

Operating parameters more appropriate in the process of roasted cocoa almonds

R. Calderón^a, Y. Chaurán^a, N. Mendoza^b, C. Vega^c, J. Rojas^d, L. Manganiello^{*,b}

^a*Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela*

^b*Centro de Investigaciones Químicas (CIQ), Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela*

^c*Instituto de Matemáticas y Cálculo Aplicado (IMYCA), Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela*

^d*Escuela de Chocolatería de la Alianza de Países Bolivarianos de América (ALBA), Maracay, Venezuela*

Abstract.-

Compounds in cocoa are high nutritional value such as polyphenols, to which they are associated high health benefits, highlighting the high antioxidant activity which prevents cellular aging as well as the emergence of certain diseases associated with free radical action such as cancer. During the roasting process for obtaining chocolate and its derivatives percentage decreases substantially. In this paper we study the most appropriate temperature and time in the roasting process carried out at the School of Chocolatería of Alba. Also a multi factorial experimental design roasting process to detect the effect of these parameters on the recovery percentage of total polyphenols is performed. These samples are evaluated by spectrophotometry UV-visible predilution by a factor of 50 and using tannic acid as patterns representative of the fraction of total polyphenols present in cocoa almonds, 0.001 to 0.004 % concentrations of compound. The results show that with a processing temperature $(110.0 \pm 0.5)^{\circ}\text{C}$ and time (90.0 ± 0.5) min the best recovery of total polyphenols is achieved. The current energy cost was calculated per year, obtaining the proposed condition in this research is more feasible energy that the conditions under which currently operates the toaster oven Chocolatería School with a percentage of energy savings $(24.0 \pm 0.1) \%$.

Keywords: Theobroma cacao L; total polyphenols; tannic acid; roasting process; UV-visible

Parámetros de operación más adecuados para el proceso de tostado de almendras de cacao

Resumen.-

En el cacao se encuentran compuestos de alto valor nutricional como son los polifenoles, a los cuales se les asocian altos beneficios para la salud, destacándose la alta actividad antioxidante, la cual previene el envejecimiento celular así como también la aparición de determinadas enfermedades asociadas a la acción de radicales libres como es el cáncer. Durante el proceso de tostado para la obtención del chocolate y sus derivados su porcentaje puede disminuir considerablemente. En el presente trabajo se estudio la temperatura y el tiempo más adecuado en el proceso de tostado llevado a cabo en la Escuela de Chocolatería de la Alba. Además se realizó un diseño experimental factorial multinivel del proceso de tostado a fin de detectar el efecto de estos parámetros sobre la recuperación del porcentaje de polifenoles totales. Estos se cuantificaron en las muestras mediante la técnica de espectrofotometría UV- visible, previa dilución en un factor de 50 y utilizando patrones de ácido Tánico como compuesto representativo de la fracción de polifenoles totales presentes en la almendra de cacao, a concentraciones de 0,001 - 0,004 %. Los resultados obtenidos muestran que con una temperatura de procesamiento de $(110,0\pm0,5)^{\circ}\text{C}$ y tiempo de $(90,0\pm0,5)$ min se alcanza la mejor recuperación de polifenoles totales. Se calculó el costo energético actual por año, obteniendo que la condición propuesta en esta investigación es más factible energéticamente que las condiciones en las cuales opera actualmente el horno tostador de la Escuela de Chocolatería con un porcentaje de ahorro energético de $(24,0 \pm 0,1)$.

Palabras clave: theobroma cacao L; polifenoles totales; ácido tánico; proceso de tostado; UV-visible

Recibido: diciembre 2015

Aceptado: marzo 2016

1. Introducción

Theobroma cacao L escrito en latín que significa “alimento de los dioses”, es el nombre científico que recibe el árbol del cacao o cacaotero. El cacao es un cultivo íntimamente ligado a la cultura venezolana, tanto por su origen como por su gran importancia en el desarrollo económico y social del país, desde que se estableció su comercialización [1]. Durante siglos, los expertos han coincidido en una realidad básica: “el cacao venezolano es el más sabroso y aromático del mundo”. El concepto de que el chocolate es solo una golosina está sobrevaluado. El valor nutricional del grano de cacao es tan reconocido que incluso Alexander Von Humbolt declaró “En ningún otro tiempo la naturaleza ha concentrado tanta abundancia de nutrientes valiosos en un espacio tan pequeño como en el haba de cacao”. Ente los beneficios que se atribuyen al consumo del cacao esta, la alta actividad antioxidante, esto ha motivado en los últimos años un aumento del interés en las determinaciones de polifenoles y sus derivados, ya que son una fuente importante de nutrientes que ejercen un efecto positivo en la salud. Situaciones como el estrés, la mala alimentación y la contaminación contribuyen a la aparición de radicales libres que son los responsables tanto del envejecimiento celular como de la aparición de determinadas enfermedades. Para combatirlos, nuestro organismo necesita de sustancias antioxidantes, cuya misión es neutralizarlos, por lo que requerimos sustancias que nos ayuden a contrarrestarlos como lo son los polifenoles [2]. El cacao constituye una fuente muy importante de dichos compuestos, este puede contener entre 10 hasta 50 mg de polifenoles totales/g. Al ingerir estos compuestos, nuestro organismo los procesa y estos aumentan la capacidad de combatir los radiales libres. Además,

estas sustancias tienen la capacidad de absorber los metales pesados que circulan por nuestro organismo y así neutralizarlos, impidiendo que nuestro cuerpo se vea afectado por ellos. Tienen propiedades antiinflamatorias al tiempo que protegen nuestro sistema cardiovascular fortaleciendo los capilares pequeños. Son sustancias que se han demostrado efectivas a la hora de prevenir ciertos tipos de cáncer y también protegen nuestro hígado de las toxinas [2]. Una de las etapas de procesamiento del cacao para la obtención de productos terminados como el chocolate y derivados es el proceso de tostado. En esta etapa se dan las reacciones necesarias para la formación de los compuestos que finalmente determinan el aroma, sabor y color característico del grano, pero también es la etapa en la que disminuye la cantidad de polifenoles presentes en la almendra de cacao, debido a que involucra calentamiento (aumento de temperatura) por un determinado intervalo de tiempo. Dependiendo de la exposición a la que se encuentre la almendra de cacao variara el contenido de polifenoles totales [3]. Para la realización de la investigación se contó con el horno estático del tipo vertical de la Escuela de Chocolatería de la Alba, Maracay – Estado Aragua, donde se estudió el proceso de tostado y mediante el uso de la técnica de espectroscopia de UV-visible se realizaron las determinaciones del porcentaje de polifenoles totales. Es por ello, que en la presente investigación se busca obtener el tiempo de tostado y la temperatura de procesamiento más adecuada para evitar la mayor cantidad de pérdidas de estas sustancias que son tan beneficiosas para la salud humana.

