

## **Producción de Manteca y Polvo de Cacao (*Theobroma cacao*) Raw: Influencia de las Temperaturas de Secado (en Sustitución del Tostado) y Prensado en el Contenido de Polifenoles Totales**

Medina-Vivanco<sup>1</sup>, Mari Luz\*; Tenorio-Polo<sup>2</sup>, Alfonso y Tuanama-Bardales<sup>1</sup> Adrián  
<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería Agroindustrial, Universidad Nacional de San Martín-Tarapoto  
<sup>2</sup>Capirona – Investigación y Desarrollo, San Martín-Tarapoto.

\*e-mail: mlmedinavivanco@gmail.com

### **I. INTRODUCCIÓN**

*Theobroma cacao* L. es comercialmente importante debido al valor de sus semillas, comúnmente conocidas como granos de cacao, son la principal materia prima para la producción de chocolate. No solo no es posible hacer chocolate sin granos de cacao, sino que también el sabor distintivo del chocolate se debe a la presencia de estas semillas; otros productos derivados del cacao en grano son cacao en polvo, muy utilizado en la industria alimenticia, y manteca de cacao (Lima et al., 2011; Chávez y Ordoñez, 2013).

Quiñones et al. (2013) mencionan que la calidad aromática de un chocolate está relacionada con el origen de las almendras, con la fermentación y secado y con el proceso de tostado. El aroma del cacao está constituido por una fracción constitutiva, presente en la almendra fresca, de una fracción desarrollada durante la fermentación y secado y por último, por una fracción formada durante el tostado.

Así mismo Quiñonez et al. (2013) relatan que las semillas de cacao son ricas en polifenoles, contribuyendo con 12 a 18 % de la masa seca de toda la semilla. Los polifenoles de las semillas de cacao se asocian ampliamente con el color y el sabor. La capacidad antioxidante de los compuestos fenólicos se basa en su capacidad para donar átomos de hidrógeno a radicales libres. Muchos compuestos fenólicos, particularmente flavonoides, exhiben un amplio rango de efectos biológicos, incluidos, antibacterial, antiviral, antiinflamatorio, antialérgico, antitrombótico y acción vasodilatadora. Según los mismos autores, se ha demostrado que algunos de esos compuestos son potentes asimiladores de radicales libres y como tales, son útiles en la prevención de arterioesclerosis, cáncer, diabetes, enfermedades neurodegenerativas y artritis. Las sustancias fenólicas poseen una alta actividad antioxidativa y se encuentran mayormente en los frutos y las hojas de los vegetales.

Los compuestos fenólicos constituyen uno de los grupos de sustancias más numerosos y ampliamente distribuidos en el reino vegetal. Ellos son productos del metabolismo secundario de las plantas, que son determinantes en la calidad sensorial

y nutrición de las frutas, verduras y otras plantas (**Amaya y Portillo, 2013**). Desde el punto de vista químico se caracterizan por la presencia de uno o más anillos tipo benceno, ellos se relacionan directamente con algunas características de los alimentos, como son el sabor, color, la palatabilidad y el valor nutricional (**Ramirez, Niño, & Ramirez, 2013; Nazario, Ordoñez, Mandujano, & Arévalo, 2014**).

Los compuestos fenólicos presentan un anillo aromático que tiene uno o más grupos hidroxilos y su estructura puede variar desde la de una molécula fenólica simple (ácidos fenólicos) a la de un complejo de alto peso molecular como un polímero de masa tales como taninos condensados (**Amaya y Portillo, 2013**).

Los polifenoles se dividen en varias clases de acuerdo con el número de fenoles en el anillo y elementos estructurales que se unen al anillo entre sí. Los principales grupos de compuestos fenólicos son: flavonoides, ácidos fenólicos, taninos (hidrolizables y condensados), estilbenos y lignanos (**Amaya y Portillo, 2013**).

Los polifenoles en los granos de cacao se almacenan en las células pigmentarias de los cotiledones y dependiendo de la cantidad de antocianinas, esas células pigmentarias, también llamadas células de almacenamiento de polifenoles, son de color blanco a morado oscuro (**Wollgast y Anklam, 2000**).

El cacao es una fuente muy rica de flavonoides dietéticos y tiene mayor contenido de flavonoides, por porción, que el té y vino tinto (**Lee et al., 2003**). Los polifenoles de interés en el cacao son los del grupo de flavonoides, como las catequinas (37%), antocianinas (4%) y procianidinas (58%) (**Ramirez, Niño, & Ramirez, 2013; Nazario, Ordoñez, Mandujano, & Arévalo, 2014; Wollgast y Anklam, 2000**). Entre estos compuestos se encuentran los ácidos fenólicos como el ácido cumárico, la quercetina y los taninos; flavonoides como las procianidinas, antocianinas, aunque el más activo biológicamente es la epicatequina; además de las flavononas y flavonol glicosídicos. Estos fenoles con peso molecular relativamente alto tienen poder antioxidante veinte veces más fuertes que la vitamina E (**Ramirez, Niño, & Ramirez, 2013**). La catequina principal en el grano de cacao es (-) -epicatequina con hasta 35% de contenido de polifenoles (**Wollgast y Anklam, 2000**).

En el grupo polifenol, la fracción de antocianidina púrpura, constituida principalmente por cianidin-3- $\alpha$ -L-arabinósido y cianidin-3- $\beta$ -D-galactósido, así como las fracciones de catequina y proantocianidina sufren modificaciones durante la fermentación, debido a procesos enzimáticos y no enzimáticos. Las enzimas glicosidasas, presentes en los cotiledones de cacao, hidrolizan las antocianidinas a las cianidinas y a las respectivas moléculas de azúcar, galactosa y arabinosa. Esto da como resultado el blanqueamiento

del color púrpura y la liberación de azúcares reductores que pueden participar como precursores del sabor. Para **el cuarto al quinto día** de fermentación, los pigmentos se encuentran casi completamente hidrolizados (**Lima et al., 2011**)

La epicatequina y las procianidinas más pequeñas de hasta tres subunidades son solubles y, por lo tanto, causan la sensación de sabor astringente del cacao, pero las moléculas formadas por más de tres subunidades son insolubles y no causan astringencia (**Ziegleder, 2009**, mencionado por **Kongor et al., 2016**).

Desde la perspectiva de salud humana, la actividad antioxidante produce beneficios, en aquellos alimentos y bebidas ricos en polifenoles, porque protegen el organismo de los radicales libres, moléculas altamente reactivas causantes de daños en el organismo a nivel celular que tienden a incrementar el riesgo al desarrollo de cáncer, enfermedades cardiovasculares y algunas degenerativas. Los antioxidantes desactivan los radicales libres, minimiza el daño y protegen al organismo de este tipo de enfermedades, su presencia en un alimento aporta características de alimento funcional que, además de cumplir su misión nutricional, actúa como agente quimiopreventivo, promoviendo efectos fisiológicos para retardar la propagación del cáncer (**Ramirez et al., 2013**)

Los beneficios para la salud de los polifenoles del cacao han aumentado el interés en obtener productos a partir de granos de cacao, no solo con alto contenido de polifenoles, sino también con un alto contenido de flavan-3-ol. Los principales compuestos de flavan-3-ol presentes en el cacao son los monómeros catequina y epicatequina, y el dímero procianidina B2 (**Lamuela-Raventós et al., 2005**, mencionados por **Scinella et al., 2010**).

El contenido de estos compuestos es importante, ya que un gran número de estudios han informado que la biodisponibilidad del polifenol del cacao está fuertemente relacionada con el tamaño molecular, siendo los polifenoles más pequeños generalmente más beneficiosos. Los compuestos de bajo peso molecular se encuentran en una mayor concentración en la sangre y tienen una mayor probabilidad de alcanzar el órgano objetivo en el cuerpo. Por lo tanto, parece que cuanto mayor sea la cantidad de flavonoides monoméricos y diméricos en el producto de cacao, más beneficios para la salud tendrán los productos (**Scinella et al., 2010**).

