granos de café se construyen curvas de temperatura para ubicar las fases de comportamiento endotérmico y exotérmico, las cuales permiten definir criterios de tostado en función de las temperaturas seleccionadas.

Para obtener el registro de la temperatura en tiempo real se utilizaron tres termopares tipo J. Dos de ellos (Diámetro de 1 mm) sustituyeron los termopares ubicados en el tostador y midieron la temperatura en la superficie del cilindro (T1) y al seno del cilindro (T2), este último es el registro considerado del aire que atraviesa el lote de granos durante el tostado. Un tercer termopar (Diámetro de 0.1 mm) se colocó en el interior de un grano de cacao, ubicándolo lo más próximo al centro del mismo donde se registró de forma puntal la temperatura. Este último registro fue considerado la temperatura del grano durante el tostado del cacao.

Los datos de la dinámica de temperatura se adquirieron a través de un equipo Data Logger, marca JMI, modelo U-TC, con una tarjeta con 8 canales de entrada de termopar para adquisición de temperatura intercambio de señal por USB. Los datos adquiridos fueron visualizados y almacenados a través del software TracerDAQ en un equipo de cómputo Acer Aspire 5002WLMi (Figura 3).

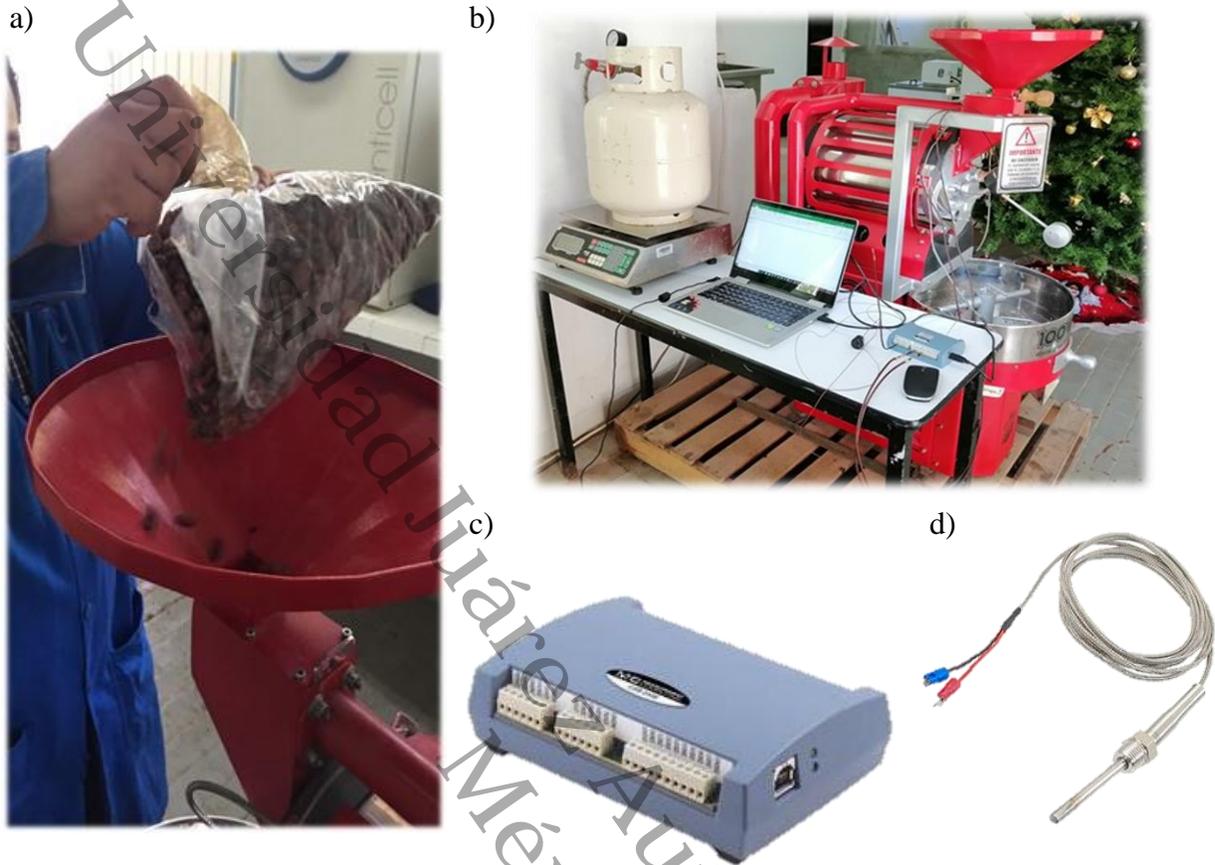


Figura 3. a) Alimentación de granos de cacao a cámara de tostado. b) Registro de temperaturas durante tostado. c) Datalogger. d) Termopar tipo “J”

3.4 Estimación de las propiedades de transporte

La estimación de las propiedades de transporte se llevó a cabo con las relaciones adimensionales de transferencias de calor y masa (Crank, 1975):

$$h_{\beta} = \frac{3\pi^2 k_{\beta}}{R} \quad (3.1)$$

$$k_{c\beta} = \frac{3\pi^2 D_{w\beta}}{R} \quad (3.2)$$

El coeficiente de transferencia de masa k_{cy} , se calculó con las siguientes correlaciones, sugeridas por Geankoplis, (1998), para lechos fijos,

$$J_D = J_H = 0.4548 \text{Re}^{-0.4069} / \varepsilon \quad (3.3)$$

$$k_{c\gamma} = J_D G_\gamma / (\rho_{d\gamma} A_{tra}) / Sc^{2/3} \quad (3.4)$$

$$h_\gamma = J_H C_p (G_\gamma / A_{tra}) / Sc^{2/3} \quad (3.5)$$

donde

$$\text{Re} = \frac{D_p (G_\gamma / A_{tra})}{\mu_\gamma} \quad (3.6)$$

$$Sc = \frac{\mu_\gamma}{D_{\gamma w} \rho_\gamma} \quad (3.7)$$

$$D_p = \frac{6(1-\varepsilon)}{a} \quad (3.8)$$

Para el aire (fase continua), sus propiedades fueron obtenidas de textos de ingeniería Química (Bird *et al.*, 2006; Geankoplis, 1998).

Propiedades de aire y agua fueron tomadas de Geankoplis, (1998):

$$H_{wv}^0 = 2501.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \quad (3.9)$$

$$Cp_{wv} = 1.60892 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1} \quad (3.10)$$

$$Cp_w = 4.185 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1} \quad (3.11)$$

$$Cp_\gamma = 1.0 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1} \quad (3.12)$$

Las propiedades termofísicas del cacao fueron consideradas como típicas para un alimento (Mujumdar, 1987):

$$k_\beta = 0.49 - 0.443e^{-0.206X_{w\beta}} \quad (3.13)$$

$$C_p = 1.755 + 2.345 X_{w\beta} / (1 - X_{w\beta}) \quad (3.14)$$

La difusividad dentro del grano de cacao se estimó de los perfiles experimentales reportados por Domínguez-Pérez *et al.*, (2019). Los modelos obtenidos fueron:

$$D_{w\beta} = e^{(-11.463 - 3852.4/T)} e^{(-62.985 + 0.37364T - 0.00052138T^2)} \quad (3.15)$$

3.5 Simulación

En función de las ecuaciones propuestas detalladas en los resultados se programaron en el software absoft Fortran. El conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas con las ecuaciones termofísicas fueron resueltas por un método de Runge Kutta de cuarto orden. Las condiciones de simulación se validaron de acuerdo a los resultados establecidos por Domínguez-Pérez *et al.*, 2019 para el caso de cinéticas de humedad y para la temperatura fueron validados contra los registros de temperatura realizados en el presente trabajo. La Tabla 1 establece las condiciones iniciales de simulación que se usaron para comparar con los resultados experimentales de cinética de humedad de los granos de cacao.

Tabla 1. Condiciones iniciales de simulación de tostado de granos de cacao para las condiciones experimentales de humedad

Variable	Valores			
Temperatura del aire, T_v (°C)	100	140	180	220
Temperatura del grano, T_β (°C)	25	25	25	25
Humedad inicial del grano, X_β (kg agua / kg de m. s.)	0.0589	0.0715	0.0743	0.0653
Humedad inicial del aire, X_v (kg agua / kg de aire s.)	0.0008	0.0006	0.0001	0.00001
Flujo másico del aire, G_v (kg/h)	1500			

La Tabla 2 establece las condiciones iniciales de simulación que se usaron para comparar con los resultados experimentales de cinética de temperatura de los granos de cacao y cinética de temperatura del aire dentro del tostador.

Tabla 2. Condiciones iniciales de simulación para los granos de cacao y comparar los datos de cinética de temperatura

Variable	Valores			
Temperatura del aire, T_v (°C)	100	120	150	180
Temperatura del grano, T_β (°C)	25	25	35	35
Humedad inicial del grano, X_β (kg agua / kg de m. s.)	0.0589	0.07	0.07	0.07
Humedad inicial del aire, X_v (kg agua / kg de aire s.)	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008
Flujo másico del aire, G_v (kg/h)	1500			

3.6 Modelado de superficie de respuesta

Con el fin de establecer la dependencia entre variables, los resultados de simulación fueron analizados mediante metodología de superficie de respuesta. La tabla 3 muestra las condiciones para implementar la MSR.

Tabla 3. Condiciones de un diseño experimental considerando tres factores de estudios bajo un esquema con puntos centrales y axiales

Niveles	-1.6818	-1	0	1	1.6818
Temperatura	106.364	120	140	160	173.636
Flujo másico aire	238.650	750	1500	2250	2761.350
Tiempo	23.182	30	40	50	56.818

4. Resultados y discusión

4.1 Resultados experimentales de humedad y temperatura

Las figuras 4-6 presentan los resultados experimentales obtenidos de las cinéticas de humedad y temperatura de los granos de cacao durante el tostado de cacao en sistema de tambor rotatorio. Los datos experimentales de humedad se adimensionalizaron (Figura 4) con la finalidad de comparar la existencia de cambios a diferentes condiciones de temperatura. Durante el proceso de tostado se observa una disminución lineal para la temperatura de 100 °C durante los 80 min evaluados del experimento. El tiempo de tostado hasta 80 min, solo fue aplicado a esta condición de temperatura y diferencias apreciables se notaron en el comportamiento con respecto a las otras condiciones de temperatura seleccionadas para el estudio (140-220 °C).