2. Experimental

2.1. Reactivos y equipos

Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico de alta pureza. Se utilizó agua ultrapura, MilliQSystem (MilliporeCo.). Acetona (Riedel-De Haën), Metanol (Sigma-Aldrich), Ácido clorhídrico al 31 % (Merck) y Ácido Tánico (Merck).

*Autor para correspondencia

Correo-e: lmanganiello@uc.edu.ve (L. Manganiello)

Equipos e instrumentos

Horno tostador vertical estático (diseño del Instituto de Ingeniería – Caracas, Venezuela); pH-metro digital modelo HI98108 pHep+ (Hanna Instruments); Balanza analítica de alta precisión tipo APX (DENVER); Planchas de agitación (Thermolyne, CIMAREC); Sistema de Ultrafiltración al Vacío (Kontes Ultra Ware); Centrifugadora (Thermoscientific ICE CL10); Espectrofotómetro UV- Visible con arreglo de diodos, Modelo 8452A (Hewlett Packard); Micropipetas de volumen variable (Eppendorf Research Serie 2100).

2.2. Muestra

Materia prima cacao criollo (almendras), provenientes de la comunidad de Cumboto productores de cacao Cumbe, genotipos del tipo 60 y 61. Previamente sometida a los procesos de fermentación y secado en el Central de Beneficio de Ocumare de La Costa Aragua, Venezuela.

2.3. Preparación de las muestras para la cuantificación de polifenoles totales

Las muestras de cacao se cortaron (filetearon) a un tamaño uniforme de medio milímetro, se pesaron ($0,5000 \pm 0,0001$) g en un vaso de precipitado por duplicado en una balanza analítica, para luego ser homogenizadas a temperatura ambiente con ($5,0 \pm 0,5$) mL de una mezcla de metanol-agua (50/50) acidificada con ácido clorhídrico al 31 %.

Se agitó la mezcla durante 2 horas, luego las muestras se agregaron en tubos de ensayo para ser centrifugadas a 1450 revoluciones por 2 min, y posteriormente se filtraron al vacío. Los sobrenadantes se añadieron en balones de 50 mL y sobre los residuos se añadieron ($5,0 \pm 0,5$) mL de una mezcla de acetona-agua 70:30 en un vaso de precipitado, donde por una hora constante se agitó y se procedió con la centrifugación y filtración de la misma manera, obteniéndose un segundo sobrenadante que se combinó con el anterior en los balones aforados de 50mL, se llevaron hasta el aforo con una mezcla 50:50 de las dos soluciones extractivas (metanol-agua) y (acetona- agua), posteriormente se colocaron en frascos color ámbar de 60 mL de capacidad y se refrigeraron a una temperatura de 4 °C. Una vez

obtenidas las soluciones extractivas se procedió a la cuantificación de los polifenoles totales, para ello se utilizó el método espectroscópico UV-visible, donde se prepararon primeramente las soluciones patrones de ácido tánico.

2.4. Determinación de polifenoles totales utilizando el ácido tánico como representación de la fracción total

Para la preparación de la solución madre se pesaron ($2,5000 \pm 0,0001$) g de ácido tánico en un vaso de precipitado, la muestra se diluyó en metanol hasta no observar partículas del ácido y se llevó a un balón aforado de 500 mL de capacidad donde se agregó igualmente metanol hasta el aforo. A partir de la solución madre se preparó una solución intermedia de una concentración de ($0,03 \pm 0,01$) % de ácido tánico. Y a partir de esta se prepararon las soluciones patrón en un rango comprendido de 0,001- 0,004 % de ácido tánico

2.5. Estudios para mejorar el porcentaje de extracción de polifenoles totales provenientes de almendras tostadas de cacao

Se estableció un barrido de pH en un rango ácido con variaciones de 2 unidades, tomando como referencia a Padilla y colaboradores [4], quien realizó estudios para extraer polifenoles totales con la mezcla metanol-agua en proporción (50:50). Además se contó con una solución metanol-agua (50:50) a pH de 6,5 suministrada por Colina, Rivero y Manganiello [6] la cual se acidificó a pH 5,7 de tal manera de aprovechar la solución y obtener mayores rendimientos al obtenido en su trabajo. Se acidificaron las mezclas metanol-agua con ácido clorhídrico al 31 % hasta lograr ajustar las soluciones extractivas a los pH de 1,0; 3,1; 5,0; 5,7.