La mayoría de los autores reportan la determinación de la concentración de fenoles con el reactivo Folin-Ciocalteu, sin embargo el contenido de compuestos fenólicos, son expresados como equivalentes de ácido clorogénico (**Quiñonez et al., 2013**), ácido tánico (**Álvarez, 2007**), ácido gálico (**Hii, 2009**, **Genovese y Lannes, 2009**),

catequinas (**Meng et al., 2009**), **Prior et al. (2005)** mencionan, además, el uso de ácidos vainillínico y felúrico.

Así mismo, diferentes métodos de extracción de fenoles en cacao son reportados; **Quiñonez et al. (2013)** maceró su muestra en nitrógeno líquido, otros hicieron la extracción con metanol (**Genovese y Lannes, 2009**) y otros desengrasaron previamente la muestra, **Cadena y Herrera (2008)** estudiaron diferentes métodos de desengrasado, utilizando hexano, éter de petróleo, obtuvieron mayor contenido de fenoles cuando desengrasaron con hexano y éter de petróleo y sonificado.

**Genovese y Lannes (2009)** estudiaron la extracción de los compuestos fenólicos con alcohol metílico puro y con una solución acuosa de 70% de metanol, encontrando una mayor extracción con la solución de 70%. 1132±74 mg GAE/100 g de muestra de cocoa con metanol puro y 3647±63 mg GAE/100 g de muestra con la solución de 70 % de metanol y para polvo de chocolate, 1158±52 con metanol puro y 3322±109 con la solución de 70% de metanol.

**Álvarez et al. (2007)** reportaron el contenido de polifenoles totales expresado como ácido tánico entre 0,03 a 0,36%; **Hii et al. (2009)** publicaron que el contenido de polifenoles para diferentes variedades de cacao fluctuó entre 40.0 y 82.68 mg GAE/g. **Cheng et al. (2009)** encontraron que el contenido de fenoles en cacao varió con el cultivar de 23.95 mg/g a 25.03 mg/g expresado en equivalentes de catequina; **Pérez y Melgarejo (2015)** reportaron 320 µg de ácido tánico por g de muestra de pulpa seca de cacao. **Cheng et al. (2009)** estudiaron el contenido de fenoles en diferentes tipos de chocolates encontrando que éste estuvo en el rango de 126-579 mg equivalentes de catequinas (CAE)/100 g. Chocolate oscuro, 578.64 ± 5.04; chocolate con leche, 160.46 ± 6.58 y chocolate blanco, 126.39 ± 7.86.

Los polifenoles en los granos de cacao exhiben efectos en el metabolismo, las enfermedades cardiovasculares, la inflamación y la prevención del cáncer (**Oleaga et al., 2012**), debido a los antioxidantes (**Schinella et al., 2010**), según **Andújar et al., (2012)**, el consumo de chocolate y otros productos de cacao contribuye positivamente a la salud

El alto contenido de polifenol de los productos de cacao otorgaría la dosis de polifenol necesaria para los efectos de salud deseados. Como ejemplo, un estudio en humanos ha demostrado que 30 mg/día de flavan-3-oles reduce la presión sanguínea en humanos (**Scinella et al., 2010**).

Según **Scinella et al. (2010)**, el consumo de cacao rico en flavanol mejora la función endotelial y reduce los mediadores proinflamatorios, efectos que han estado directamente relacionado con la presencia de metabólicas derivadas de procianidina en el plasma.

La fermentación constituye un paso crítico esencial para el desarrollo de los atributos de calidad del sabor de los granos comerciales de cacao (**Rohan, 1964**, mencionado por **Lima et al., 2011**). Esto se debe al hecho de que durante la fermentación, se inducen transformaciones bioquímicas dentro de los granos que conducen a la formación de precursores importantes del sabor del cacao, algunos de sus compuestos altamente volátiles, así como causa oscurecimiento y reducción de amargor y astringencia de los granos (**Almeida, 1999**). El sabor completo del cacao se desarrolla al tostarse, a través de reacciones complejas, principalmente del tipo Maillard (**Afoakwa et al., 2008**).

El proceso de obtención de manteca y polvo de cacao a partir del grano fermentado y seco comprende etapas como el tostado, molienda, prensado; el tostado facilita el descascarado, así como la eliminación de sustancias no deseables que se producen durante la fermentación; sin embargo, el tostado, por realizarse a altas temperaturas, disminuye el contenido de fenoles totales en la almendra del cacao (**Brito et al., 2000; Hii et al., 2009**).

Durante el procesamiento del cacao, tienen lugar degradaciones significativas de (-) - epicatequina y (+) - compuestos de catequina. Los principales factores que contribuyen a estas degradaciones son la fermentación y las altas temperaturas de tostado. En la fermentación aerobia del cacao, las moléculas de (-) - epicatequina, (+) - catequina y antocianidina se oxidan y polimerizan en presencia de la enzima polifenol oxidasa (PPO). Estos polímeros de alto peso molecular (taninos) tienen menos biodisponibilidad que sus precursores. En los últimos años, los esfuerzos de investigación se han centrado en formas de mitigar o suspender la actividad de la enzima PPO en el cacao con el fin de evitar las reacciones de oxidación de polifenoles y la polimerización (**Scinella et al., 2010**).

La fermentación y el tostado son las principales causas de la degradación de polifenoles durante el proceso de obtención de productos de cacao, **Schinella et al. (2010)** describieron un proceso para obtener productos de cacao ricos en polifenoles a escala industrial, el proceso evita los pasos de fermentación y tostado e incluye un paso para la inactivación de la enzima Polifenol Oxidasa (PPO), que ayuda a preservar el contenido de polifenol presente en el grano de cacao en bruto. Utilizando diferentes protocolos, obtuvieron tres extractos de cacao con alto contenido de polifenoles. Se trataron térmicamente lotes de semillas despulpados con vapor de agua a una temperatura

interna de 95 ° C durante 5 min para inactivar la PPO. Los granos se secaron a 45 °C hasta que se alcanzó un contenido de humedad del 7%. Los granos secos se limpiaron y se descascarillaron, luego se desgrasaron parcialmente mediante presión física a una temperatura de 55°C; obteniéndose torta de cacao, para la obtención de cacao en polvo, la torta se trató térmicamente en un autoclave a 121°C por un minuto, después de lo cual se molió y tamizó para obtener tamaños de partículas menores a 75 µm, el cacao en polvo tuvo 167 mg / g (equivalentes de catequina),

El tostado facilita el descascarado, así como la eliminación de sustancias no deseables que se producen durante la fermentación; sin embargo, el tostado, por realizarse a altas temperaturas, disminuye el contenido de fenoles totales en la almendra del cacao (**Brito et al., 2000; Hii et. al., 2009**).

La alta temperatura de tostado reduce la acidez, específicamente los ácidos volátiles con bajo punto de ebullición como el ácido acético, lo que hace que los granos de cacao sean menos ácidos, los ácidos menos volátiles, como ácido oxálico, cítrico, tartárico, succínico y láctico, permanecen prácticamente inalterados por el proceso de tostado (**Afoakwa et al., 2008**). Los azúcares producidos durante la fermentación y el proceso de secado sufren la reacción de Maillard y la degradación de Strecker durante el tostado para producir los compuestos de sabor deseables tales como pirazinas, alcoholes, ésteres, aldehídos, cetonas, furanos, tiazoles, pironas, ácidos, iminas, aminas, oxazoles, pirroles y éteres (**Kongor et al., 2016**). Las condiciones ideales para que se produzca la reacción de Maillard son las altas temperaturas y el bajo contenido de humedad, y estas condiciones se pueden encontrar en el tostado (**Fennema, 1996**). El derivado de carbonilo de la reacción de Maillard reacciona con aminoácidos libres durante la degradación de Strecker. Esto causa la degradación de aminoácidos a aldehídos que contribuyen al aroma. La degradación de Strecker de cada aminoácido específico produce un aldehído único con un aroma único (**Fennema, 1996; Kongor et al., 2016**).