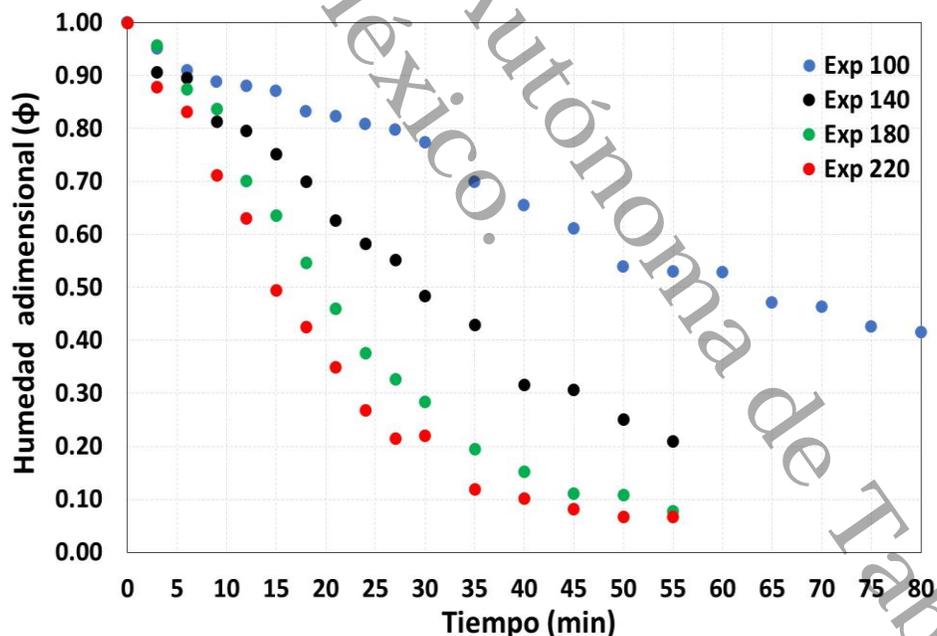


Figura 4. Cinética experimental de humedad del grano de cacao a diferentes condiciones de temperatura

Es importante mencionar que las condiciones de 100 °C y por arriba de 140 °C fueron seleccionadas con objeto de investigación y para la simulación del proceso, debido a que

condiciones por arriba de 160 °C no son recomendables desde el punto de vista de calidad sensorial para el tostado de granos de cacao. La figura 5 muestra los resultados obtenidos del registro de temperatura al interior de un grano de cacao durante el tostado bajo diferentes condiciones iniciales de temperatura impuestas en el tostador (para la fase continua). En estudios de tostado de café reportados por Hernández *et al.* (2007), la temperatura al interior del grano iguala a la condición de entrada entre los 100 y 150 s, lo cual es relativamente rápido, comparando con respecto al tostado de granos de cacao (figura 5). La temperatura al interior del grano requiere de un mayor tiempo para alcanzar la condición inicial impuesta para temperatura, encontrándose un punto de inflexión aproximadamente después de los 5 minutos.

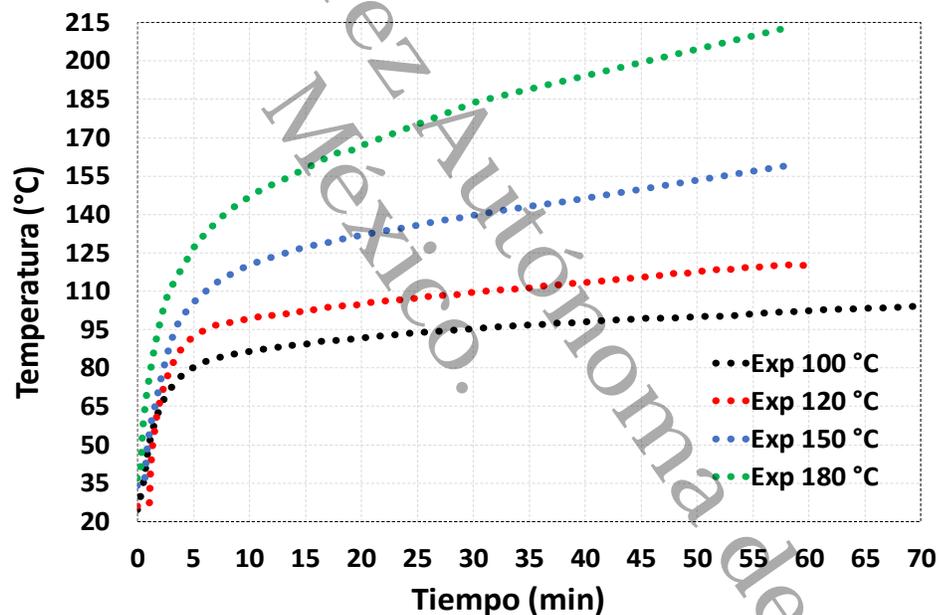


Figura 5. Temperatura del grano de cacao durante las condiciones de temperatura impuestas en el tostador

En el caso de temperatura de 150 °C los granos de cacao superaron la temperatura inicial seleccionada como condición inicial para la fase continua. Lo anterior, sugiere que los granos absorben demasiado calor y la condición de flujo de aire no es suficiente para disipar el calor bajo estas condiciones límites de temperatura y ello conlleva a que las reacciones exotérmicas responsables del aroma son reducidas y los granos comiencen a carbonizarse, tal y como menciona

Hernández *et al.* (2007). Este comportamiento es evidente en la figura 6, la cual muestra la cinética de la temperatura en el seno del lecho dentro de la cámara de tostado. En el análisis previo, hay que reflexionar sobre la alimentación de los granos de cacao a la cámara de tostado. Inicialmente el tostador es precalentado hasta alcanzar la temperatura seleccionada que representa un calentamiento directo al cilindro y este calienta el aire que fluye, es entonces que se introduce los granos de cacao y se origina un choque térmico entre la temperatura de los granos y el aire que fluye. La alimentación de los granos de cacao no es instantánea, sino gradual, por lo que el comportamiento de un mínimo en la curva del descenso de temperatura se observó al mismo tiempo, bajo diferentes condiciones de temperatura (Figura 6 a y b), siendo este equivalente a 2.5 minutos en promedio. Lo anterior, marca una fase de precalentamiento del grano que se referencia como una fase endotérmica, la cual alcanza un mínimo en la curva de la temperatura, posteriormente existe una recuperación en la temperatura que se conoce como fase exotérmica, la cual alcanza las condiciones iniciales de la cámara de tostado o la supera (esto en función de que la temperatura exceda cierta condición, antes comentada). Este tipo de curvas experimentales son típicas durante el tostado de café y se realizan con el fin de seleccionar los puntos de inicio de reacciones de Maillard. También es importante debido a que definen aspectos de sobretostado, por que el registro de la temperatura del grano es un indicador del grado de tostado y su relación con las reacciones que se llevan a cabo y tienen un papel preponderante en los aspectos de sabor y aroma, tal y como han sido descritos en la revisión de la literatura.

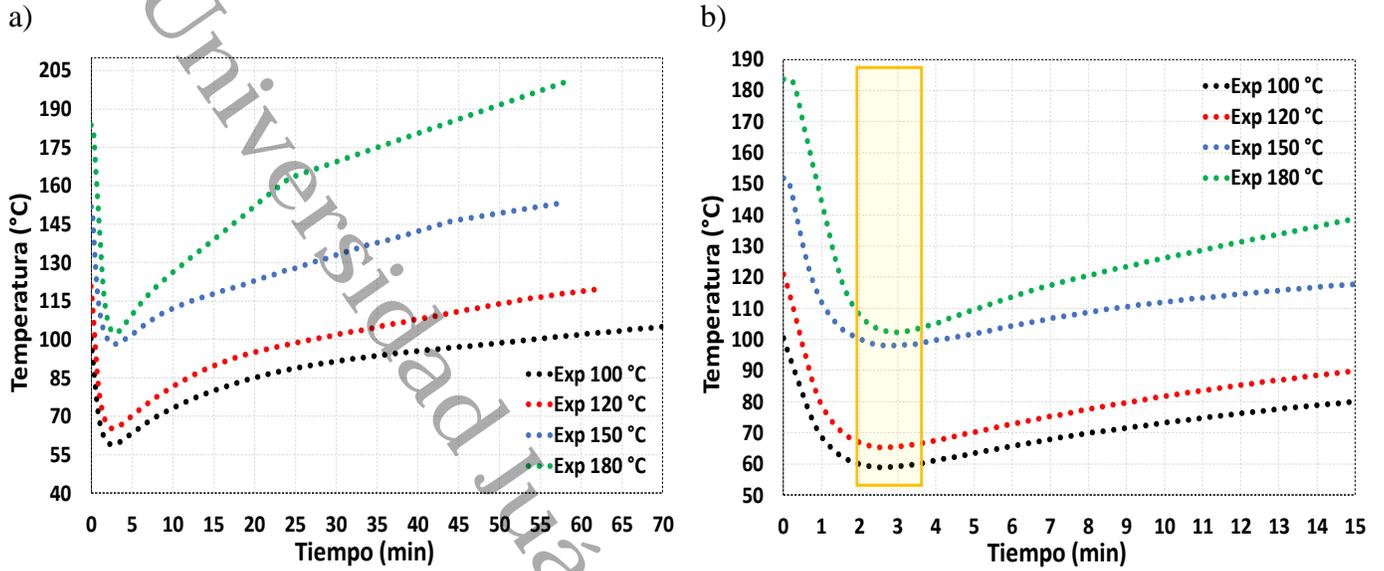


Figura 6. Comportamiento de la temperatura en el tostador de granos de cacao. a) Temperatura en el seno del lecho del cacao al interior del tostador. b) Tiempo en el que termina el enfriamiento de la cámara de tostado por el choque térmico e inicia el incremento

4.2 Modelo propuesto y análisis

De acuerdo al análisis de los modelos de transferencia de masa y energía sobre secado se propuso la consideración de las expresiones para un modelo macroscópico (Herman-Lara *et al.*, 2005, Luna *et al.*, 2005 y Hernández-Díaz *et al.*, 2013) para la fase fluida constituida por el aire y dispersa por los granos de cacao:

$$\frac{dX_{\beta j}}{dt} = \frac{k_{c\beta}a(X_{\beta j i} - X_{\beta j})}{1 - \varepsilon} \quad (4.1)$$

$$\frac{dX_{\gamma j}}{dt} = \frac{k_{c\gamma}a(X_{\gamma j i} - X_{\gamma j})}{\varepsilon} - \frac{G_{\gamma}(X_{\gamma j} - X_{\gamma j-1})}{\rho_{\gamma}\varepsilon V_j} \quad (4.2)$$

$$\frac{dT_{\beta j}}{dt} = \frac{h_{\beta}a(T_{j i} - T_{\beta j})}{\rho_{\beta}(1 - \varepsilon)(Cp_{\beta} + Cp_w X_{\beta j})} - \frac{Cp_w T_{\beta j}}{(Cp_{\beta} + Cp_w X_{\beta j})} \frac{dX_{\beta j}}{dt} - \frac{G_{\beta}[(Cp_{\beta} + Cp_w X_{\beta j})T_{\beta j} - (Cp_{\beta} + Cp_w X_{\beta j-1})T_{\beta j-1}]}{\rho_{\beta}(1 - \varepsilon)V_j(Cp_{\beta} + Cp_w X_{\beta j})} + \frac{Q}{\rho_{\beta}(1 - \varepsilon)V_j(Cp_{\beta} + Cp_w X_{\beta j})} \quad (4.3)$$

$$\frac{dT_{\gamma j}}{dt} = \frac{h_{\gamma} a (T_{\gamma j} - T_{ji})}{\rho_{\gamma} \varepsilon (Cp_{\gamma} + Cp_{wv} X_{\gamma j})} + \frac{k_{c\beta} a \rho_{\beta} (X_{\beta j} - X_{\beta ji}) \lambda}{\rho_{\gamma} \varepsilon (Cp_{\gamma} + Cp_{wv} X_{\gamma j})} - \frac{(H_{wv} + Cp_{wv} T_{\gamma j})}{(Cp_{\gamma} + Cp_{wv} X_{\gamma j})} \frac{dX_{\gamma j}}{dt} - \frac{G_{\gamma} \{ [Cp_{\gamma} T_{\gamma j} + (H_{wv} + Cp_{wv} T_{\gamma j}) X_{\gamma j}] - [Cp_{\gamma} T_{\gamma j-1} + (H_{wv} + Cp_{wv} T_{\gamma j-1}) X_{\gamma j-1}] \}}{\varepsilon \rho_{\gamma} V_j (Cp_{\gamma} + Cp_{wv} X_{\gamma j})} \quad (4.4)$$

Las ecuaciones 4.1 a 4.4 representan el modelo dinámico propuesto en la presente investigación. Las ecuaciones representan un balance másico de ecuaciones macroscópicas para las fases continua (aire) y dispersa (cacao) al interior de una unidad de tostado en tambor rotatorio considerado como una unidad de mezcla completa. La ecuación 4.1 y 4.2 consideran el balance de masa y toman en cuenta la transferencia de masa interna y alrededor de los granos a tostar. El flux de agua que llega a la interface por el lado de la fase dispersa debe ser igual al flux de agua que sale por la interface del lado de la fase continua por lo que las expresiones 4.1 y 4.2 consideran coeficientes convectivos de transferencia de masa. Esto lleva a considerar a que las ecuaciones de transferencia son similares a las utilizadas en las operaciones unitarias de contacto.