2.6. Determinación del porcentaje de polifenoles totales de almendras de cacao antes y después del proceso de tostado

Para el tostado de las almendras bajo el proceso actual de la Escuela de Chocolatería se procedió a realizar un proceso de selección de las almendras de cacao. Se tomó aproximadamente 1 kg de granos de cacao y se introdujo en la

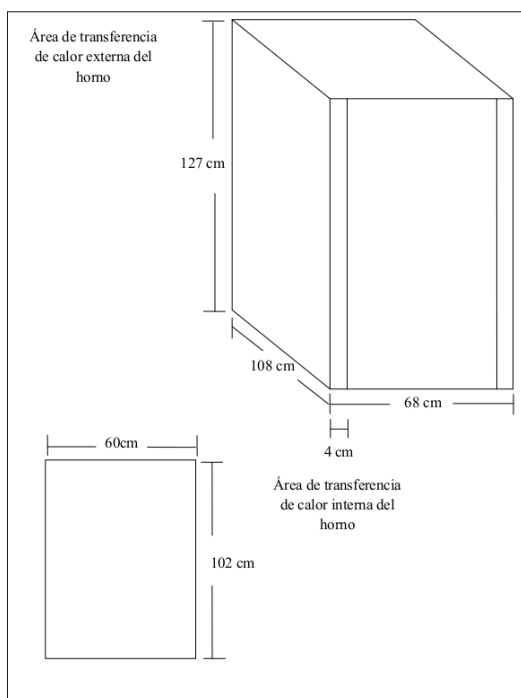


Figura 1: Horno Tostador vertical

bandeja media. Con un cronometro se tomó el tiempo de $(120 \pm 0,5)$ min. Se programó en el tablero del horno la temperatura a $(110 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ y se precalentó el horno durante 10 minutos la Figura 1 muestra el detalle del horno tostador vertical empleado para el presente trabajo. Se determinaron los polifenoles totales utilizando el método de extracción a temperatura ambiente con dos mezclas de solventes a la acidez determinada y el método espectroscópico para la cuantificación de los polifenoles totales, en almendras de cacao sin tostar y sometidas al proceso de tostado actual establecido por la Escuela de Chocolatería.

2.7. Diseño experimental empleado

Se propuso un diseño de experimento factorial multinivel clásico para la optimización de los parámetros de extracción comparando tres variables: temperatura, tiempo de tostado y tres posiciones de bandeja (arriba, medio, abajo), obteniendo un diseño factorial multinivel aleatorio de 36 corridas. Para el establecimiento del diseño experimental se utilizó el programa estadístico GRETL (GNU Regretion time Series Library en cálculo para corte transversal). Se

procedió a realizar un proceso de selección de las almendras para su posterior distribución en las 3 posiciones de bandejas seleccionadas para el tostado. Se tomó aproximadamente 1 kg de granos de cacao y se introdujeron en las tres posiciones arriba, medio y abajo. El tiempo y la temperatura de tostado se programaron tomando en cuenta las combinaciones indicadas en el diseño experimental.

2.8. Cálculo del consumo energético

Mediante las especificaciones obtenidas por el proveedor del equipo [5], se determinó el consumo de energía eléctrica en las condiciones actuales empleadas por la Escuela de Chocolatería las cuales son temperatura de 110°C y tiempo de 120 min, al igual que con las condiciones optimas luego del establecimiento y cumplimiento del diseño experimental. Con la potencia eléctrica asociada al equipo y los tiempos empleados en ambos estudios se calculó el gasto energético en kW/h, luego con los días hábiles laborados al mes se calculó la potencia producida al año y posteriormente mediante un factor de conversión en bolívares se obtuvo el costo en bolívares de energía consumida al mes y su equivalente a un año de producción. Se comparó y analizó bajo el contexto de ahorro energético si las condiciones obtenidas en esta investigación son mejores a las condiciones actuales aplicadas por la Escuela de Chocolatería.

3. Resultados y discusión

3.1. Modificación del método para la obtención del extracto rico en polifenoles totales

Para la extracción de polifenoles totales provenientes de almendras de cacao tostadas se utilizó el método Colina y colaboradores [6], se realizaron diversas modificaciones a este método debido a que los resultados de polifenoles totales obtenidos por estos investigadores arrojaron un valor de $(0,0115 \pm 0,0001)\%$ lo que representa un porcentaje muy bajo para la extracción de polifenoles totales. Para las modificaciones realizadas al método de extracción se tomó parte tanto de la cascara como del cotiledón de las

almendras de cacao. En la primera extracción de polifenoles totales se empleo una solución de metanol-agua en la proporción 50:50 y un tiempo de extracción de 2:00 horas. La literatura reporta tiempos de extracción desde 1 minuto hasta 24 horas [7], teniendo en cuenta que largos periodos de extracción pueden producir oxidaciones en los compuestos de interés [8]. Colina y colaboradores [6] no especifican el tiempo de extracción de polifenoles totales al usar la segunda mezcla de extracción acetona-agua a una proporción 70:30. En los ensayos realizados durante la experiencia se encontró que el tiempo de una (1) hora para esta mezcla de extracción es suficiente ya que si se emplean dos (2) horas se observan modificaciones en el volumen de la mezcla de extracción, debido a que la acetona se evapora. Los solventes empleados en las soluciones extractoras en sus diferentes proporciones se seleccionaron atendiendo a la polaridad de los polifenoles, los cuales se caracterizan por ser polares y solubles en solventes como la acetona y el metanol [4]. Los polifenoles de las almendras de cacao se encuentran tanto en la cascara como en el cotiledón, lo que resultó beneficioso realizar la extracción tomando ambas partes de la almendra, además Cacace y Mazza [9] y Garrido *et al.* [10] establecen que las soluciones extractantes utilizadas solubilizan los compuestos fenólicos con distinta estructura química y potencial antioxidante, en donde la mezcla metanol-agua 50:50 acidificada con ácido clorhídrico extrae aquellas estructuras fenólicas con mayor capacidad antioxidante presentes en el cotiledón de la almendra de cacao, mientras que la mezcla acetona-agua 70:30 extrae a los compuestos presentes en la cáscara.

3.2. Longitud de onda de trabajo y curva de calibración para la cuantificación de los polifenoles totales mediante la técnica de espectrofotometría UV-Visible.