**Ioannone et al. (2015)** investigaron el efecto del tostado en el contenido de flavonoles y proantocianidinas y sobre la actividad antioxidante de los granos de cacao. Los granos de cacao fueron tostados a tres temperaturas (125, 135 y 145 °C), por diferentes tiempos, para alcanzar contenidos de humedad de alrededor de 2 g/100 g. Se determinaron los flavonoides y las proantocianidinas, y la actividad antioxidante. Las tasas de pérdida de flavanol y proantocianidina total aumentaron con las temperaturas de tostado. Los procesos de alta temperatura y poco tiempo minimizan la pérdida de proantocianidinas (**Ioannone et al., 2015**).

En general, los estudios mostraron que después del tostado se observó una reducción en polifenoles especialmente a altas temperaturas de procesamiento utilizados. La reducción podría probablemente debido a la alta redoxactivity de polifenoles bajo tal ambiente de alto oxígeno. Sin embargo, no hay datos exactos sobre el mecanismo de reacción. **Hii et al., 2009** concluyeron que la temperatura es un factor importante en la retención de los polifenoles del cacao en especial los oligómeros de mayor peso molecular.

**Cadena y Herrera (2008)** encontraron que el tostado es la etapa que tiene mayor influencia sobre el contenido de polifenoles. Así mismo, **Kealey et al. (1998)** manifestaron que altas temperaturas de proceso y/o altos tiempos de proceso reducen el contenido de polifenoles en cacao; cuando la temperatura de tostado se incrementó de 127 a 181°C, los niveles de polifenoles decrecieron de 24618 a 12786 µg/g. Según **Álvarez et al (2007)**, el contenido de polifenoles totales de cacao fermentado y tostado, expresado como ácido tánico, osciló entre 0,03 a 0,36%.

Por otro lado, aunque los niveles de compuestos fenólicos en un tejido sean superiores a otros, todos los compuestos fenólicos no poseen igual actividad antioxidante, por lo que la actividad de los compuestos fenólicos del extracto de un determinado tejido debe estar relacionada directamente con el tipo de compuesto fenólico y no con la concentración total (**Quiñonez et al., 2013**).

**Ramirez et al. (2013)** evaluaron extractos metanólicos y acuosos obtenidos a partir de granos de cacao, fermentados, secados al sol, sometidos a molienda y secado a 40°C, fueron evaluados en cuanto al contenido de fenoles totales y acción antioxidante, los autores reportaron contenidos de 6,3 a 6,6 (EAG) g/100g y, indicando que la mejor actividad antioxidante correspondió al más alto contenido de polifenoles en equivalentes de ácido gálico por 100 g de muestra seca. Los autores encontraron que los clones de cacao chiapaneco constituyen una buena fuente de antioxidantes, superior al contenido de compuestos fenólicos totales y la capacidad antioxidante de bebidas como el té negro, el té verde y el vino tinto, que contienen valores de polifenoles de 124 mg de EÁG/g, 165 mg de EÁG/g y 340 mg de EÁG/g, respectivamente.

**Perea et al. (2009)** (mencionados por **Ramirez et al., 2013**) encontraron que existe una correlación directa entre el contenido de polifenoles y la actividad antioxidante, pero estas variables se vieron afectadas por el proceso de transformación del grano, especialmente durante la etapa de tostado, en la que se presenta una pérdida de polifenoles y de actividad antioxidante alrededor del 23% con respecto a la materia prima sin tratar.

La composición química de los granos de cacao ha sido estudiada extensamente; **Kongor et al. (2016)** reportaron para el grano de cacao fresco una composición aproximada de 32-39% de agua, 30-32% de grasa, 10-15% de proteínas, 4-6% de almidón, 4-6% de pentosanos, 2-3% de celulosa, 2-3% de sacarosa, 1-2% de teobromina, 1% de ácidos y 1% de cafeína, además que los azúcares predominantes en los granos de cacao fueron sacarosa, fructosa y glucosa, siendo la sacarosa el principal componente, alrededor del 90% de los azúcares totales.

**Nazario et al. (2014)** evaluaron siete clones de cacao procedentes de la Banda de Shilcayo, San Martín, Perú, encontraron que el contenido de polifenoles fluctuó entre  $3,338 \pm 0,02$  y  $5,721 \pm 0,03$  g EAG/100g de los clones IMC-67 y SCAVINA-6, respectivamente; **Ramos et al. (2008)** encontraron en grano de cacao del clon ICS-95, 6 g EAG/100 g.

**Chavez y Ordoñez (2013)** estudiaron el contenido de polifenoles totales en diferentes etapas del procesamiento del cacao hasta la obtención de polvo: en la etapa inicial, los granos de cacao fermentados y secos con 7,5–10% de humedad. Segunda etapa: torrefacción o tostado, entre 80 y 100°C por 30-45 min y humedad entre 2,5 y 3,0%. Tercera etapa: molienda de cacao tostado a presión entre 38–40 MPa y entre 18 y 20°C. Cuarta etapa: homogenización y obtención de licor de cacao, entre 80 y 100°C, quinta etapa: licor de cacao prensado a 480 kg/cm<sup>2</sup> para separar la manteca del licor de cacao, la operación se realizó de 95 a 100°C/30 min y cocoa comercial a base de polvo de cacao y otros ingredientes. Los valores promedio del contenido de polifenoles reportados en las diferentes etapas fueron  $6,394 \pm 0,095$ ;  $5,081 \pm 0,287$ ;  $4,036 \pm 0,105$ ;  $5,689 \pm 0,153$  para las cuatro primeras etapas, respectivamente. El contenido de polifenoles en polvo de cacao fue similar al del licor de cacao, disminuyendo ligeramente cuando se mezcló con otros ingredientes para la producción de cocoa comercial. Comparando los resultados reportados por **Chavez y Ordoñez (2013)**, el tostado afecta el contenido de polifenoles totales en un 20,5%; atribuyendo esta tendencia al efecto de la temperatura y a la posible formación de otros compuestos en la reacción de Maillard.

**Hu, Kim, & Baik (2016)** encontraron que el tostado a 190°C por 15 minutos disminuyó el contenido de polifenoles de  $27.74 \pm 5.17$  a  $19.14 \pm 0.38$  mg GAE/g muestra.

La fermentación es esencial para el desarrollo de sabores deseables y precursores de sabor. Sin embargo, más del 80% de la catequina y epicatequina se pierden en este proceso (**Hu, Kim, & Baik, 2016**).

Por otro lado, se observa un incremento de consumo de los "raw food", que es una manera de alimentarse manteniendo la naturaleza de los compuestos bioquímicos de los

alimentos, constituyéndose en un estilo de vida que vincula el nivel físico, mental, emocional, espiritual, social y medioambiental. Por preparar los alimentos sin la acción del fuego, se la conoce también como "cocina sin fuego"; **para esta tendencia de consumidores las temperaturas** de proceso no deben ser mayores a 45°C (**Fabián y Grace, 2015**). Los autores también mencionan, que el alimentarse con una dieta basada en plantas crudas, optimiza la salud, ayuda a una depuración sana y eficaz, aumenta su energía vital y fortalece el sistema inmunitario. **Sin embargo, la correlación entre el nivel de temperatura y el deterioro de los compuestos bioquímicos puede variar según el tipo de alimento. Nuestros ensayos nos han demostrado que en el caso del cacao el deterioro de los polifenoles se inicia recién partir de los 70°C**, hecho que posibilita el uso de máquinas y herramientas con temperaturas de proceso de hasta 65°C.

Se podría decir que el mercado de productos Raw está en proceso de construcción y ofrece muchas perspectivas para los granos andinos y productos bandera como el cacao peruano. Pero todavía no tiene normas que reglamenten y certifiquen su manufactura. Además, no se tiene información validada por la comunidad científica sobre sus atributos para algunos productos específicos como el cacao **o para establecer rangos para su proceso de cocción a bajas temperaturas**. El desarrollo de protocolos de manufactura nos permitirá contribuir al establecimiento de la norma peruana y la producción de conocimientos pondrá en valor los atributos del cacao peruano. Con esta información se podrá facilitar un escalamiento significativo de las empresas peruanas en un mercado todavía "virgen" y aún por descubrir.