La ecuación 4.3 describe los cambios de temperatura en la fase dispersa considerando el flux de transferencia de calor (primer término de la derecha) y de forma acoplada el término de variación de humedad (segundo término de la derecha), los términos adicionales consideran los mecanismos convectivos de flujo al sistema de tostado. Adicionalmente un término de rapidez de generación de calor. La ecuación 4.4 describe la dinámica de temperatura en la fase continua considerando el flux de transferencia de calor, los calores latentes de vaporización del agua (segundo término del lado derecho), los flujos convectivos de transferencia de calor (cuarto término) y las ecuaciones restantes que satisfacen el balance de calor. Resolviendo las ecuaciones con condiciones iniciales hasta alcanzar un estado estacionario es equivalente a obtener las ecuaciones de diseño.

4.3 Resultados de simulación

La cinética de humedad y temperatura en la fase continua (γ) y dispersa (β) simuladas y experimentales entre 100 °C y 220 °C son graficadas en las Figuras 7-10. Los resultados de simulación a partir del modelo propuesto no han sido ajustados para describir ni las cinéticas de humedad o de temperatura. Los datos experimentales y las condiciones impuestas en el modelo para el caso de temperatura de aire son constantes, mientras que las propiedades termofísicas son evaluadas en cada paso de la solución del modelo. Con los datos de simulación para cada una de las variables se utilizó el R^2 y RMSE para establecer la correlación entre los datos experimentales y los predichos. En la figura 4.4, se presenta la cinética de humedad adimensional del grano de cacao durante el tostado de cacao a diferentes condiciones de temperatura entre 100-220 °C, presentándose un R^2 con una correlación >0.9 para tres temperaturas evaluadas (140-220), con desviaciones atribuidas de carácter experimental, estas desviaciones han sido reportadas ampliamente en estudios de modelación en el caso de otros productos y/o procesos (Herman *et al.*, 2001, Palencia *et al.*, 2002, García-Alamilla *et al.*, 2007, Hernández *et al.*, 2013). Lo anterior, se debe a que las mediciones de humedad para el trabajo de investigación son analizadas fuera de línea, es decir, tomando una muestra aleatoria y determinando la humedad bajo un método gravimétrico, lo que provoca desviaciones de la cinética real debido a los errores experimentales. Esto de forma particular es más acentuado en el tostado de los granos, considerando que la humedad esta por debajo del equilibrio. La cinética que presento una mayor desviación entre los datos simulados y experimentales fue la de 100 °C, lo cual puede ser atribuido a que esta condición de temperatura es una condición baja para el tostado y se puede considerar como un aspecto de subtostado debido a que las reacciones características de este proceso no se alcanzan. Las reacciones más referenciadas son las Maillard, la cuales son un conjunto de reacciones que

establecen en tres etapas, pero que dependen de la temperatura (Ruan *et al.*, 2018; Lund y Ray, 2017; Taş y Gökmen, 2016; Van Boekel, 2006; Martins *et al.*, 2001).

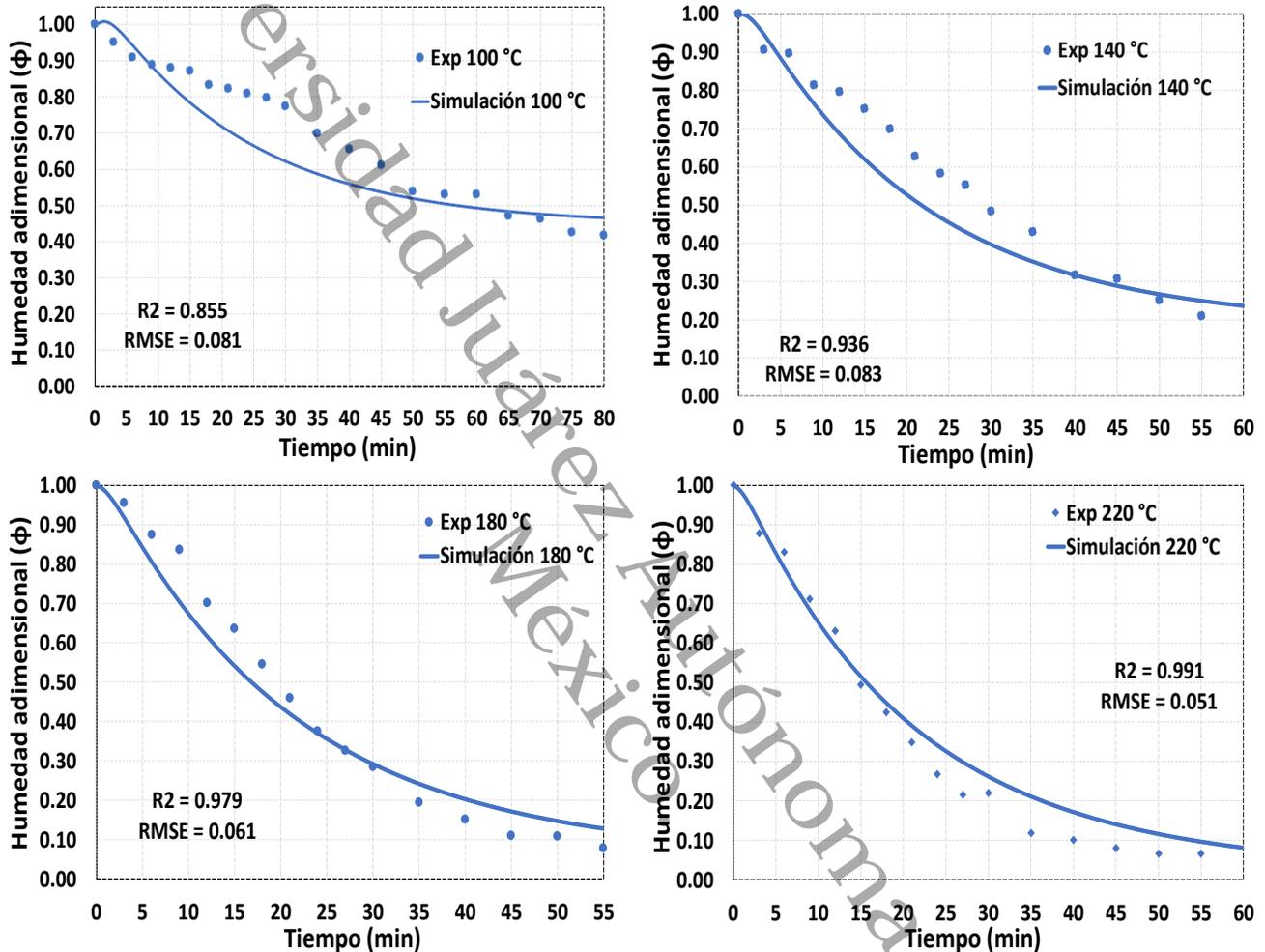


Figura 7. Humedad del grano de cacao experimental y simulado durante el tostado a diferentes condiciones de temperatura constante

La figura 8 muestra el comportamiento cinético de la temperatura del grano experimental y simulada a diferentes condiciones de temperatura del aire (100-180 °C). El R^2 fue menor al reportado que para el caso de la humedad, sin embargo, en todos los casos fue mayor a 0.80, presentándose la mejor correlación por arriba de temperatura de 100 °C. Diferentes autores han mostrado que un $R^2 > 0.70$ es adecuado entre resultados de modelación y experimental, lo anterior,

está en función de la gran cantidad de variables que intervienen durante un proceso, que consisten desde la composición química, mecanismos de transporte y reacciones. Un punto de inflexión característico se presentó en los datos experimentales, el cual está como función del tiempo, coincidiendo a los 5 minutos de tostado aproximadamente, recorriéndose ligeramente a temperatura de 150 °C y con mayor desplazamiento a 180 °C.

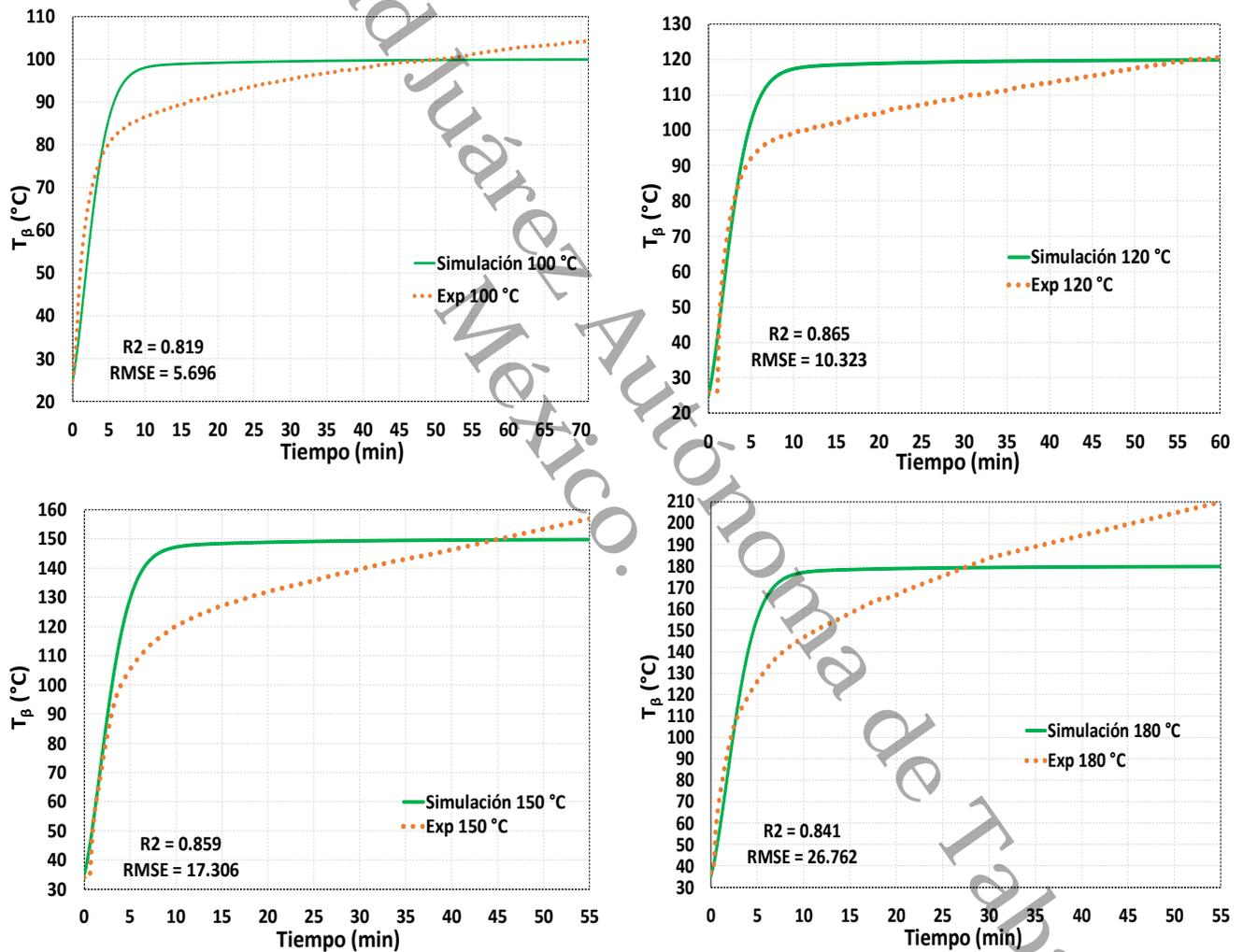


Figura 8. Temperatura del grano de cacao experimental y simulado durante el tostado a diferentes condiciones de temperatura constante