La aplicación de la técnica de espectrofotometría UV-Visible es muy útil para la determinación de los compuestos fenólicos, fundamentado en la alta absorción de los anillos aromáticos presentes en estos compuestos, lo que los hace

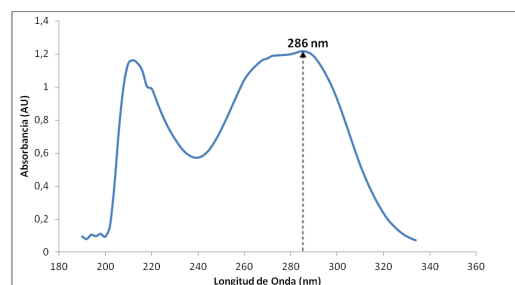


Figura 2: Espectro de absorción característico para un patrón 0,03 % de ácido tánico en metanol, longitudes de onda vs absorbancia

excelentes cromóforos en la región ultravioleta-visible del espectro electromagnético. Las diferentes familias de polifenoles absorben a una longitud de onda característica, la cual depende del número, posición y tipo de constituyente del compuesto que va de un rango de adsorción de 280 a 550 nm [11]. La Figura 2 muestra el espectro de absorción a partir de una solución de ácido tánico a una concentración de 0,03 % en metanol. El pico de mayor absorción se presenta a una longitud de onda de 286 nm, encontrándose en el rango correspondiente a la absorción de los compuestos polifenólicos totales en el cacao, tal y se reporta en la literatura [11], expresados con base al ácido tánico, por lo tanto se selecciono ese valor como longitud de onda de trabajo. Posteriormente se obtuvo la curva de calibración a partir de los patrones de ácido tánico [12] previamente preparados a concentraciones de 0,001 % a 0,004 %. Para la cuantificación del porcentaje de polifenoles totales en muestras reales se utilizó un factor de dilución de 50 para los extractos de las muestras problema.

La Figura 3 muestra la curva de calibración con patrones preparados a partir de ácido tánico en metanol, observándose una buena correlación entre los valores de patrones y absorbancias obtenidas respectivamente en el rango útil de trabajo. Esto se evidencia por el valor del coeficiente de correlación $R=0,9993$ y del coeficiente de determinación $R^2= 0,998$. La ecuación de la recta para la curva de calibración fue la siguiente $Y= 553,07x + 0,1868$, donde Y representa los valores de absorbancia leídos en el instrumento y X el

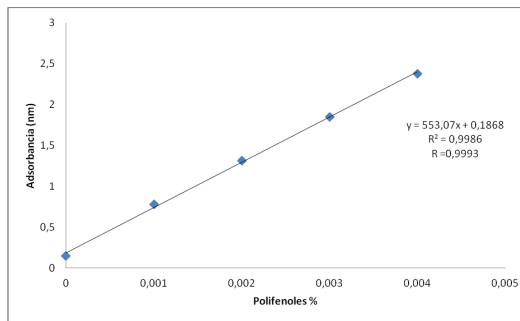


Figura 3: Curva de calibración de polifenoles totales (equivalentes de ácido tánico) en correspondencia con sus absorbancias leídas, empleando como blanco metanol a una λ de trabajo de 286nm

porcentaje de polifenoles totales obtenidos

3.3. Influencia del pH en el porcentaje de extracción de polifenoles totales provenientes de almendras tostadas de cacao

Tabla 1: Influencia del pH en el método de extracción de polifenoles de las almendras de cacao

pH pH $\pm$ 0,1 (adim)	Polifenoles totales % pol $\pm$ 0,01 (adim)
1,0	6,84
3,1	8,17
5,0	7,79
5,7	7,90

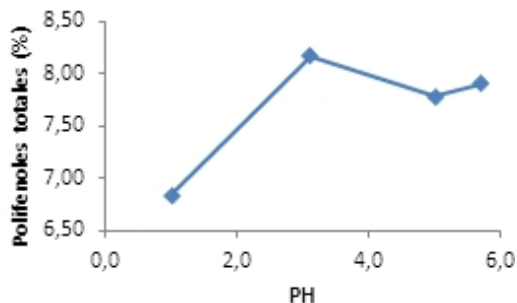


Figura 4: Comportamiento del porcentaje de polifenoles totales respecto a diferentes pH de la mezcla extractiva metanol-agua 50:50

Se estudió el efecto a diferentes valores de pH en el rango ácido tomando en cuenta estudios realizados en estas condiciones [4], dicho estudio

solo menciona la acidificación de la primera mezcla extractiva metanol-agua en proporción (50:50), no el rango adecuado para tal extracción, por tal motivo se selecciono 2 unidades para cada valor de pH establecido. Los resultados obtenidos en el trabajo realizado por Colina y colaboradores [6], muestran que un pH de 6,5 no es adecuado para la extracción, por lo cual no se incluyó el pH de 7 en el estudio ya que arrojaría igualmente bajos rendimientos. Al acidificar la primera solución extractiva Villanueva *et al* [13], establece que esta condición proporciona estabilidad sobre las moléculas de los compuestos a extraer. La Tabla 1 muestra el porcentaje de polifenoles totales extraídos de las almendras de cacao a diferentes valores de pH, observándose que a un valor de pH de 3,1 se obtiene el resultado más alto de polifenoles totales extraídos. La Figura 4 muestra claramente que el valor de pH 3,1 es el más adecuado para la extracción de polifenoles totales provenientes de la almendra de cacao. Valores menores al pH 3,1 presentan una disminución drástica en cuanto a la extracción de polifenoles totales y valores mayores al pH seleccionado se observan pérdidas en la recuperación del porcentaje de polifenoles totales.

3.4. Diagnóstico de las condiciones actuales de operación, antes y después del proceso de tostado en el horno tostador vertical

Las condiciones de operación actuales del horno tostador vertical de la escuela de Chocolatería, en función de la temperatura, el tiempo de tostado y la carga de almendras de cacao se realizan en dos modalidades:

Modalidad N° 1

- Temperatura : 110 °C
- Tiempo: 2 horas
- Carga: 20 – 40 kilos de almendras de cacao

Modalidad N° 2

- Temperatura : 90 °C
- Tiempo: 4 horas
- Carga: 60 kilos de almendras de cacao

Para el caso en estudio se seleccionó la modalidad N° 1, motivada a que la cantidad de almendras de cacao era tan solo de 40 kilos, lo cual no aplica a la modalidad N° 2.