## SECADO

De un modo general, el secado de productos biológicos se realiza para preservarlos (muchos materiales se deterioran en presencia de la humedad, permaneciendo inalterados por largos periodos de tiempo cuando son embalados secos) y para reducir el peso y volumen, lo que implica reducir costo en transporte, embalaje y almacenamiento. Otro objetivo inherente al secado es concentrar algunos de sus componentes importantes (vitaminas, antioxidantes) para mejorar y agregar valor al producto (**Guerreiro de Faría, 1998**)

Entre los modelos empíricos usualmente encontrados en la literatura para describir la cinética de secado de productos agrícolas, mostraremos tres de ellos (**Guerreiro, 1998; Arlan y Özcan, 2011; Moraes et al., 2013**):

a) Modelo de Lewis

$$Y = e^{-Kt} \quad (01)$$

b) Modelo de Page

$$Y = e^{-Kt^n} \quad (02)$$

c) Modelo de Henderson-Pabis

$$Y = a e^{-Kt} \quad (03)$$

donde, Y es la razón de humedad (EC. 04). t es el tiempo en horas, y a, K (h<sup>-1</sup>) y n son parámetros empíricos de los modelos.

$$Y = \frac{X_t - X_e}{X_i - X_e} \quad (04)$$

donde  $X_t$ ,  $X_e$  y  $X_i$  corresponden, respectivamente, a la humedad en el tiempo t, tiempo cero y de equilibrio.

La velocidad de secado fue calculada como la derivada de la ecuación que presentó mejor ajuste.

**Sandoval et al. (2002)** obtuvieron, a partir de la ecuación de BET, un valor promedio de la humedad asociada a la monocapa de 3,56 g/100g sólido para cacao en polvo; esto nos indica la humedad mínima de secado.

El presente trabajo tuvo por finalidad obtener Manteca y Polvo de Cacao (*Theobroma cacao*) Raw, para esto se tuvieron los objetivos específicos siguientes: 1) determinar la Influencia de la temperatura de secado (en sustitución del tostado) en el contenido de polifenoles. 2) Ajustar los valores experimentales de cinética de secado a tres modelos matemáticos. 3) determinar el contenido de polifenoles en el polvo y manteca de cacao procesadas en condiciones Raw.

## II. MATERIAL Y MÉTODOS

La materia prima, fermentada y secada, de la variedad CCN51 fue obtenida en la empresa Acopagro (Juanjuí).

### Cinética de Secado

Semillas previamente fermentadas y secadas fueron colocadas en gradillas de 10 x 12 cm x 2.5 cm y “secadas” en un secador de aire a las temperaturas de evaluación (45, 65 y 90 °C). Las gradillas fueron pesadas en periodos crecientes hasta peso constante. La humedad inicial fue determinada antes de iniciar el proceso. Las humedades adimensionales (Ecuación 04) fueron ajustadas a los modelos de Lewis, Page y Henderson-Pabis (Ecuaciones 01 – 03).

## **Preparación de extracto**

Semillas de cacao sometidas a la operación de secado, a las diferentes temperaturas de ensayo (45, 65 y 90°C), fueron retiradas cada 4 horas hasta completar 20 horas ó la humedad de 4%. Ésta humedad facilita el descascarado y está por encima de valor de monocapa.

Las semillas fueron peladas y pulverizadas, con la ayuda de un mortero, seguidamente se tomaron dos gramos de muestra pulverizada, la que fue desengrasada, dos veces, con la adición de 10 ml de éter de petróleo y sonificada por 15 minutos.

Para la extracción de los fenoles, las muestras desengrasadas y secadas al medio ambiente, fueron mezcladas con una solución de metanol de 70% (v/v), agitadas por 30 minutos y luego filtradas, obteniéndose el extracto. Los ensayos se realizaron por triplicado.

## **Determinación de Polifenoles.**

Para la determinación cuantitativa de los fenoles totales se utilizó el método de Folin-Ciocalteu, según lo recomendado por **Amaya y Portillo (2003)** con modificaciones, el cual mide la intensidad del color producido cuando el reactivo de Folin-Ciocalteu, reacciona con los fenoles contenidos en la muestras, el estándar utilizado es ácido gálico y los resultados se expresan en mg equivalentes a ácido gálico por gramo de muestra. Se tomaron 100 µl del extracto, se colocó en una fiola de 10 ml, en donde se adicionaron: 2 ml de agua desionizada, 1 ml del reactivo Folin-Ciocalteu, se agitó durante 10 minutos y se adicionó 5 ml de carbonato de sodio al 20% (p/v), se completó los 10 ml, se dejó en reposo por 20 minutos con la fiola protegida de la luz, finalmente se hizo la lectura de la absorbancia en el espectrofotómetro (Thermo Spectronic, modelo Genesys 6) a una longitud de onda de 765 nm. Las lecturas fueron realizadas por duplicado.

## **Preparación de los Estándares**

40 mg de ácido gálico fueron pesados y disueltos en 10 ml de agua desionizada. De esta dilución se tomaron 0.25, 1.0, 1.75, 2.5 y 3.25 ml que se diluyeron hasta 10 ml. De éstas diluciones se extrajeron 100 µl que fueron tratadas en forma similar al extracto.

## **Molienda y prensado, obtención de manteca y cacao en polvo.**

Los granos de cacao fueron secados por convección forzada a 55-60°C, en un proceso de dos tiempos, hasta llegar a 4% de humedad. La cáscara fue eliminada por un descascarillador industrial que, al mismo tiempo que elimina la cáscara tritura los granos y produce la granilla o nibs de cacao. Para producir el licor de cacao, la granilla fue sometida luego a un molino triturador-refinador de pines concéntricos que opera a un máximo de 65°C de temperatura y la pasta obtenida fue luego homogenizada en un molino de billas por espacio de cuatro horas hasta obtener una pasta o licor de cacao con una densidad de 60 micras. Para extraer la manteca, la pasta o licor de cacao fue sometido a una presión y temperatura de 520 bar y 65°C respectivamente, para lo que se usó una prensa hidráulica construida para este tipo de proceso (Figura 1), donde el licor en ninguna etapa supera los 65°C y la manteca tiene una temperatura de salida de 51°C.



FIGURA 1:  
Prensa Hidráulica para procesar licor de cacao raw.

Para la molienda de la torta o fibra de cacao fue utilizado un molino pulverizador fabricado también para este proceso (Figura 2). El diseño de la máquina tiene la siguiente secuencia: Un molino rompe torta, con un martillo rotatorio y otro fijo, que funcionan confrontados lo que permite que los martillos rotativos ejerzan presión sobre los martillos fijos y rompan la torta de cacao en partícula de aproximadamente 1cm. Las partículas de cacao son trasladadas manualmente a la tolva del molino pulverizador.

El molino pulverizador comprende dos discos de pines uno estático y uno giratorio que funcionan de manera concéntrica a 5000 revoluciones por minuto. Las partículas

de cacao ingresan al molino por una tolva en cuya base tiene un sinfín de abastecimiento que ingresa por la parte central del disco fijo.



FIGURA 2:

Molino triturador para procesar fibra de cacao raw.

Los discos de pines concéntricos están diseñados de tal manera que la acción del giro del disco activo genera, al enfrentarse con los pines del disco estático, ondas de ultrasonido que son las que producen el pulverizado final de la torta de cacao. Este prototipo en funcionamiento logra pulverizar la torta de cacao a partículas de 60 micras que es la medida internacional de comercialización del polvo de cacao.