Este punto de inflexión es similar a los resultados de simulación. Sin embargo, la temperatura que se alcanzó en este punto fue diferente entre el experimental y la simulación, lo

que provoca las desviaciones en la estimación del R^2 . Esta diferencia puede ser atribuida a un submuestreo de la muestra o a un sobremuestreo. En caso de café las temperaturas utilizadas para el tostado se encuentran entre 180 a 270 °C, mientras que para el caso de cacao entre 110 a 150 °C (Ching Lik Hii *et al.*, 2017; Żyżelewicz *et al.*, en 2016; Zzaman y Yang, 2013; Frauendorfer y Schieberle, 2008; Krysiak y Motyl-Patelska, 2006), esto condiciona los aspectos de submuestreo y sobremuestreo, sin embargo, en términos de generar suficiente información sobre el comportamiento de la humedad en diferentes temperaturas, en el presente estudio de investigación, se abordó temperaturas por debajo del límite inferior y superior que reportan las referencias bibliográficas.

La figura 9 muestra las cinéticas de temperatura en el aire (T_γ) en contacto con los granos de cacao en el seno del sistema de tostado. Estas curvas son características para determinar una fase endotérmica y exotérmica del proceso de tostado. Como se observó en las distintas gráficas de la figura 9 el coeficiente R^2 es muy bajo. Sin embargo, esto es debido a un hecho que no se considera en el modelo matemático y que corresponde a las diferencias entre el momento en que inicia el proceso de simulación y el inicio del momento del tostado. Es decir, la introducción de los granos de cacao al tostador a través de la tolva de alimentación representa una perturbación del tipo impulso (Pulso de Dirac). Esto provoca, una absorción de calor instantánea de los granos de cacao, lo que ocasiona una disminución de la temperatura del aire tal como se muestra en los resultados experimentales de la figura 9, sin embargo, la introducción de la cantidad de cacao al tostador no es instantánea, es decir hay un tiempo requerido para llenar con la cantidad de cacao al tostador y ello provoca que el diferencial de temperatura no sea instantáneo. En función de lo anterior, el modelo simula el comportamiento cinético de la temperatura del aire, considerando que la alimentación de cacao al interior se lleva al instante, por lo que la disminución es instantánea y ello origina las diferencias que se muestran entre el modelo simulado y el experimental.

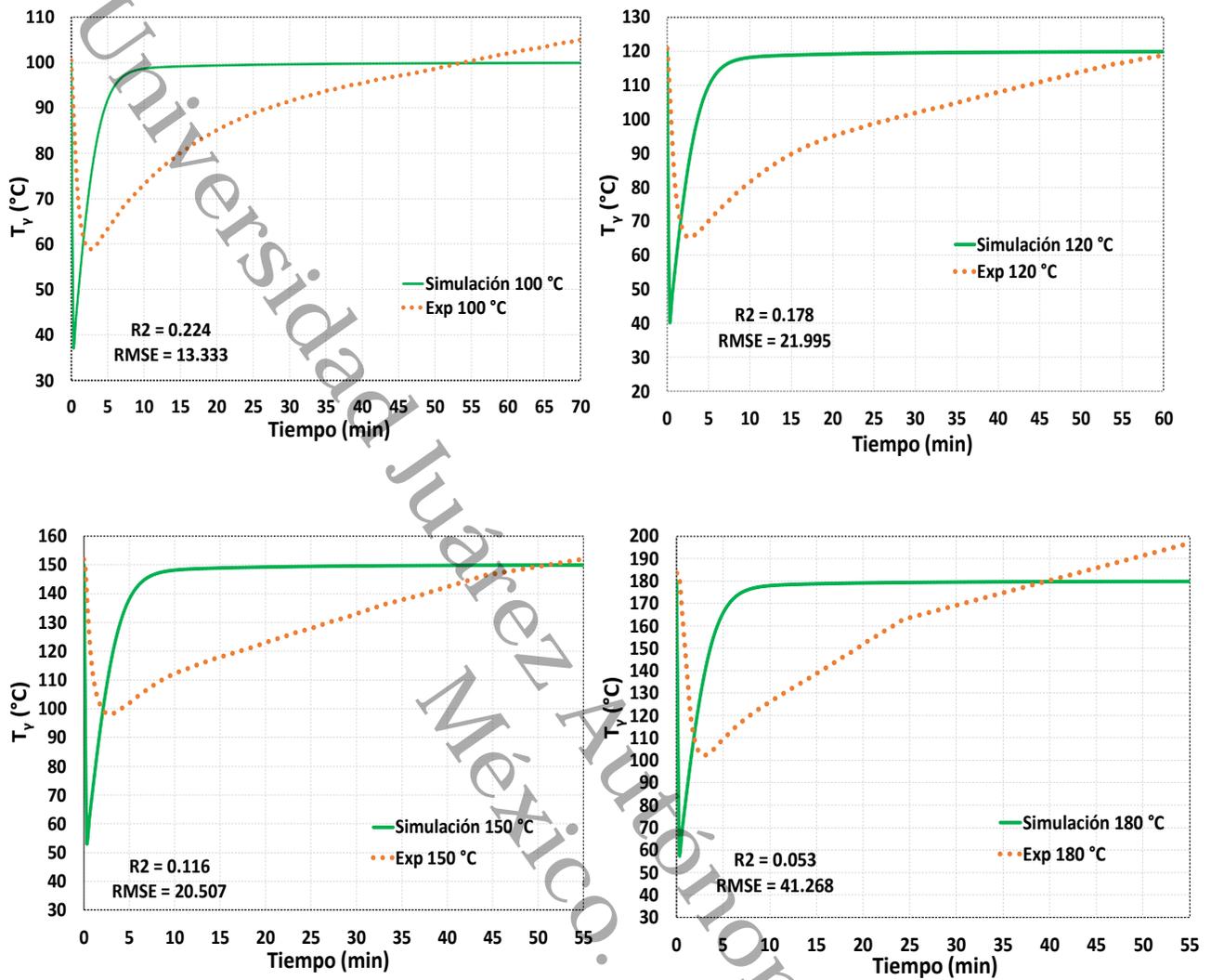


Figura 9. Temperatura del aire en el seno del tostador a diferentes condiciones de temperatura impuestas

Por otro lado, mientras el modelo predice que la temperatura alcanza el punto de estabilidad de la condición inicial aproximadamente a los 5 min, dato que es similar al punto de inflexión en el caso de la temperatura de un grano de cacao. Las cinéticas experimentales de temperaturas se incrementan gradualmente hasta regresar al punto de estabilidad en un tiempo mayor. El tiempo para alcanzar el valor de la condición inicial es función de la temperatura impuesta, así para la

temperatura de 180 °C se observó una disminución máxima de 80 °C, mientras que para 100 °C esta disminución fue de 40 °C.

La figura 10 muestra el comportamiento de la humedad en fase continua (X_γ). Para este caso no se tienen mediciones experimentales, debido a la falta de instrumentación en el tostado para esta variable, por lo que la simulación es una herramienta que nos permite observar la cinética como función del tiempo de tostado. En todos los casos que se presentan en la figura 10 se consideró una condición de humedad inicial de 8×10^{-4} kg agua / kg m.s. y la condición que se cambió fue la temperatura de tostado.

Estos resultados coinciden en comportamiento, al presentar un incremento de la humedad en los primeros cinco minutos como consecuencia de la reducción de la humedad en la fase dispersa (X_β) que se difunde a la fase continua (X_γ) provocando un máximo para posteriormente disminuir en la búsqueda de la condición de equilibrio, que está dada en funciones de las condiciones de humedad inicial de entrada. Cabe mencionar, que las condiciones de humedad en el aire (X_γ) en condiciones reales están influenciadas por las condiciones ambientales de humedad relativa, debido a que el tostador no tiene un sistema para controlar las condiciones de entrada de humedad.

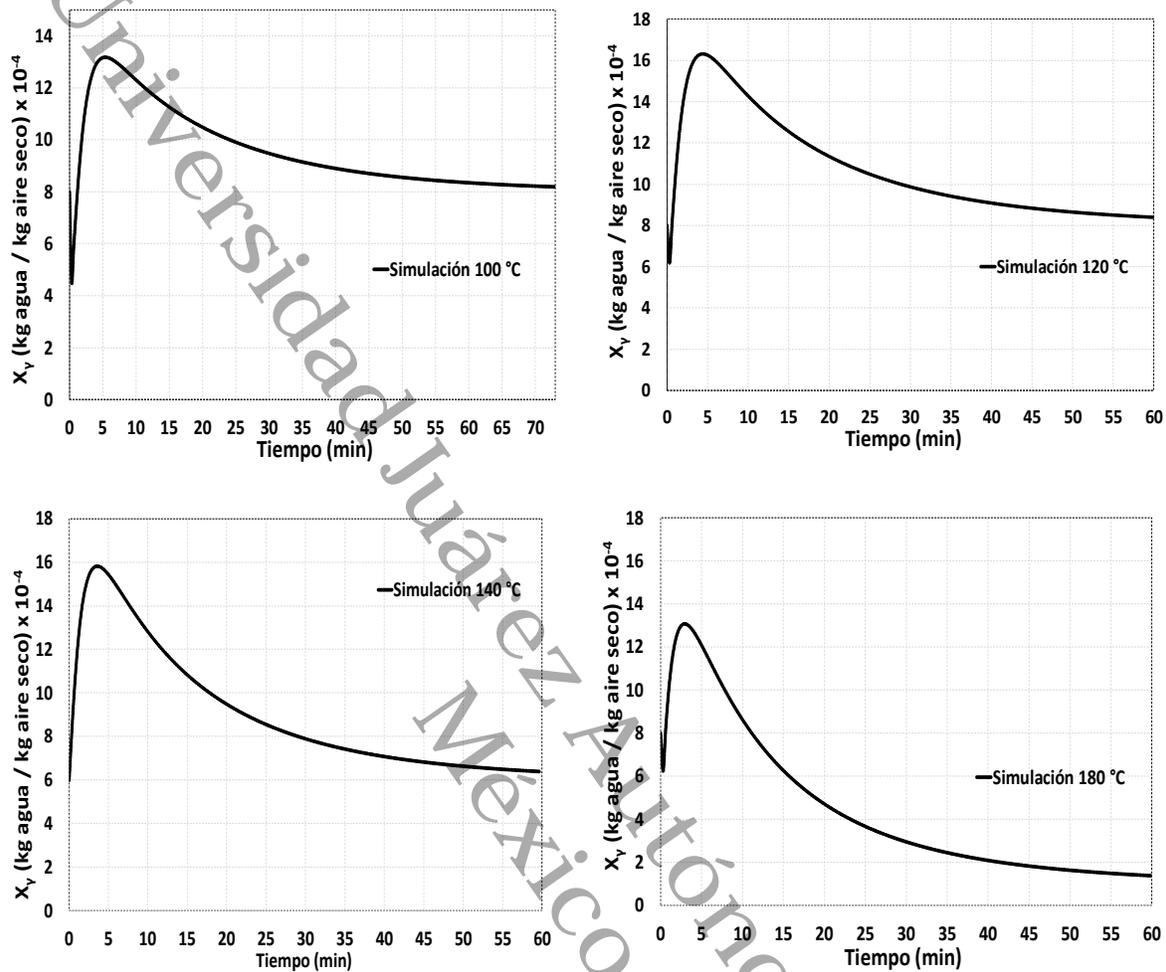


Figura 10. Humedad del aire (X_γ) simulado bajo diferentes condiciones de temperatura impuestas