Para comprobar que el proceso de tostado ha sido realizado correctamente, el personal técnico experto (maestro - catador) de la Escuela de Chocolatería realiza únicamente pruebas organolépticas que consisten en:

- Desprendimiento de cascarilla: debe desprenderse fácilmente la cáscara del cotiledón cuando se manipula con el tacto.
- Olor y sabor: identificados por el maestro catador

El horno tostador vertical cuenta con tres (3) bandejas para este estudio ubicadas en la parte superior, medio e inferior, observándose un mayor tostado en la bandeja superior disminuyendo su tueste en forma decreciente según la ubicación de las bandejas. En el estudio realizado por Colina y colaboradores [6] en muestras de cacao tostadas en el horno tostador vertical de la Escuela de Chocolatería a 120 °C por 2 horas, antes y después del proceso de tostado en diferentes ubicaciones de bandeja: superior, medio e inferior, se verifica que el resultado del porcentaje de polifenoles totales de las almendras analizadas en cada posición no es uniforme, por lo que se concluye que el horno tiene una distribución irregular del calor (temperatura) para el tueste de las almendras de cacao.

3.5. Determinación del porcentaje de polifenoles totales de almendras de cacao antes y después del proceso de tostado, utilizando condiciones estandarizadas de la Escuela de Chocolatería

Tabla 2: Porcentaje de polifenoles totales (con base al ácido tánico) presentes en las almendras de cacao antes y después de someterlas al proceso de tostado ($pt \pm 0,01$)

Sin tostar	Tostadas
15,22	8,51

En la Tabla 2 se observa que las almendras de cacao (semillas secas y fermentadas) que no han

sido sometidas al proceso de tostado presentan el mayor contenido de polifenoles totales siendo este igual a 15,22 %, pero una vez tostada, la cantidad de polifenoles totales disminuye en una proporción equivalente a un $(44,1 \pm 0,1) \%$.

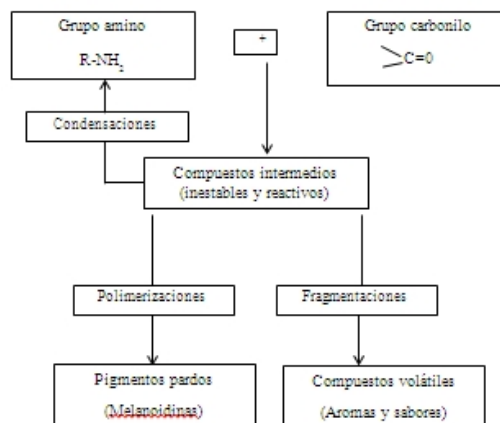


Figura 5: Reacción de Maillard o pardeamiento no enzimático

En el proceso de tostado ocurre un pardeamiento en la almendra que puede desarrollarse por medio de dos mecanismos claramente diferenciados, el pardeamiento enzimático o el pardeamiento no enzimático. Existen estudios [14] que establecen que después de someter la almendra de cacao al tostado se producen compuestos derivados de las reacciones entre azúcares reductores y aminoácidos, conocidas comúnmente como las reacciones de Maillard o pardeamiento no enzimático. La reacción de Maillard se inicia con la condensación entre un grupo carbonilo de un azúcar reductor y un grupo amino de un aminoácido como se muestra en la Figura 5. Mediante una serie de reacciones complejas, que pueden variar en función del pH y de la naturaleza del alimento, se van formando toda una serie de compuestos intermedios, inestables y reactivos, que finalmente mediante reacciones de polimerización entre ellos y con proteínas, dan lugar a los productos (melanoidinas) responsables de la coloración oscura que caracteriza a las almendras y a la formación de compuestos que determinan el aroma y sabor característico del chocolate. Los polifenoles en esta etapa reaccionan con las proteínas lo que contribuye a su descenso [15]. En otros estudios se

evidencia [16] que el tostado es la etapa que tiene mayor influencia sobre el contenido de polifenoles totales de almendras de cacao.

3.6. Diseño de experimento con base en el porcentaje de polifenoles extraídos, variando temperatura y tiempo en el tostado de las almendras de cacao

Un diseño de experimento fue utilizado, debido a que se trabajó con la variación de temperatura y tiempo para tres posiciones de bandejas dentro del horno tostador vertical. El análisis de diseño de experimentos estudia el efecto de dos o más factores en una variable de respuesta continua. El diseño de experimento establecido fue un diseño factorial multinivel con los siguientes atributos:

Clase de diseño: Factorial Multinivel.

Nombre del archivo: Diseño de experimento polifenoles.sfx

Diseño Base

Número de factores experimentales: 3

Número de bloques: 1

Número de respuestas: 1

Número de corridas: 36

Grados de libertad para el error: 26

Aleatorizar: Sí.

Tabla 3: Atributos del diseño factorial multinivel

Factores	Bajo	Alto	Niveles	Unidades
Temperatura (T±0,5)	100,0	120,0	4	°C
Tiempo (t±0,5)	90,0	150,0	3	min
Posición	1	3	3	
Respuestas	Polifenoles totales			%

La Tabla 3 muestra los atributos del diseño, basados en el rango de los parámetros a utilizar considerando los niveles o cantidad de variaciones a ejecutar y la respuesta emitida en porcentaje de polifenoles totales.

El diseño factorial multinivel consiste en 36 ejecuciones (el experimento se realizó por duplicado). El orden de los experimentos fue aleatorio, ya que esto aporta protección contra el efecto de variables ocultas. La Tabla 4 contiene la hoja de trabajo con los resultados del porcentaje

de polifenoles totales de todas las extracciones realizadas por promedio, dando un total de 36 corridas para la cual se tomaron en cuenta la posición de bandeja establecida como superior, media e inferior, tiempo y temperatura para el tostado.