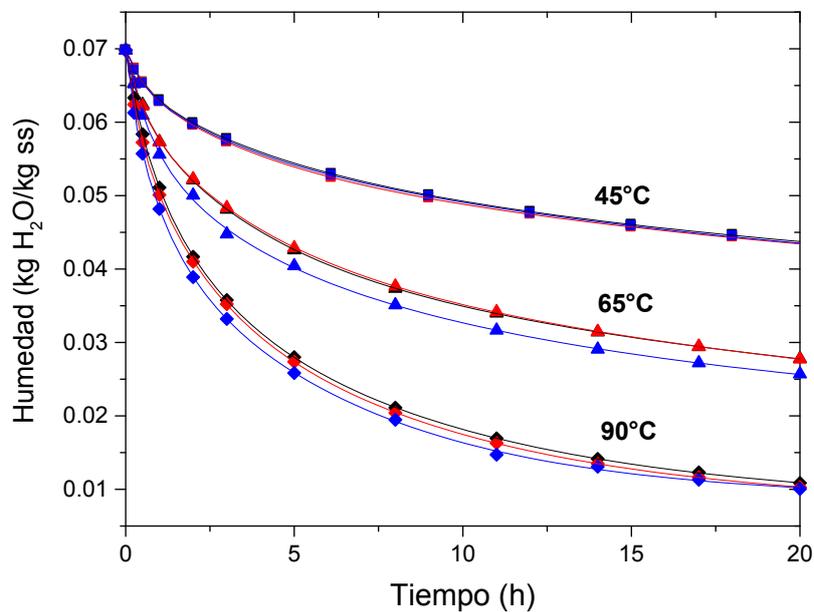
### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La humedad inicial de las semillas fue de 6.52 % (b.h), humedad obtenida después del secado y es la humedad de la semilla que se destina al tostado. En este trabajo se sustituyó el tostado por otro secado que llevó a la semilla a, aproximadamente, 4%, debido a que a esa humedad se facilita el descarado y está por encima de la humedad de monocapa (**Sandoval et al. (2002)**), humedades por debajo del valor de monocapa provocan oxidación y requieren mayor energía y tiempo en el secado.

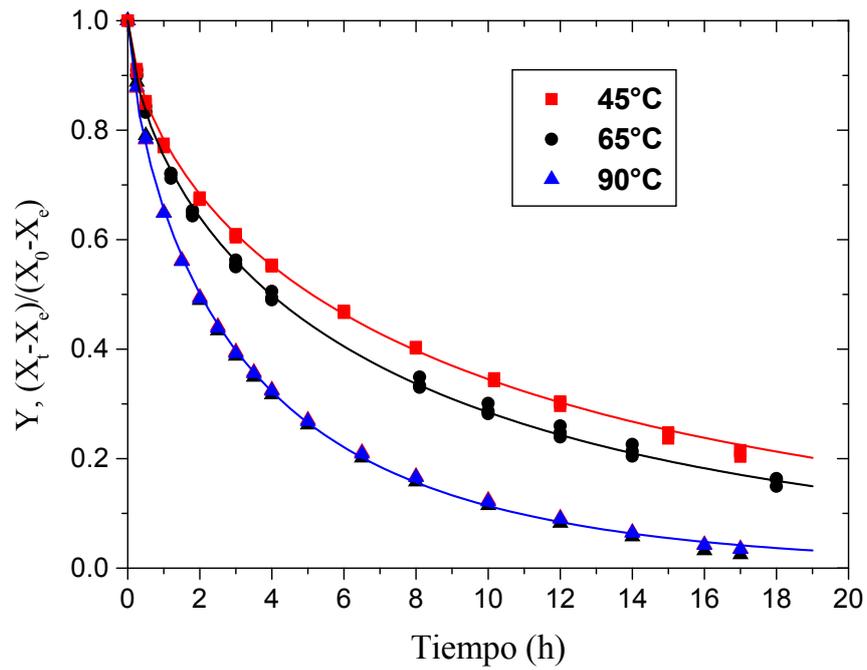
La cinética de secado permite conocer el tiempo que se requiere para llevar de una humedad inicial a la humedad final. En la Figura 03 se muestra la cinética de secado, por triplicado, de la semilla de cacao a tres temperaturas (45, 65 y 90°C), en ella se puede apreciar claramente que a mayor temperatura, la humedad de 4% es

alcanzada en menor tiempo, así mismo, que la humedad de equilibrio es menor a mayor temperatura.

Las relaciones de humedades ( $Y$ ) graficadas en función del tiempo son presentadas en la Figura 04. En ella se puede observar, como esperado, que para un mismo tiempo, a mayor temperatura, la humedad adimensional es menor, este resultado es concordante con los reportados por diferentes autores en el estudio de secado de diferentes productos agrícolas como **Gabas (1998)** en el secado de uva Italia, **Guerreiro (1998)** en el secado de achiote.



**Figura 03.** Humedad versus tiempo a diferentes temperaturas (tres repeticiones)



**Figura 04.** Humedad adimensional en función del tiempo

En las Figuras 05 – 07 se puede observar el grado de ajuste de las ecuaciones a los datos experimentales; en la Tabla 02 se presentan los parámetros de las ecuaciones estudiadas y el coeficiente de determinación  $R^2$ ; en ellas se observa que la ecuación que describió mejor el comportamiento de éstos fue la ecuación de Page con  $R^2$  mayor a 0.999

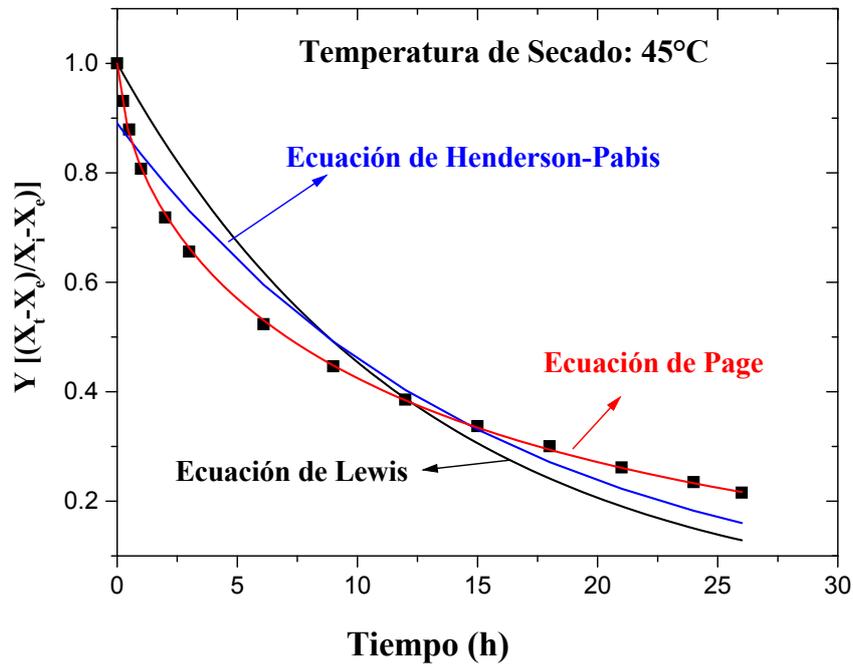


Figura 05. Datos experimentales obtenidos a 45°C, ajustados a tres modelos.