4.3.1 Análisis de simulación para temperatura y flujo másico

Haciendo uso del modelo propuesto se realizó un análisis de simulación de algunas de las variables independientes del trabajo propuesto, lo que permitió determinar parámetros críticos en tostado. El modelo es una herramienta útil porque permite optimizar recursos en tiempo y materia prima al no realizar experimentos. El análisis de sensibilidad consistió en colocar distintas condiciones de entrada para el modelo y analizar los valores obtenidos de salida, así se impuso distintas condiciones de temperatura T_γ con valores no llevados a cabo en los experimentos para

la fase continua (Tabla 4) y distintas condiciones de caudal másico del aire caliente $G\gamma$ (Tabla 5). Se observó que el parámetro crítico es la temperatura, porque puede llevar a condiciones de humedad inferiores a la calidad deseada que puede tener repercusiones en los aspectos de calidad sensorial.

Tabla 4. Condiciones de simulación impuestas para condiciones en la fase continua durante el tostado de cacao

<i>Tiempo (min)</i>	60			
<i>Humedad Inicial grano (kg agua/kg grano seco)</i>	0.07			
<i>Humedad inicial aire (kg agua/kg aire seco)</i>	8×10^{-4}			
<i>Flujo másico aire (kg/h)</i>	1500			
<i>Temperatura Aire (°C)</i>	90	115	135	160
<i>Humedad final grano (kg agua/kg sólido seco)</i>	0.0344	0.0244	0.0193	0.0151

Tabla 5. Condiciones de simulación impuestas para condiciones en la fase continua durante el tostado de cacao

<i>Tiempo (min)</i>	60			
<i>Humedad Inicial grano (kg agua/kg grano seco)</i>	0.07			
<i>Humedad inicial aire (kg agua/kg aire seco)</i>	8×10^{-4}			
<i>Temperatura del aire (°C)</i>	115			
<i>Flujo másico aire (kg/h)</i>	250	1000	2000	3000
<i>Humedad final grano (kg agua/kg sólido seco)</i>	0.0322	0.0251	0.0241	0.0237

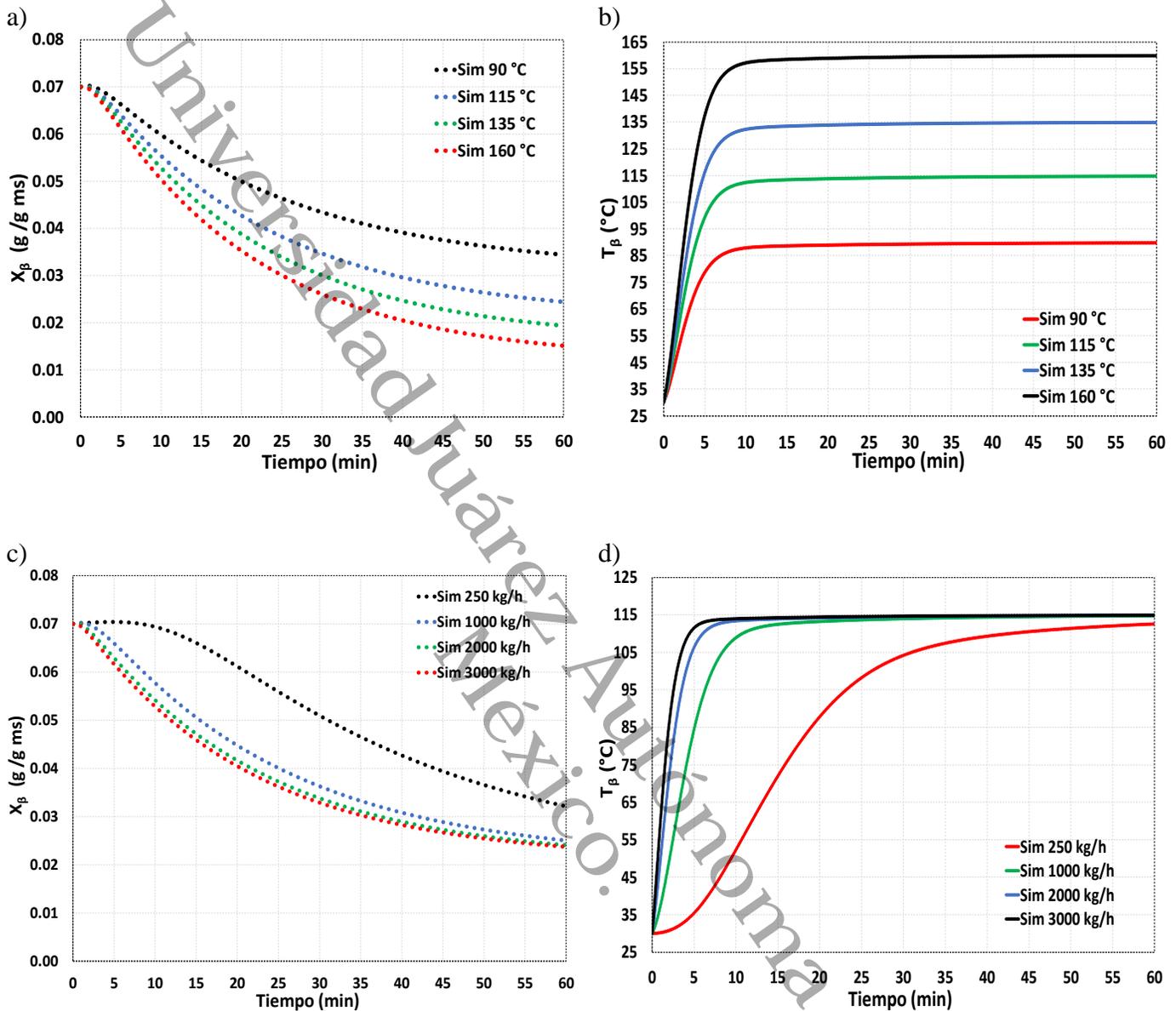


Figura 11. Simulación de humedad y temperatura bajo diferentes condiciones de simulación de temperatura del aire (T_{γ}) y flujo másico (G_{γ}) durante el tostado de cacao

La figura 11 muestra la simulación de la cinética de humedad del grano (X_{β}) y temperatura del grano (T_{β}) bajo diferentes condiciones de temperatura del aire (T_{γ}), pero manteniendo un flujo másico de aire constante (Figura 11 a y b). Observe la figura 11 c y d donde se presentan las cinéticas de humedad del grano (X_{β}) y temperatura del grano (T_{β}) a temperatura del aire constante (T_{γ}), pero variando el flujo másico. Las figuras muestran claramente que al cambiar un orden de

magnitud (de 250 a 1000 kg/h), se presentó un efecto significativo en la disminución de humedad. El efecto no se observó entre las condiciones al mismo nivel de magnitud.

4.3.2 Análisis por metodología de superficie de respuesta

Con el fin de evaluar el efecto simultaneo de las variables independientes: temperatura del aire (T_γ), flujo másico (G_γ) y tiempo de tostado se propuso un análisis por metodología de superficie de respuesta para la variable de humedad del grano (X_β) a partir del modelo propuesto y la simulación en la presente investigación. Este tipo de análisis es similar al propuesto por Luna-Solano *et al.* (2005)

La tabla 4.3 considera la matriz de tratamientos para las variables de estudio y los resultados de simulación para las condiciones propuestas en la matriz.

Tabla 6. Matriz de tratamientos de acuerdo con un diseño factorial 2^3 + puntos centrales y axiales

Temperatura del aire (T_γ) (°C)	Flujo másico aire (G_γ) (kg /h)	Tiempo (min)	X_1	X_2	X_3	Humedad final (X_β)
160	750	30	1	-1	-1	0.0365
120	750	50	-1	-1	1	0.0267
120	2250	30	-1	1	-1	0.0322
120	2250	50	-1	1	1	0.0243
160	750	30	1	-1	-1	0.0285
160	750	50	1	-1	1	0.0183
160	2250	30	1	1	-1	0.0252
160	2250	50	1	1	1	0.0166
106.364	1500	40	-1.6818	0	0	0.0324
173.636	1500	40	1.6818	0	0	0.0188
140	238.65	40	0	-1.6818	0	0.0359
140	2761.35	40	0	1.6818	0	0.0227
140	1500	23.182	0	0	-1.6818	0.0347
140	1500	56.818	0	0	1.6818	0.0189
140	1500	40	0	0	0	0.0237

Humedad inicial = 0.07 kg agua / kg m.s.

Los tratamientos en la tabla 6 fueron convertidos a variables codificadas en términos de las siguientes expresiones:

$$X_1 = \frac{T - [T_{nivel\ bajo} - T_{nivel\ alto}]/2}{[T_{nivel\ alto} - T_{nivel\ bajo}]/2}$$

$$X_2 = \frac{G_Y - [G_{nivel\ bajo} - G_{nivel\ alto}]/2}{[G_{nivel\ alto} - G_{nivel\ bajo}]/2}$$

$$X_3 = \frac{t - [t_{nivel\ bajo} - t_{nivel\ alto}]/2}{[t_{nivel\ alto} - t_{nivel\ bajo}]/2}$$

La tabla 7 muestra el análisis de varianza del modelo de regresión generado a partir de los tratamientos simulados en función de la variable de respuesta. Las estadísticas de regresión mostraron un coeficiente de determinación (R^2) de 0.935. El R^2 ajustado, el cual es un parámetro más adecuado para medir la correlación entre varias variables en modelos con varias variables independientes mostro un valor de 0.817.

Tabla 7. Análisis de varianza (ANOVA) del diseño central compuesto propuesto para el tostado de cacao en forma simplificada

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Regresión	9	0.00059605	6.6227e-05	7.9389	0.01725
Lineal	3	0.00055458	0.00018486	22.16	0.0025696
No lineal	6	4.1466e-05	6.911e-06	0.82844	0.59366
Residual	5	4.1711e-05	8.3421e-06		
Escases de ajuste	4	9.7106e-06	2.4276e-06	0.075864	0.97785
Error puro	1	3.2e-05	3.2e-05		

Un ANOVA correspondiente a cada variable de estudio de forma individual y efectos de interacción y cuadráticos mostró que la temperatura del aire (X_1), el flujo másico (X_2) y el tiempo (X_3) afectaron significativamente ($p < 0.01$) a la humedad del grano.