El análisis de varianza para polifenoles se observa en Tabla 5 ANOVA. La tabla ANOVA particiona la variabilidad de polifenoles en piezas separadas para cada uno de los efectos. Entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. La Razón- F es el valor de la media de cuadrados de cada factor dividido entre la media de cuadrados de los residuos. El valor- P indica el nivel de significancia de cada factor. Valores de P menores de 0,05 indican que los factores son significativos.

En este caso, 1 efecto tiene un valor- P menor que 0,05, indicando que es significativamente diferente de cero con un nivel de confianza del 95,0%. Es decir que la temperatura es el factor principal que afecta significativamente el contenido de polifenoles en la almendra de cacao.

El estadístico R-cuadrado indica que el modelo, así ajustado, explica 35,5749 % de la variabilidad en polifenoles. El estadístico R-cuadrado ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 13,2739 %. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0,767099. El error medio absoluto (MAE) de 0,527991 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo, un valor bajo del estadístico DW significaría que la relación es espúrea (coincidental), un valor alto del estadístico DW es cuando supera al doble de R-cuadrado. El valor de P que se encuentra a un lado del DW es usado para probar la hipótesis de que el modelo actual es el adecuado. Puesto que P es mayor que 5,0 %, no hay indicio de

Tabla 4: Hoja de trabajo del diseño experimental para las variaciones de temperatura, tiempo de tostado y posición de bandejas con el porcentaje de polifenoles totales extraídos

Ejecución	Temperatura ($T \pm 0,5$)°C	Tiempo ($t \pm 0,5$) min	*Posición	Polifenoles pt $\pm 0,01$
1	120,0	90,0	1	6,87
2	100,0	90,0	3	8,29
3	120,0	150,0	1	9,21
4	100,0	150,0	2	6,92
5	100,0	150,0	3	7,30
6	115,0	120,0	3	7,11
7	100,0	90,0	1	8,01
8	120,0	90,0	2	7,37
9	100,0	120,0	2	8,20
10	120,0	120,0	2	7,66
11	115,0	90,0	1	7,67
12	115,0	150,0	3	7,59
13	100,0	90,0	2	7,47
14	110,0	90,0	2	9,70
15	115,0	90,0	2	7,22
16	115,0	150,0	2	6,76
17	100,0	120,0	3	7,33
18	115,0	150,0	1	7,46
19	110,0	150,0	2	9,09
20	110,0	150,0	1	9,53
21	120,0	120,0	3	7,01
22	120,0	150,0	2	8,88
23	115,0	90,0	3	7,49
24	100,0	150,0	1	8,69
25	115,0	120,0	2	7,15
26	110,0	90,0	1	8,63
27	110,0	120,0	2	8,57
28	110,0	120,0	1	8,29
29	110,0	90,0	3	9,15
30	120,0	150,0	3	8,30
31	120,0	120,0	1	7,34
32	100,0	120,0	1	7,32
33	115,0	120,0	1	7,05
34	110,0	120,0	3	8,65
35	110,0	150,0	3	8,43
36	120,0	90,0	3	7,32

*Posiciones: inferior: 1, medio: 2, superior: 3.

autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5,0 %, es decir que la selección del modelo es la adecuada.

La Figura 6 presenta el gráfico de efectos principales para polifenoles el cual muestra la influencia que tienen las variables de forma individual sobre la variable respuesta. Se presenta como la respuesta predicha. Varía cuando cada

uno de los factores del modelo cambia del nivel bajo al alto, con todos los demás factores fijados en el centro de la región experimental (un punto medio entre el nivel bajo y alto). Cuando todos los factores se dibujan en el gráfico anterior, es más fácil juzgar cuales factores tienen el más alto impacto. Se aprecia, al igual que los análisis anteriores que la temperatura es la variable que más afecta el contenido polifenólico de la

Tabla 5: Análisis de Varianza para polifenoles

Fuente	Suma de Cuadrados	gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: temperatura	0,573146	1	0,573146	0,97	0,3328
B: tiempo	0,135473	1	0,135473	0,23	0,6354
C: posición	0,202352	1	0,202352	0,34	0,5627
AA	3,06308	1	3,06308	5,21	0,0309
AB	1,93492	1	1,93492	3,29	0,0813
AC	0,0253309	1	0,0253309	0,04	0,8373
BB	1,38656	1	1,38656	2,36	0,1369
BC	1,17701	1	1,17701	2,00	0,1691
CC	0,000116536	1	0,000116536	0,00	0,9889
Error total	15,2995	26	0,588441		
Total (corr.)	23,7477	35			

R-cuadrado = 35,5749 %
 R-cuadrado (ajustada por g.l.) = 13,2739 %
 Error estándar del est. = 0,767099
 Error absoluto medio = 0,527991
 Estadístico Durbin-Watson = 2,25003 (P=0,7459)
 Autocorrelación residual de Lag 1 = -0,125287

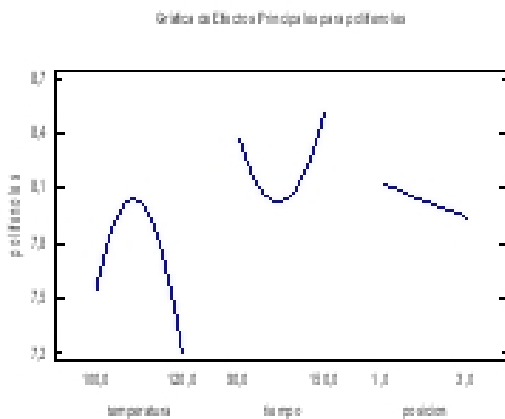


Figura 6: Efectos de variación: temperatura, tiempo y posición de bandeja en la determinación de polifenoles totales en almendras de cacao tostadas.

almendra de cacao, ya que con un incremento mayor a 110°C el porcentaje de polifenoles disminuye. Con respecto al tiempo, su variación no tiene un efecto significativo en los polifenoles, al igual que la posición de las bandejas, ya que en la posición 3 (superior) el contenido polifenólico es menor con respecto a las otras dos posiciones, esto debido a que en la parte superior del horno las almendras de cacao se tostan más, lo que comprueba que el diseño del horno ocasiona un tueste irregular.