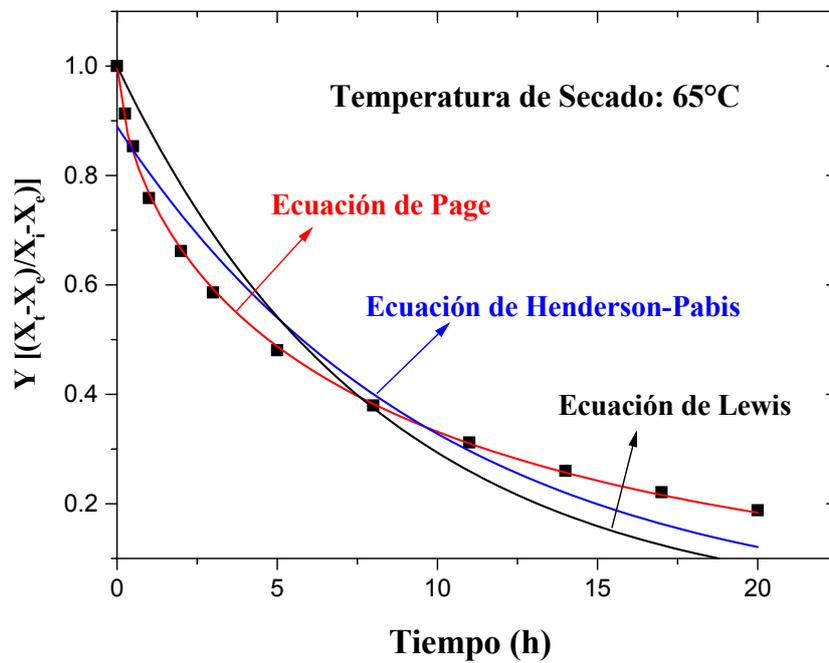


Figura 06. . Datos experimentales obtenidos a 65°C, ajustados a tres modelos

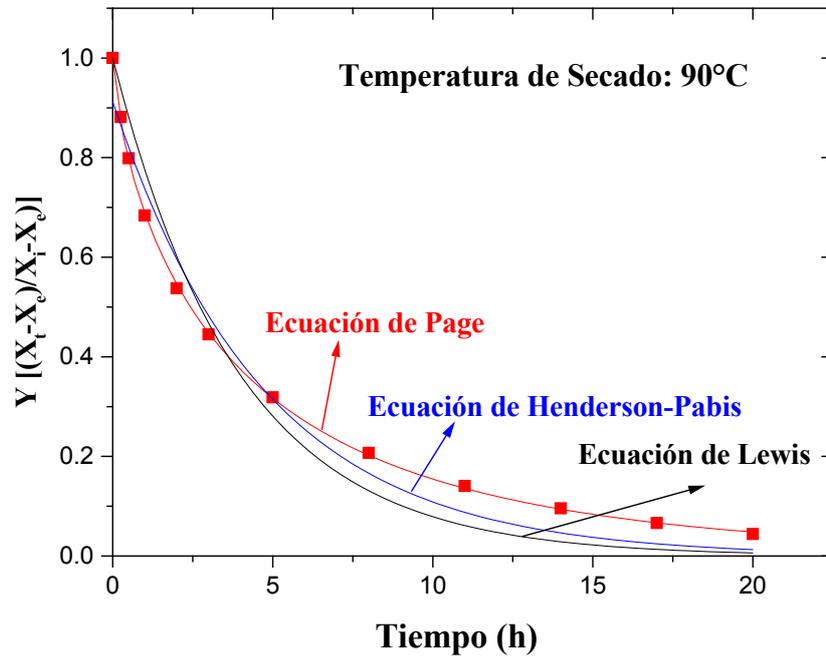


Figura 07. Datos experimentales obtenidos a 90°C, ajustados a tres modelos.

Tabla N° 02. Parámetros de los modelos estudiados para los diferentes ensayos.

T°	Lewis		Page			Henderson-Pabis		
	k	R <sup>2</sup>	k	n	R <sup>2</sup>	a	k	R <sup>2</sup>
45a	0.0776	0.9123	0.2048	0.6150	0.9997	0.8938	0.0653	0.9625
45b	0.0789	0.9062	0.2113	0.6076	0.9994	0.8907	0.0660	0.9590
45c	0.0858	0.9062	0.2168	0.6233	0.9997	0.8910	0.0720	0.9668
65a	0.1241	0.9048	0.2667	0.6199	0.9988	0.8902	0.1011	0.9537
65b	0.1226	0.9049	0.2651	0.6192	0.9991	0.8894	0.0998	0.9554
65c	0.1536	0.9036	0.3092	0.6148	0.9996	0.8829	0.1216	0.9495
90a	0.2431	0.9676	0.3544	0.7129	0.9994	0.9206	0.2073	0.9803
90b	0.2541	0.9647	0.3725	0.7001	0.9997	0.9125	0.21299	0.9800
90c	0.2894	0.9589	0.4174	0.6763	0.99958	0.9043	0.2372	0.9761

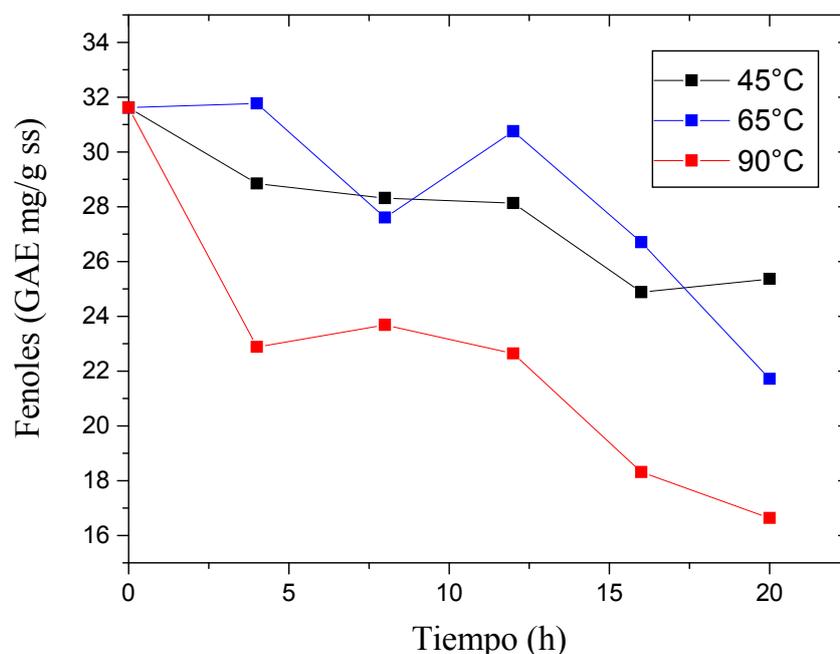
### Contenido de polifenoles en el secado

La variación del contenido de fenoles promedio en función del tiempo de secado a las temperaturas de ensayos (45, 65 y 90 °C) se muestra en la Figura 08, en ella se observa que el contenido de fenoles totales disminuye con el tiempo de secado y que para un tiempo específico, el contenido de fenoles fue menor cuando la temperatura de secado fue 90°C.

Los valores obtenidos están dentro del rango reportado por diferentes autores. La dispersión encontrada en el primer experimento, posiblemente fue porque siendo pruebas destructivas, las muestras tomadas fueron de diferente contenido inicial de fenoles totales.

Por otro lado, no se ha encontrado reportes de estudios de contenido de fenoles en función del tiempo de secado, solo han sido reportados valores finales después del tostado como **Kealey et al. (1998)**, quienes reportaron que cuando la temperatura de tostado se incrementó de 127 a 181°C, los niveles de polifenoles decrecieron de 24.618 a 12.786 µg/g.

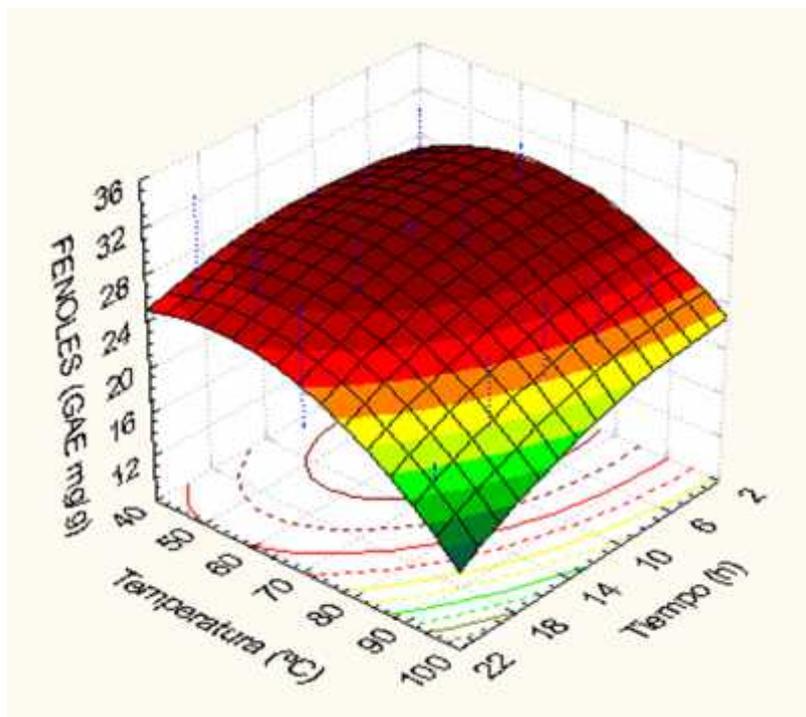
EL resultado del análisis de varianza es mostrado en la Tabla 03, en ella se puede apreciar la influencia significativa ( $p \leq 0.05$ ) del tiempo (t) y la temperatura (T) de secado en el contenido de fenoles; en la Figura 09 se observa que los factores tiempo y temperatura interactúan y que a mayores tiempos y temperaturas, el contenido de fenoles es menor, además se observa que el contenido de fenoles disminuye a temperaturas y tiempos superiores a 70°C y 14 horas, respectivamente. La ecuación que describe la influencia del tiempo y temperatura es dada por:  $F = 1.91 + 0.656 t - 0.022 t^2 + 0.806 T - 0.006 T^2 - 0.006 t T$ ,  $R^2 = 0.40521$ .