Tabla 8. Análisis de varianza por variable considerada en el diseño de estudio

	Estimado	Suma de cuadrados	tStat	p valor
Intercepto	0.023753	0.0028734	8.2667	0.00042253
X_1	-0.0040657	0.00085056	-4.7801	0.0049703
X_2	-0.0031455	0.000846	-3.7181	0.01374
X_3	-0.0052816	0.000846	-6.243	0.0015445
X_1X_2	0.00040661	0.0011709	0.34727	0.74253
X_1X_3	5.661e-05	0.0011709	0.048348	0.96331
X_2X_3	0.0015697	0.0011612	1.3518	0.23437
X_1^2	0.00059797	0.0011831	0.50542	0.63475
X_2^2	0.0019061	0.0011831	1.6111	0.16808
X_3^2	0.0010222	0.0011831	0.86402	0.42708

La ecuación 4.5 muestra los coeficientes de regresión lineales, de interacción y cuadráticos que permiten establecer los efectos sobre las variables de respuesta y que permiten generar la superficie de respuesta que se muestra en la figura 12. Se consideran todos los coeficientes en el modelo de la ecuación 4.5

$$\begin{aligned}
 \text{Humedad} = & 0.023753 - 0.0040657x_1 - 0.0031455x_2 - 0.0052816x_3 + 0.00040661x_1x_2 \\
 & - 5.661e - 05x_1x_3 + 0.0015697x_2x_3 + 0.00059797x_1^2 + 0.0019061x_2^2 \\
 & + 0.0010222x_3^2
 \end{aligned}
 \tag{4.5}$$

El modelo propuesto en la ecuación 4.5 indica que un incremento en las variables lineales provocara una disminución en la humedad del grano (X_{β}), las cuales son las variables significativas en el presente estudio. La figura 12 muestra la gráfica de superficie de respuesta generada a partir de los coeficientes del polinomio de respuesta. La superficie muestra claramente la variación de la humedad del grano y como disminuye como consecuencia del incremento del tiempo de tostado, del flujo másico y la temperatura del aire.

México.

Autónoma de Tabasco.

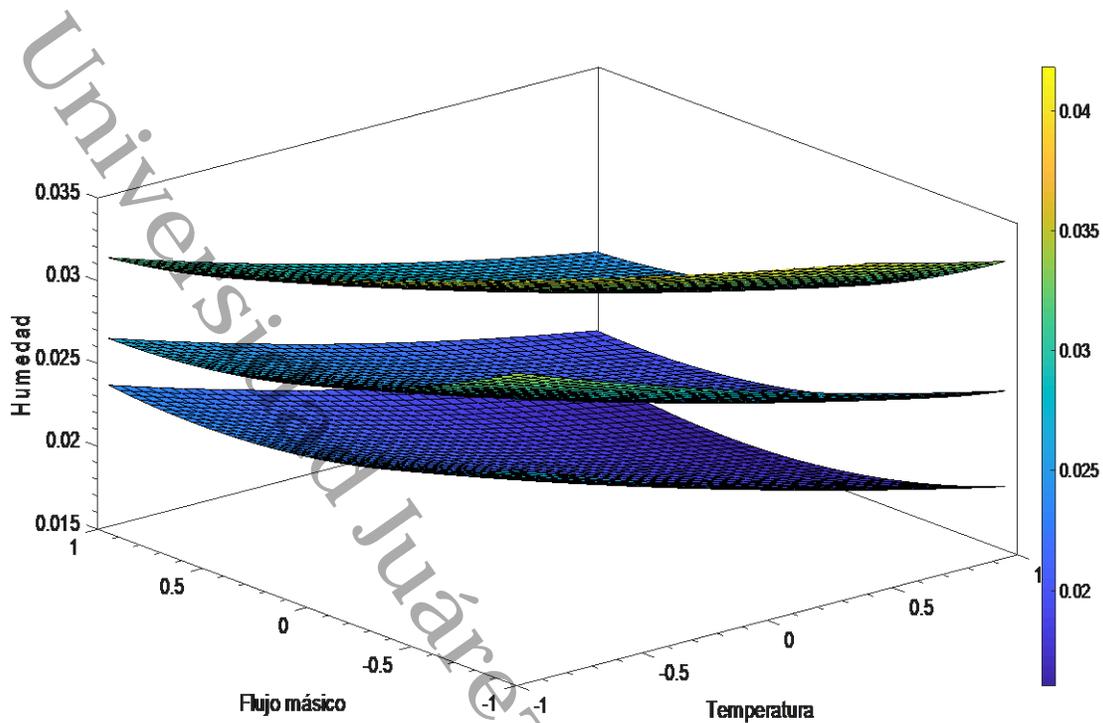


Figura 12. Superficie de respuesta de humedad del grano como función de los tres factores simulados a través de un diseño factorial central rotatable

Una de las grandes ventajas sobre la utilidad de reproducir las condiciones de la cinética de humedad vía simulación, es que se pueden acoplar con respecto a otras mediciones que consideren aspectos de calidad fisicoquímica del grano, tal y como lo presentó Luna-Solano *et al.* (2005) para el secado por aspersión de crema de levadura, donde consideraron el modelo macroscópico para generar los datos de humedad a partir del diseño experimental y midieron variables fisicoquímicas de calidad del producto. Lo anterior, permitió generar los datos para la optimización del proceso en función del costo de producción.

5. Conclusiones

El modelo macroscópico de transferencia de humedad y temperatura durante el tostado de cacao, propuesto en conjunto con las propiedades termofísicas y las simulaciones obtenidas, predijeron adecuadamente las variables de estudio (humedad y temperatura), con ajuste con respecto a los datos experimentales y con desviaciones de carácter experimental. El modelo macroscópico permite evaluar la sensibilidad de las variables de respuesta a diferentes condiciones iniciales de entradas impuestas al modelo. Así también, las simulaciones de las variables de respuesta se pueden utilizar para acoplarse con la metodología de superficie de respuesta y evaluar los efectos de forma significativa. Por lo que, el modelo propuesto puede ser usado satisfactoriamente para la predicción de las variables de tostado de temperatura y humedad de los granos de cacao, así como temperatura y humedad del aire, para el diseño e instrumentación de equipos y mediante el uso de herramientas estadísticas para la optimización de procesos de tostado.

Referencias Bibliográficas

- Abecia-Soria, L., Pezoa-García, N. H., & Amaya-Farfan, J. (2005). Qualities of Food Soluble Albumin and Biological Value of Protein in Cocoa (*Theobroma cacao* L.). *Journal of Food Science*, 70(4).
- Afoakwa, E. O., Quao, J., Budu, A. S., Takrama, J., & Saalia, F. K. (2011). Effect of pulp preconditioning on acidification, proteolysis, sugars and free fatty acids concentration during fermentation of cocoa (*Theobroma cacao* L.) beans. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 62(7), 755–764. <https://doi.org/10.3109/09637486.2011.581224>
- Alonso-Torres, B., Hernández-Pérez, J. A., Sierra-Espinoza, F., Schenker, S., & Yeretizian, C. (2013). Modeling and validation of heat and mass transfer in individual coffee beans during the coffee roasting process using computational fluid dynamics (CFD). *Chimia*, 67(4), 291–294. <https://doi.org/10.2533/chimia.2013.291>
- Anto, A., Bv, K., Gc, J., & Hebbar, U. H. (2016). Recent developments in superheated steam processing of foods - A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 56(13). <https://doi.org/10.1080/10408398.2012.740641>
- Aprotosoiaie, A. C., Luca, S. V., & Miron, A. (2015). Flavor Chemistry of Cocoa and Cocoa Products — An Overview. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15, 73–91. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12180>
- Baghdadi, Y. M., & Hii, C. L. (2017). Mass transfer kinetics and effective diffusivities during cocoa roasting. *Journal of Engineering Science and Technology*, 12(1), 127–137.

- Barrientos, L. D. P., Oquendo, J. D. T., Garzón, M. A. G., & Álvarez, O. L. M. (2019). Effect of the solar drying process on the sensory and chemical quality of cocoa (*Theobroma cacao* L.) cultivated in Antioquia, Colombia. *Food Research International*, 115(52), 259–267. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.08.084>
- Beg, M. S., Ahmad, S., Jan, K., & Bashir, K. (2017). Status, supply chain and processing of cocoa - A review. *Trends in Food Science and Technology*, 66, 108–116. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.06.007>
- Bertazzo, A., Agnolin, F., Comai, S., Zancato, M., Costa, C. V. L., Seraglia, R., & Traldi, P. (2011). The protein profile of *Theobroma cacao* L. seeds as obtained by matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25(14), 2035–2042. <https://doi.org/10.1002/rcm.5080>
- Bertazzo, A., Comai, S., Brunato, I., Zancato, M., & Costa, C. V. L. (2011). The content of protein and non-protein (free and protein-bound) tryptophan in *Theobroma cacao* L. beans. *Food Chemistry*, 124(1), 93–96. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.05.110>
- Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (2006). *Fenómenos de Transporte* (Segunda Ed). México: Limusa Wiley.
- Bordiga, M., Locatelli, M., Travaglia, F., Coisson, J. D., Mazza, G., & Arlorio, M. (2015). Evaluation of the effect of processing on cocoa polyphenols: Antiradical activity, anthocyanins and procyanidins profiling from raw beans to chocolate. *International Journal of Food Science and Technology*, 50(3), 840–848. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12760>
- Bottazzi, D., Farina, S., Milani, M., & Montorsi, L. (2012). A numerical approach for the analysis

- of the coffee roasting process. *Journal of Food Engineering*, 112(3), 243–252.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.04.009>
- Bouraoui, M., Richard, P., & Fichtali, J. (1993). A review of moisture content determination in foods using microwave oven drying. *Food Research International*, 26, 49–57.
- Bruce, D. M., & Giner, S. A. (1993). Mathematical modelling of grain drying in counter-flow Beds: Investigation of Crossover of air and grain temperatures. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 55, 143–161.
- Castro, A. M., Mayorga, E. Y., & Moreno, F. L. (2018). Mathematical modelling of convective drying of fruits: A review. *Journal of Food Engineering*, 223, 152–167.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.12.012>
- Chandrasekaran, S., Ramanathan, S., & Basak, T. (2013). Microwave food processing — A review. *Food Research International*, 52, 243–261.
- Copetti, M. V, Iamanaka, B. T., Pitt, J. I., & Taniwaki, M. H. (2014). Fungi and mycotoxins in cocoa : From farm to chocolate. *International Journal of Food Microbiology*, 178, 13–20.
<https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2014.02.023>
- Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion*. Bristol, England: Oxford University Press.
[https://doi.org/10.1016/0306-4549\(77\)90072-X](https://doi.org/10.1016/0306-4549(77)90072-X)
- Cubillos Bojacá, A. F., García Muñoz, M. C., Calvo Salamanca, A. M., Carvajal Rojas, G. H., & Tarazona-Díaz, M. P. (2019). Study of the physical and chemical changes during the maturation of three cocoa clones, EET8, CCN51, and ICS60. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, (December 2018). <https://doi.org/10.1002/jsfa.9882>