3.7. Efecto de la temperatura y tiempo de tostado en el horno tostador vertical en el contenido de polifenoles totales en almendras de cacao

Se construyeron gráficas tridimensionales que permiten visualizar la relación que existe entre las tres variables estudiadas con la finalidad de mostrar el efecto de la variación de cualquiera de estos parámetros en el porcentaje de polifenoles totales obtenido a partir de la almendra de cacao tostada. Un tostado correcto es un proceso dependiente del tiempo y la temperatura, donde el tiempo puede variar de 5 a 120 minutos y la temperatura de 120 a 150°C [17], como se reporta en la bibliografía, la temperatura de tostado del cacao influye de forma significativa en el sabor y aroma final del producto, por ello es importante establecer la temperatura en que debe ser tostado el grano [18].

El efecto de la temperatura se estudió en un intervalo comprendido entre 100°C a 120°C, manteniendo constante el tiempo de tostado en 90 min, 120 min y 150 min respectivamente. Bajo estas condiciones de operación se determinaron los porcentajes de polifenoles totales en cada posición de bandeja (superior, medio e inferior) por duplicado. La Figura 7 muestra el comportamiento del porcentaje de polifenoles totales obtenidos a partir de los diferentes valores de temperatura

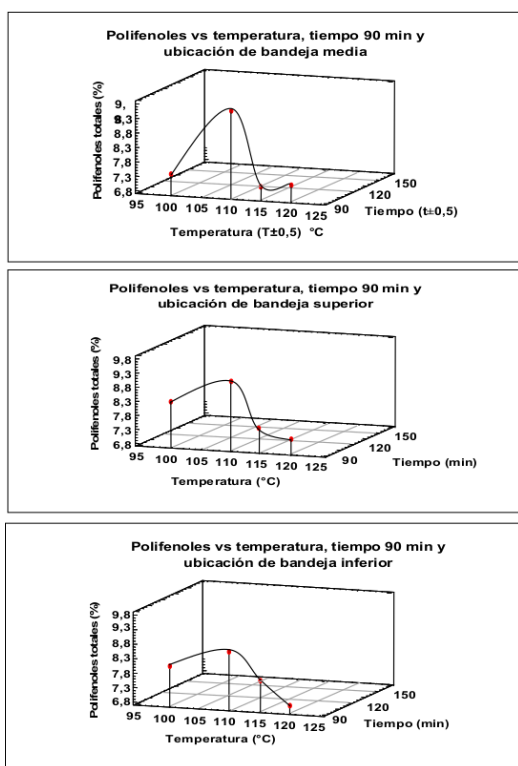


Figura 7: Efecto de la temperatura y posición de bandeja a tiempo 90 min constante de tostado en el porcentaje de polifenoles totales

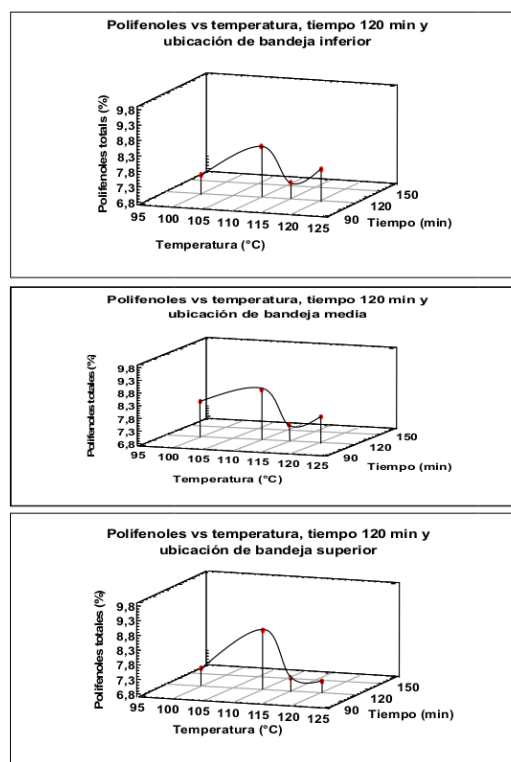


Figura 8: Efecto de la temperatura y posición de bandeja a tiempo 120 min constante de tostado en el porcentaje de polifenoles totales

estudiados, arrojando que a la temperatura de 110 °C y la posición medio de bandeja reporta el mayor valor de porcentaje de polifenoles totales. La Figura 8 muestra que a la temperatura 110°C y posición de bandeja superior, el porcentaje de polifenoles totales es mayor. La Figura 9 muestra que a la temperatura 110°C y posición de bandeja inferior el porcentaje de polifenoles totales es mayor.

En las Figuras 7, 8 y 9 se observa que un aumento en la temperatura de tostado provoca un descenso significativo en el porcentaje de polifenoles totales con respecto a los valores encontrados en almendras de cacao sin tostar.

Al comparar los resultados alcanzados en el presente estudio con los obtenidos a las condiciones de operación modalidad 1 de la Escuela de Chocolatería, es posible asegurar que la metodología más adecuada para tostar granos de

cacao en el horno tostador vertical es a una temperatura de 110 °C por un tiempo de 90 min y a una posición de bandeja media. Este hecho permite demostrar que las condiciones actuales de operación arrojan pérdidas en cuanto a porcentaje de polifenoles totales después del proceso de tostado. Ya que el análisis de los parámetros de operación más adecuados desarrollados en la investigación realizada, muestran que la recuperación de polifenoles totales es de $63,7 \pm 0,1$ % en base a las almendras de cacao sin tostar, lo que excede en un $(7,9 \pm 0,1)$ % con respecto a los polifenoles totales encontrados con el proceso de tostado que se emplea actualmente.