**Figura 08.** Variación del contenido de fenoles en función del tiempo a diferentes temperaturas de secado.

**Tabla N° 03.** Análisis de Varianza, contenido de fenoles en función del tiempo a diferentes temperaturas de secado.

	SS	df	MS	F	P
TIEMPO (L)	140.475934	1	140.475934	8.91126676	0.004252*
TIEMPO (Q)	20.6337607	1	20.6337607	1.30892844	0.257635
TEMP (L)	245.954511	1	245.954511	15.6024323	0.000228*
TEMP (Q)	130.193848	1	130.193848	8.25900973	0.005788*
1L by 2L	22.9303527	1	22.9303527	1.45461564	0.233047
Error	851.248273	54	15.7638569		
Total SS	1431.18183	59			



**Figura 09.** Superficie de respuestas de contenido de fenoles en función del tiempo y temperatura de secado.

### Contenido de polifenoles en polvo y manteca de cacao

El contenido de polifenoles de los granos, licor, polvo y manteca de cacao son mostrados en la Tabla N° 04; en ella se puede observar que el contenido de polifenoles en el licor sólo disminuye 6 %, indicando que la temperatura de secado (en sustitución del tostado) y molienda utilizada permitió una menor reducción en el contenido de polifenoles. El contenido de polifenoles se incrementó en el polvo de

cacao por cuanto se disminuyó el contenido de grasa en el prensado. A diferencia de lo reportado por **Chavez y Ordoñez (2013)** que reportan una reducción de 37 %, considerando que la mayor reducción ocurre en el tostado, **Hu, Kim, & Baik (2016)** obtienen una reducción en contenido de fenoles totales de 30 % después del tostado. Muchos autores (**Álvarez et al., 2007; Kealey et al., 1998; Cadena y Herrera, 2008; Schinella et al., 2010; Brito et al., 2000; Hii et. al., 2009; Ioannone et al., 2015**) han reportado disminución del contenido de polifenoles en el tostado. **Hii et. al., 2009** concluyeron que la temperatura es un factor importante en la retención de los polifenoles del cacao en especial los oligómeros de mayor peso molecular.

**Tabla N° 04.** Contenido de polifenoles totales en grano, licor, en polvo y manteca de cacao

Muestra	Fenólicos totales (mg de ac. Gálico Equiv./g)
Grano de cacao	14.9
Licor de cacao	13.95
Cacao en polvo	20.65
Manteca de cacao	0.1

#### IV. CONCLUSIONES

El contenido de humedad, para un mismo tiempo de secado, fue menor a mayor temperatura de proceso. La Ecuación de Page se ajustó bien a los datos experimentales, representando muy bien las curvas de secado. Los valores de los parámetros de la Ecuación de Page, fluctuaron entre 0,24 y 0,42 para k y entre 0,63 y 0,73 para n.

El tiempo y la temperatura de secado influyeron significativamente ( $p \leq 0.05$ ) en el contenido de fenoles en la semilla del cacao, variedad CCN51. El contenido de fenoles totales disminuye a temperaturas y tiempos superiores a 70°C y 14 horas, respectivamente.

El contenido de polifenoles en el licor de cacao sólo disminuye el 6 %, indicando que la temperatura en el secado y molienda utilizada permitió una menor reducción en el contenido de polifenoles.

## V. BIBLIOGRAFÍA

- ALMEIDA, M. H. G. (1999). Cacao. Tecnologia pós-colheita. A fracc, ão volátil no flavor, PhD thesis, Instituto Superior de Agronomia.
- ÁLVAREZ, A.; PÉREZ, E., LARES M.C. (2007). Caracterización Física y Química de Almendras De Cacao Fermentadas, Secas y Tostadas Cultivadas en la Región de Cuyagua, Estado Aragua. **Agronomía Trop.** 57(4): 249-256.
- AMAYA RODRIGUEZ, L.M Y PORTILLO MEMBREÑO, C.E. (2013) Determinación de fenoles, Flavonoides y Capacidad Antioxidante en Melaza, Azucar Blanco y Moreno en Ingenio Chaparrastique por el Método Espectrofotometría Ultravioleta Visible. San Salvador, 131p. Trabajo de Graduación. Facultad de Químico y Farmacia. Universidad de El Salvador.
- ANDREA TREJO MÁRQUEZ I.A., SELENE PASCUAL BUSTAMANTE. Taller Multidisciplinario De Procesos Tecnológicos De Frutos Y Hortalizas Práctica 4. Evaluación De Capacidad Antioxidante Y Determinación De Fenoles Totales Para Frutos. Universidad Nacional Autónoma De México. Disponible en <http://www.actiweb.es/postcosecha/archivo9.pdf>. Acceso el 04 de diciembre de 2015.
- ANDÚJAR, I., RECIO, M. C., GINER, R. M., & RÍOS J. L. (2012). Cocoa polyphenols and their potential benefits for human health – review article. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*. Article ID 906252, 23 pages. doi:10.1155/2012/906252.
- ARSLAN, D.; ÖZCAN, M. M. (2011). Dehydration of red bell-pepper (*Capsicum annum* L.): change in drying behavior, color and antioxidant content. **Food and Bioprocess Processing (IChemE)**, v. 89, n. 4, p. 504-513, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2010.09.009>.
- BOLAÑOS, R. y PEÑARANDA, L.F. (1990). Diseño de un Reactor para la Fermentación del cacao y Estudio de las Variables que Influyen en el Proceso. Trabajo de Grado. Facultad de Ciencia Físicoquímica. Universidad Industrial e Santander. Bucaramanga.
- BRITO, E.S., GARCIA, N.H.P., GALLÃO, M.I., CORTELAZZO, A.L., FEVEREIRO, P.S. AND BRAGA, M.R. (2000). Structural and chemical changes in cocoa (*Theobroma cacao* L.) during fermentation, drying and roasting. **J Sci Food Agric.**, 81, 281-288.
- CADENA CALA, t. Y HERRERA ARDILA, Y.M. (2008) Evaluación del efecto del Procesamiento del cacao sobre el contenido de Polifenoles y su Actividad Antioxidante. Trabajo de Grado para optar el título de Química. Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.
- CHAVEZ R., R. E. Y ORDOÑEZ G., E. S. (2013). Polifenoles totales, Antocianinas y Capacidad Antioxidante (DPPH y ABTS) durante el procesamiento del licor y polvo de cacao. *Revista ECIPERU*, 10 (1), 42-50.
- CHENG CHIA MENG, ABBE MALEYKI MHD JALIL AND AMIN ISMAIL (2009). Phenolic and Theobromine Contents of Commercial Dark, Milk and White Chocolates on the Malaysian Market. **Molecules**, 14, 200-209. ISSN 1420-3049, disponible en [www.mdpi.com/journal/molecules](http://www.mdpi.com/journal/molecules) Acceso el 05 de diciembre de 2015.
- ESCAMILLA JIMÉNEZ C.I, CUEVAS MARTÍNEZ E.Y, GUEVARA FONSECA J (2009). Flavonoides y sus acciones antioxidantes, Vol. 22 N° 2, México, Marzo-Abril, 2009, pág. 73-75.
- FABIÁN Y GRACE. Raw Food- Alimentación Viva-Alimentación saludable. Disponible en <http://entremujeres.clarin.com/rincon-gourmet/raw-food-alimentacion-viva->

[alimentacion\\_saludable-Alimentacion-rincon\\_gourmet-gourmet-nutricion-salud\\_0\\_1334273556.html](http://alimentacion_saludable-Alimentacion-rincon_gourmet-gourmet-nutricion-salud_0_1334273556.html). Acceso el 28 de noviembre de 2015.