- Dai, J., & Mumper, R. J. (2010). Plant phenolics: Extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. *Molecules*, 15(10), 7313–7352. <https://doi.org/10.3390/molecules15107313>
- Datta, A. K. (2008). Status of physics-based models in the design of food products, processes, and equipment. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 7(1), 121–129. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2007.00030.x>
- Datta, A. K., & Davidson, P. M. (2000). Microwave and Radio Frequency Processing. *Journal of Food Science*, 65(8), 32–41.
- de Brito, E. S., Pezoa-García, N. H., Gallao, M., Cortelazzo, A. L., Fevereiro, P. S., & Braga, M. R. (2000). Structural and chemical changes in cocoa *Theobroma cacao* L during fermentation, drying and roasting. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81(2), 281–288(8). [https://doi.org/10.1002/1097-0010\(20010115\)81](https://doi.org/10.1002/1097-0010(20010115)81)
- Di Mattia, C. D., Sacchetti, G., Mastrocola, D., & Serafini, M. (2017). From cocoa to chocolate: The impact of processing on in vitro antioxidant activity and the effects of chocolate on antioxidant markers in vivo. *Frontiers in Immunology*, 8(SEP), 1–7. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2017.01207>
- Diab, J., Hertz-schünemann, R., Streibel, T., & Zimmermann, R. (2014). Online measurement of volatile organic compounds released during roasting of cocoa beans. *Food Research International*, 63, 344–352. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.04.047>
- Diem, P., Walle, D. Van De, Clercq, N. De, Winne, A. De, Kadow, D., Lieberei, R., ... Durme, J. Van. (2015). Assessing cocoa aroma quality by multiple analytical approaches. *Food*

- Research International*, 77, 657–669. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.09.019>
- Djikeng, F. T., Teyomnou, W., Tenyang, N., Tiencheu, B., Morfor, A. T., Hako, B. A., Womeni, H. M. (2018). Effect of traditional and oven roasting on the physicochemical properties of fermented cocoa beans. *Heliyon*, 4, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00533>
- Domínguez-Pérez, L.A.; Concepción-Brindis, I.; Lagunes-Gálvez, L.M.; Barajas-Fernández, J.; Márquez-Rocha, F.J.; García-Alamilla, P. Kinetic Studies and Moisture Diffusivity During Cocoa Bean Roasting. *Processes* 2019, 7, 770
- Fabbri, A., Cevoli, C., Alessandrini, L., & Romani, S. (2011). Numerical modeling of heat and mass transfer during coffee roasting process. *Journal of Food Engineering*, 105(2), 264–269. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.02.030>
- Fadai, N. T., Melrose, J., Please, C. P., Schulman, A., & Van Gorder, R. A. (2017). A heat and mass transfer study of coffee bean roasting. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 104, 787–799. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.08.083>
- Felipe, C. A. S., & Barrozo, M. A. S. (2003). Drying of soybean seeds in a concurrent moving bed: Heat and mass transfer and quality analysis. *Drying Technology*, 21(3), 439–456. <https://doi.org/10.1081/DRT-120018456>
- Figueroa-Hernández, C., Mota-Gutierrez, J., & Ferrocino, I. (2019). The challenges and perspectives of the selection of starter cultures for fermented cocoa beans. *International Journal of Food Microbiology*, 301(January), 41–50.
- Frauendorfer, F., & Schieberle, P. (2008). Changes in Key Aroma Compounds of Criollo Cocoa. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 10244–10251.

- Galvão, A., Menezes, T., Nara, N., Lacerda, C., Reis, A., Andrade, D., ... Freitas, R. (2016). Investigation of chocolate produced from four different Brazilian varieties of cocoa (*Theobroma cacao* L.) inoculated with *Saccharomyces cerevisiae*. *Food Research International*, 81, 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.12.036>
- García-Alamilla, P., Lagunes-Gálvez, L. M., Barajas-Fernández, J., & García-Alamilla, R. (2017). Physicochemical changes of cocoa beans during roasting process. *Journal of Food Quality*, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/2969324>
- García-Alamilla, P., Salgado-Cervantes, M. A., Barel, M., Berthomieu, G., Rodríguez-Jimenes, G. C., & García-Alvarado, M. A. (2007). Moisture, acidity and temperature evolution during cacao drying. *Journal of Food Engineering*, 79(4), 1159–1165. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.04.005>
- García, M. A., & Ragazzo, A. (2000). Mathematical modeling of continuous dryers using the heat and mass transfer properties and product-air equilibrium relation. *Drying Technology: An International Journal*, 18(1–2), 67–80. <https://doi.org/10.1080/07373930008917693>
- Geankoplis, C. J. (1998). *Procesos de Transporte y operaciones unitarias*. México: Compañía editorial continental S A de C V.
- Gleichenhagen, M., & Schieber, A. (2016). Current challenges in polyphenol analytical chemistry. *Food Science*, 7, 43–49.
- Göncüoğlu Taş, N., & Gökmen, V. (2016). Effect of alkalization on the Maillard reaction products formed in cocoa during roasting. *Food Research International*, 89, 930–936. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.12.021>

- Göncüoğlu Taş, N., & Gökmen, V. (2017). Maillard reaction and caramelization during hazelnut roasting: A multiresponse kinetic study. *Food Chemistry*, 221, 1911–1922. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.11.159>
- Gutiérrez, T. J. (2017). State-of-the-Art Chocolate Manufacture: A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16, 1313–1344. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12301>
- Hannani, S. K., Hessari, E., Fardadi, M., & Jeddi, M. K. (2006). Mathematical modeling of cooking pots' thermal efficiency using a combined experimental and neural network method. *Energy*, 31, 2969–2985. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2005.11.006>
- Harry, K., & Frink, L. (2009). The Arctic Cooking Pot: Why Was It Adopted? *American Anthropologist*, 111(3), 330–343. <https://doi.org/10.1111/j.1548-1433.2009.01136.x>
- Herman-Lara, E., Salgado-Cervantes, M. A., & García-Alvarado, M. A. (2005). Mathematical simulation of convection food batch drying with assumptions of plug flow and complete mixing of air. *Journal of Food Engineering*, 68(3), 321–327. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.06.006>
- Herman, E., Rodríguez, G. C., & García, M. A. (2001). Mathematical modeling for fixed-bed drying considering heat and mass transfer and interfacial phenomena. *Drying Technology: An International Journal*, 19(1), 137–154. <https://doi.org/10.1081/DRT-100107503>
- Hernández-Díaz, W. N., Hernández-Campos, F. J., Vargas-Galarza, Z., Rodríguez-Jimenes, G. C., & García-Alvarado, M. A. (2013). Coffee grain rotary drying optimization. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 12(2), 315–325.

- Hernández, J. A., Heyd, B., Irlles, C., Valdovinos, B., & Trystram, G. (2007). Analysis of the heat and mass transfer during coffee batch roasting. *Journal of Food Engineering*, 78(4), 1141–1148. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.12.041>
- Hii, C. L., Law, C. L., Suzannah, S., Misnawi, & Cloke, M. (2009). Polyphenols in cacao (*Theobroma cacao* L.). *Asian Journal of Food and Agro-Industry*, 2(04), 702–722.
- Hii, C. L., Menon, A. S., Chiang, C. L., & Sharif, S. (2017). Kinetics of hot air roasting of cocoa nibs and product quality. *Journal of Food Process Engineering*, 40(3), 1–6. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12467>
- Himmelblau, D. M. (1997). *Principios básicos y cálculos en ingeniería química* (Sexta). Estado de México.
- Holdsworth, S. D. (1971). Dehydration of food products: A review. *Journal of Food Technology*, 6, 331–370. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1971.tb01623.x>
- Hu, S. J., Kim, B. Y., & Baik, M. Y. (2016). Physicochemical properties and antioxidant capacity of raw, roasted and puffed cacao beans. *Food Chemistry*, 194, 1089–1094. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.08.126>
- Huang, X., Teye, E., Owusu-Sekyere, J. D., Takrama, J., Sam-Amoah, L. K., Yao, L., & Firempong, C. K. (2014). Simultaneous Measurement of Titratable Acidity and Fermentation Index in Cocoa Beans by Electronic Tongue Together with Linear and Non-linear Multivariate Technique. *Food Analytical Methods*, 7(10), 2137–2144. <https://doi.org/10.1007/s12161-014-9862-2>
- Huang, Y., & Barringer, S. A. (2011). Monitoring of Cocoa Volatiles Produced during Roasting

- by Selected Ion Flow Tube-Mass Spectrometry (SIFT-MS). *Journal of Food Science*, 76(2), 279–286. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2010.01984.x>
- Jha, S. N. (2005). Mathematical simulation of roasting of grain. *Journal of Food Engineering*, 71(3), 304–310. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.03.006>
- Jinap, S., Jamilah, B., & Nazamid, S. (2005). Changes in polyphenol ability to produce astringency during roasting of cocoa liquor. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(August 2004), 917–924. <https://doi.org/10.1002/jsfa.1954>
- John, W. A., Böttcher, N. L., Aßkamp, M., Bergounhou, A., Kumari, N., Ho, P. W., ... Ullrich, M. S. (2019). Forcing fermentation: Profiling proteins, peptides and polyphenols in lab-scale cocoa bean fermentation. *Food Chemistry*, 278(November 2018), 786–794. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.11.108>
- Jumnongpon, R., Chaiseri, S., Hongsprabhas, P., Healy, J. P., Meade, S. J., & Gerrard, J. A. (2012). Cocoa protein crosslinking using Maillard chemistry. *Food Chemistry*, 134(1), 375–380. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.02.189>
- Kocadağlı, T., & Gökmen, V. (2016). Multiresponse kinetic modelling of Maillard reaction and caramelisation in a heated glucose/wheat flour system. *Food Chemistry*, 211, 892–902. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.150>
- Kongor, J. E., Hinneh, M., de Walle, D. Van, Afoakwa, E. O., Boeckx, P., & Dewettinck, K. (2016). Factors influencing quality variation in cocoa (*Theobroma cacao* L.) bean flavour profile - A review. *Food Research International*, 82, 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.01.012>

- Krishnamurthy, K., Khurana, H. K., Jun, S., Irudayaraj, J., & Demirci, A. (2008). Infrared Heating in Food Processing: An Overview. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 7, 2–13.
- Krysiak, W. (2006). Influence of roasting conditions on coloration of roasted cocoa beans. *Journal of Food Engineering*, 77(3), 449–453. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.07.013>
- 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. <https://doi.org/10.3989/gya.114910>
- Krysiak, W., Adamski, R., & Zyzelewicz, D. (2013). Factors Affecting the Color of Roasted Cocoa Bean. *Journal of Food Quality*, 36(1), 21–31. <https://doi.org/10.1111/jfq.12009>
- Krysiak, W., & Motyl-patelska, L. (2006). Effects of air parameters on changes in temperature inside roasted cocoa beans. *Acta Agrophysica*, 7(1), 113–127.
- Lares, A. M. del C., Gutiérrez, R., Pérez, E., & 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.
- Li, J., Liang, Q., & Bennamoun, L. (2016). Superheated steam drying : Design aspects , energetic performances , and mathematical modeling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 1562–1583. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.033>
- Lik Hii, C., Menon, A. S., Lai Chiang, C., & Sharif, S. (2016). Kinetics of hot air roasting of cocoa nibs and product quality. *Journal of Food Process Engineering*, 40(3), 1–6.