- FENNEMA, O. R. (1996). Food Additives. In Food chemistry, 3rd edn. New York: Taylor and Francis. 768–823
- GABAS, A.L. (1998). Secagem de Uva Italia Em Leito Fixo. 137 p. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas. Campinas-Sao Paulo.
- GENOVESE M.I., DA SILVA LANNES, S. C. (2009). Comparison of total phenolic content and antiradical capacity of powders and “chocolates” from cocoa and cupuassu. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 29(4): 810-814.
- GUERREIRO DE FARIA L.J. (1998). Análise Experimental Do Processo De Secagem De Urucum (*Bixa orellana* L.) Em Leito Fixo. 274 p. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia. Universidade Estadual de Campinas. Campinas-Sao Paulo.
- HII, C.L. LAW, S. SUZANNAH, MISNAWI AND M. CLOKE (2009), Polyphenols in cocoa (*Theobroma cacao* L) **Asian Journal of Food and Agro-Industry**. ISSN 1906-3040. 2(04), 702-722.
- 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>
- IOANNONE, F., DI MATTIA, C. D., DE GREGORIO, M., SERGI, M., SERAFINI, M., & SACCHETTI, G. (2015). Flavanols, proanthocyanidins and antioxidant activity changes during cocoa (*Theobroma cacao* L.) roasting as affected by temperature and time of processing. *Food Chemistry*, 174, 256–262. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.11.019>
- 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*) bean flavour profile - A review. *Food Research International*, 82, 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.01.012>
- LEE, K.W., KIM, Y.J., LEE, H.J. AND LEE, C.Y. (2003). Cocoa has more phenolic phytochemicals and a higher antioxidant capacity than teas and red wine. **J. Agric. Food Chem.**, 51, 7292-7295.
- LEITE, P. B., FONSECA MACIEL, L., FRANÇA OPRETZKA L. C., SOARES, S. E., DA SILVA BISPO, E. (2013). Phenolic Compounds, Methylxanthines And Antioxidant Activity In Cocoa Mass And Chocolates Produced From “Witch Broom Disease” Resistant And Non Resistant Cocoa Cultivars. **Ciênc. agrotec., Lavras**, v. 37, n. 3, p. 244-250.
- LIMA, LÍ. J. R., ALMEIDA, M. H., ROB NOUT, M. J., & ZWIETERING, M. H. (2011). *Theobroma cacao* L., “the food of the gods”: Quality determinants of commercial cocoa beans, with particular reference to the impact of fermentation. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51(8), 731–761. <https://doi.org/10.1080/10408391003799913>
- MENDES VERÍSSIMO ANA JOÃO (2012) Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Alimentar – Processamento de Alimentos. Instituto Superior de Agronomia. Universidade Técnica de Lisboa
- MENG, C.C. et al. (2009). Phenolic and theobromine contents of commercial dark, milk and white chocolates on the Malaysian market. **Molecules**, Berlin, v.14, n.1, p.200-9.

- MORAES, I.C.F., AMARAL S., P., IVANISE GUILHERME BRANCO, TATIANA BAZO RÉ1, CATARINA ABDALLA GOMIDE (2013). Dehydration of "dedo de moça" pepper: kinetics and phytochemical concentration. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 33 (Supl. 1): 134-141.
- NAZARIO, O., ORDOÑEZ, E., MANDUJANO, Y., & ARÉVALO, J. (2014). Polifenoles Totales, Antocianinas, Capacidad Antioxidante De Granos Secos y Analisis Sensorial Del Licor de Cacao (Theobroma cacao L.) CRIOLLO Y SIETE CLONES. *Investigación y Amazonía*, 3(1), 51–59.
- NEGARESH S, MARÍN I. (2013). El cacao y la salud humana: propiedades antioxidantes del cacao nicaragüense y productos alimenticios comercializados. *Rev. Agroforestería de Américas*. Managua, 49. 93-98 p.
- OLEAGA, C., GARCÍA, M., SOLÉ, A., CIUDAD, C. J., IZQUIERDO-PULIDO, M., & NOÉ, V. (2012). CYP1A1 is over expressed upon incubation of breast cancer cells with a polyphenolic cocoa extract. *European Journal of Nutrition*, 51(4), 465–476.
- PEREA-VILLAMIL J A, CADENA-CALA T, HERRERA-ARDILA J. (2009). El cacao y sus productos como fuente de antioxidantes: Efecto del procesamiento. *Salud UIS*; 41:128-34
- PÉREZ MORA W., MARINA MELGAREJO, L. Comparación fisicoquímica de tres especies del género Theobroma. Departamento de Biología, Universidad Nacional de Colombia. Disponible en [http://www.enid.unal.edu.co/2014/documentos/memorias\\_enid\\_2014/Comparaci%C3%B3n%20Fisioqu%C3%ADmica%20de%20Tres%20Especies%20del%20G%C3%A9nero%20Theobroma.pdf](http://www.enid.unal.edu.co/2014/documentos/memorias_enid_2014/Comparaci%C3%B3n%20Fisioqu%C3%ADmica%20de%20Tres%20Especies%20del%20G%C3%A9nero%20Theobroma.pdf). Acceso el 05 de diciembre de 2015.
- PRIOR, R. WU, X. Y SCHICH, K. (2005). Standardized Methods for Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Vol.53 (10), 4290-4302.
- QUIÑONES GÁLVEZ J., TRUJILLO SÁNCHEZ R., CAPDESUÑER RUIZ Y., QUIRÓS MOLINA Y., HERNÁNDEZ DE LA TORRE M. (2013) Potencial de actividad antioxidante de extractos fenólicos de Theobroma cacao L. (cacao). **Revista Cubana Plantas Medicinales** [revista en la Internet]. 18(2): 201-215. Disponible en: [http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1028-47962013000200004&lng=es](http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1028-47962013000200004&lng=es).
- RAMIREZ, M. B., NIÑO, H. C., & RAMÍREZ, S. I. (2013). Actividad antioxidante de clones de cacao. *Perspectivas En Nutrición Humana*, 15(1), 27–40.
- RAMOS E, CASTAÑEDA B, IBÁÑEZ L. (2008). Evaluación de la capacidad antioxidante de plantas medicinales peruanas nativas e introducidas. *Rev. Acad. Perú Salud*, Perú; 15: 42-46.
- SANDOVAL, ALEIDA J; BARREIRO, JOSÉ A; TOVAR, XIOMARA Y ANGUEIRA, MERCEDES (2002). *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia* [online]. 2002, vol.25, n.1 [citado 2015-05-27], pp. 49-55. Disponible en: <[http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0254-07702002000100008&lng=es&nrm=iso](http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0254-07702002000100008&lng=es&nrm=iso)>. ISSN 0254-07.
- SCHINELLA, G., MOSCA, S., CIENFUEGOS-JOVELLANOS, E., PASAMAR, M. Á., MUGUERZA, B., RAMÓN, D., & RÍOS, J. L. (2010). Antioxidant properties of polyphenol-rich cocoa products industrially processed. *Food Research International*, 43(6), 1614–1623. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.04.032>
- 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.