<https://doi.org/10.1111/jfpe.12467>

- Llave, Y., Takemori, K., Fukuoka, M., Takemori, T., Tomita, H., & 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. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.01.013>
- Luna-Solano, G., Salgado-Cervantes, M. A., Rodríguez-Jimenes, G. C., & García-Alvarado, M. A. (2005). Optimization of brewer's yeast spray drying process. *Journal of Food Engineering*, 68(1), 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.05.019>
- Lund, M. N., & Ray, C. A. (2017). Control of Maillard Reactions in Foods: Strategies and Chemical Mechanisms. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(23), 4537–4552. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b00882>
- Mabrouk, S. Ben, Khiari, B., & Sassi, M. (2006). Modelling of heat and mass transfer in a tunnel dryer. *Applied Thermal Engineering*, 26, 2110–2118. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.04.007>
- Magalhães, I., Figueiredo, L. De, Santos, C., Lima, N., & Freitas, R. (2018). Volatile compounds and protein profiles analyses of fermented cocoa beans and chocolates from different hybrids cultivated in Brazil. *Food Research International*, 109(April), 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.04.012>
- Marseglia, A., Sforza, S., Faccini, A., Bencivenni, M., Palla, G., & Caligiani, A. (2014). Extraction, identification and semi-quantification of oligopeptides in cocoa beans. *Food Research International*, 63, 382–389. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.03.046>

- Martín, M. Á., & Ramos, S. (2017). Health beneficial effects of cocoa phenolic compounds: a mini-review. *Food Science*, *14*, 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2016.12.002>
- Martins, S. I. F. S., Jongen, W. M. F., & Van Boekel, M. A. J. S. (2001). A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling. *Trends in Food Science and Technology*, *11*, 364–373.
- Mujumdar, A. S. (1987). *Handbook of Industrial Drying*. New York: Marcel Dekker Inc. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2017.05.006>
- Mulet, A. (1994). Drying Modelling and Water Ditsivity in Carrots and Potatoes. *Journal of Food Engineering*, *22*(8), 329–348. Retrieved from <https://osu.illiad.oclc.org/illiad/osu/illiad.dll?Action=10&Form=75&Value=1534471>
- Nazaruddin, R., Seng, L. K., Hassan, O., & Said, M. (2006). Effect of pulp preconditioning on the content of polyphenols in cocoa beans (*Theobroma Cacao* L.) during fermentation, *24*, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2006.03.013>
- Oliveira, P., Merlo, D., Taminato, F., Luiza, M., Tucci, S., & Efraim, P. (2013). Behavior of *Salmonella* during fermentation , drying and storage of cocoa beans. *International Journal of Food Microbiology*, *167*(3), 363–368. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2013.10.003>
- Oliviero, T., Capuano, E., Cämmerer, B., & Fogliano, V. (2009). Influence of roasting on the antioxidant activity and HMF formation of a cocoa bean model systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *57*(1), 147–152. <https://doi.org/10.1021/jf802250j>
- Oracz, J., Zyzelewicz, D., & Nebesny, E. (2015). The Content of Polyphenolic Compounds in Cocoa Beans (*Theobroma cacao* L.), Depending on Variety, Growing Region, and Processing

- Operations: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55(9), 1176–1192.
<https://doi.org/10.1080/10408398.2012.686934>
- Ouattara, H. D., Ouattara, H. G., Droux, M., Reverchon, S., Nasser, W., & Niamke, S. L. (2017). Lactic acid bacteria involved in cocoa beans fermentation from Ivory Coast : Species diversity and citrate lyase production. *International Journal of Food Microbiology*, 256(May), 11–19.
<https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2017.05.008>
- Owusu, M., Petersen, M. A., & Heimdal, H. (2012). Effect of fermentation method, roasting and conching conditions on the aroma volatiles of dark chocolate. *Journal of Food Processing and Preservation*, 36(5), 446–456. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2011.00602.x>
- Ozturk, G., & Young, G. M. (2017). Food Evolution : The Impact of Society and Science on the Fermentation of Cocoa Beans. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16, 431–455. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12264>
- Palencia, C., Nava, J., Herman, E., Rodríguez-Jimenes, G. C., & García-Alvarado, M. A. (2002). Spray drying dynamic modeling with a mechanistic model. *Drying Technology*, 20(3), 569–586. <https://doi.org/10.1081/DRT-120002818>
- Papasidero, D., Manenti, F., & Pierucci, S. (2015). Bread baking modeling: Coupling heat transfer and weight loss by the introduction of an explicit vaporization term. *Journal of Food Engineering*, 147(C), 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.09.031>
- Papasidero, D., Pierucci, S., Manenti, F., & Piazza, L. (2015). Heat and mass transfer in roast beef cooking. Temperature and weight loss prediction. *Chemical Engineering Transactions*, 43, 151–156. <https://doi.org/10.3303/CET1543026>

- Paula, A., Pereira, M., Stelari, H. A., Carlin, F., & Sant, A. S. (2019). Inactivation kinetics of *Bacillus cereus* and *Geobacillus stearothermophilus* spores through roasting of cocoa beans and nibs. *LWT - Food Science and Technology*, 111(January), 394–400. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.05.063>
- Quintas, M. A. C., Brandão, T. R. S., & Silva, C. L. M. (2007). Modelling colour changes during the caramelisation reaction. *Journal of Food Engineering*, 83(4), 483–491. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.03.036>
- Quiroz-Reyes, C. N., & Fogliano, V. (2018). Design cocoa processing towards healthy cocoa products: The role of phenolics and melanoidins. *Journal of Functional Foods*, 45(January), 480–490. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2018.04.031>
- Rabeler, F., & Feyissa, A. H. (2018). Modelling the transport phenomena and texture changes of chicken breast meat during the roasting in a convective oven. *Journal of Food Engineering*, 237(May), 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.05.021>
- Ramli, N., Hassan, O., Said, M., Samsudin, W., & Idris, N. A. (2005). Influence of roasting conditions on volatile flavor of roasted malaysian cocoa beans. *Journal of Food Processing and Preservation*, 30(2006), 280–298.
- Ramli, N., Hassan, O., Said, M., Samsudin, W., & Idris, N. A. (2006). Influence of roasting conditions on volatile flavor of roasted Malaysian cocoa beans. *Journal of Food Processing and Preservation*, 30(3), 280–298. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2006.00065.x>
- Ranger, H., Paterson, A. H. J., & McLeod, J. S. (2017). The effect of temperature on the development of browning of amorphous and crystalline lactose. *International Dairy Journal*,

73, 63–67. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2017.05.005>

Robbins, P. T., & 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. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(02\)00459-4](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(02)00459-4)

Rocha, I. S., Santana, L. R. R. de, Soares, S. E., & Bispo, E. da S. (2017). Effect of the roasting temperature and time of cocoa beans on the sensory characteristics and acceptability of chocolate. *Food Science and Technology*, 37(4), 522–530. <https://doi.org/10.1590/1678-457x.16416>

Rodriguez-Campos, J., Escalona-buendía, H. B., Contreras-ramos, S. M., Orozco-avila, I., Jaramillo-Flores, E., & Lugo-Cervantes, E. (2012). Effect of fermentation time and drying temperature on volatile compounds in cocoa. *Food Chemistry*, 132(1), 277–288. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.078>

Rodriguez-Campos, J., Escalona-buendía, H. B., Orozco-avila, I., Lugo-cervantes, E., & Jaramillo-flores, M. E. (2011). Dynamics of volatile and non-volatile compounds in cocoa (*Theobroma cacao L.*) during fermentation and drying processes using principal components analysis. *Food Research International*, 44(1), 250–258. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.10.028>

Ruan, D., Wang, H., & Cheng, F. (2018). *The Maillard Reaction in Food Chemistry Current Technology and Applications*.

Sacchetti, G., Ioannone, F., De Gregorio, M., Di Mattia, C., Serafini, M., & Mastrocola, D. (2016). Non enzymatic browning during cocoa roasting as affected by processing time and

- temperature. *Journal of Food Engineering*, 169, 44–52.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.08.018>
- Sadler, G. D., & Murphy, P. A. (2010). Food Analysis. In S. . S. Nielsen (Ed.), *Food Analysis* (Fourth Edi, pp. 219–238). New York.
- Saltini, R., Akkerman, R., & 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. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.05.054>
- Schwartzberg, H. G. (2002). Modeling Bean Heating durign Batch Roasting of Coffee Beans. In J. Welti-Chanes, G. Barbosa-Canovas, & J. M. Aguilera (Eds.), *Engineering and food for the 21st century* (pp. 871–890). New York, Boca Raton: CRC Press LLC.
- Stanley, T. H., Van Buiten, C. B., Baker, S. A., Elias, R. J., Anantheswaran, R. C., & Lambert, J. D. (2018). Impact of roasting on the flavan-3-ol composition, sensory-related chemistry, and in vitro pancreatic lipase inhibitory activity of cocoa beans. *Food Chemistry*, 255(July 2017), 414–420. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.036>
- Summa, C., McCourt, J., Cämmerer, B., Fiala, A., Probst, M., Kun, S., ... Wagner, K. H. (2008). Radical scavenging activity, anti-bacterial and mutagenic effects of Cocoa bean Maillard Reaction products with degree of roasting. *Molecular Nutrition and Food Research*, 52(3), 342–351. <https://doi.org/10.1002/mnfr.200700403>
- Tamang, J. P., Watanabe, K., & Holzapfel, W. H. (2016). Review : Diversity of Microorganisms in Global Fermented Foods and Beverages. *Frontiers in Microbiology*, 7(March), 1–28. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.00377>

- Taş, N. G., & Gökmen, V. (2016). Effect of alkalization on the Maillard reaction products formed in cocoa during roasting. *Food Research International*, 89, 930–936. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.12.021>
- Van Boekel, M. A. J. S. (2006). Formation of flavour compounds in the Maillard reaction. *Biotechnology Advances*, 24(2), 230–233. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2005.11.004>
- Van der Wal, B., Kettenes, D. K., Stoffelsma, J., Sipma, G., & Semper, A. T. J. (1971). New Volatile Components of Roasted Cocoa. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 19(2), 276–280.
- Villa-Corrales, L., Flores-Prieto, J. J., Xamán-Villaseñor, J. P., & García-Hernández, E. (2010). Numerical and experimental analysis of heat and moisture transfer during drying of Ataulfo mango. *Journal of Food Engineering*, 98(2), 198–206. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.12.026>
- Welti-Chanes, J., Vergara-Balderas, F., & Bermúdez-Aguirre, D. (2005). Transport phenomena in food engineering: Basic concepts and advances. *Journal of Food Engineering*, 67(1–2), 113–128. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.05.053>
- Wollgast, J., & Anklam, E. (2000). Review on polyphenols in *Theobroma cacao*: changes in composition during the manufacture of chocolate and methodology for identification and quantification. *Food Research International*, 33, 423–447.
- Zyzelewicz, D., Krysiak, W., Oracz, J., Sosnowska, D., Budryn, G., & Nebesny, E. (2016). The influence of the roasting process conditions on the polyphenol content in cocoa beans, nibs and chocolates. *Food Research International*, 89, 918–929.

<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.03.026>

Zzaman, W., Bhat, R., & Yang, T. A. (2017). Impact of Convectonal and Superheated-Steam Roasting on the Physicochemical and Microstructural Properties of Cocoa Butter Extracted from Cocoa Beans. *Journal of Food Processing and Preservation*, 41(4), 1–8. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13005>

Zzaman, W., & Yang, T. A. (2013). Effect of Superheated Steam and Convection Roasting on Changes in Physical Properties of Cocoa Bean (*Theobroma cacao* L.). *Food Science and Technology Research*, 19(2), 181–186. <https://doi.org/10.3136/fstr.19.181>

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.