3.8. Factibilidad técnica y económica de la implementación de las condiciones establecidas en el diseño experimental

Para el estudio de la factibilidad técnico-económica se realizó, el siguiente cálculo empleando la Ecuación (1) [19]:

$$E = P \times T, \quad (1)$$

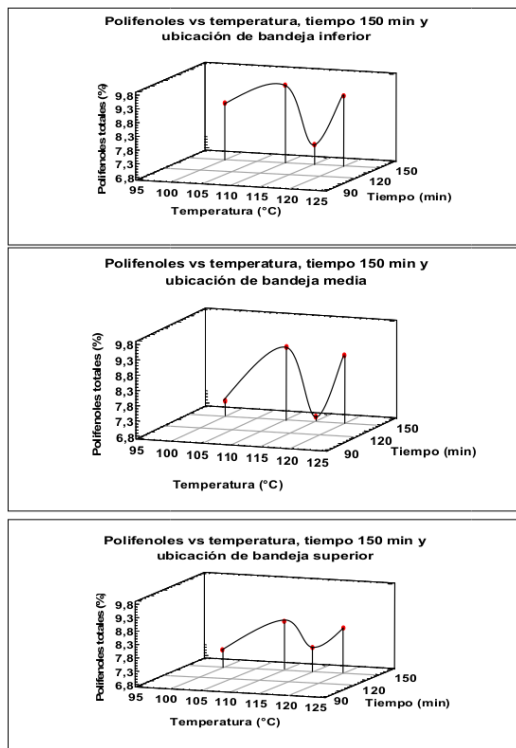


Figura 9: Efecto de la temperatura y posición de bandeja a tiempo 150 min constante de tostado en el porcentaje de polifenoles totales

dónde:

E : energía eléctrica kWh P : potencia eléctrica (kW) T : tiempo (horas)

Como dato se contó con la potencia del horno tostador vertical suministrada por el fabricante [5] la cual es de 2100 vatios. La Tabla 6 muestra la potencia consumida en un año de producción del horno basado en la modalidad 1 y condiciones propuestas, así como también los costos asociados a dicha potencia por días hábiles laborados al mes en Bs/kWh en ambas condiciones. En la Figura 9 se observa el comportamiento del costo en Bs/kWh en ambos casos a medida que aumenta la potencia en kWh en un año de producción.

En base a los resultados obtenidos en la Figura 10, al comparar se obtiene bajo las nuevas condiciones establecidas una ganancia de $(32,2 \pm 0,1)$ Bs/kWh al año sobre la modalidad 1, lo que equivale aún $(24,0 \pm 0,1)$ % menos en cuanto al costo cancelado actualmente.

Tabla 6: Potencia y costo producido por el horno tostador vertical de la Escuela de Chocolatería al año 2015 bajo la modalidad 1 y mejores condiciones propuestas

Meses	P_0	P_p	C_0	C_p
Enero	71,40	54,40	9,5	7,2
Febrero	75,60	57,60	10,1	7,7
Marzo	94,20	70,40	12,3	9,4
Abril	84,00	64,00	11,2	8,5
Mayo	84,00	64,00	11,2	8,5
Junio	94,20	70,40	12,3	9,4
Julio	94,20	70,40	12,3	9,4
Agosto	88,20	67,20	11,8	8,9
Septiembre	94,20	70,40	12,3	9,4
Octubre	88,20	67,20	11,8	8,9
Noviembre	88,20	67,20	11,8	8,9
Diciembre	58,80	44,80	7,8	5,9
Total	1015,2	768,2	134,4	102,2

P_0 : Potencia ($P \pm 0,02$) kWh condiciones actuales,

P_p : Potencia ($P \pm 0,02$) kWh condiciones propuestas,

C_0 : Costo ($Cost \pm 0,1$) Bs/kWh condiciones actuales,

C_p : Costo ($Cost \pm 0,1$) Bs/kWh condiciones propuestas.

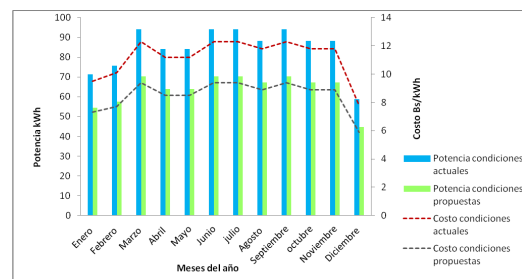


Figura 10: Comparación del comportamiento de la potencia kWh y el costo en Bs/kWh consumido por el horno tostador vertical en un año de producción en condiciones de operación actuales y condiciones de operación propuestas

3.9. Mejoras al medio ambiente y condiciones de operación

Los resultados obtenidos de la Tabla 6 muestran que la energía consumida a las nuevas condiciones establecidas de 110°C y 90 min producen un menor consumo de kilovatios/horas dando $(247,20 \pm 0,01)$ kWh menos al año, lo que conlleva un ahorro de energía, ya que por cada kilovatio/hora de electricidad menor consumido se evita la emisión de un kilogramo de CO_2 . La disminución obtenida equivale a 1/4 de tonelada aproximadamente menos de CO_2 que va al

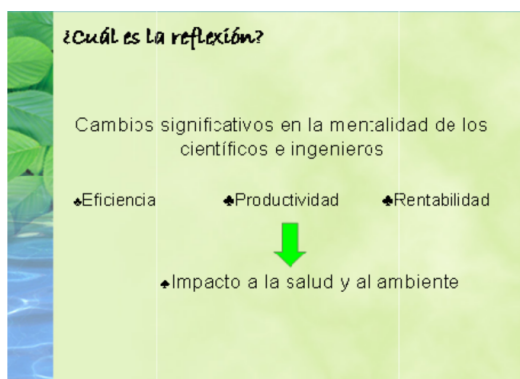


Figura 11: Criterios de ingeniería basados en factibilidad técnica, económica e impacto al medio ambiente

ambiente. Se obtuvo a su vez una disminución en el tiempo de proceso de 30 minutos que no afecta la producción total, lo que técnicamente se hace favorable, bien sea en el aprovechamiento de otra etapa del proceso y/o mejoras en el tiempo del personal técnico. En el presente trabajo tal y como se evidencia en la Figura 11 los criterios de ingeniería basados en factibilidad técnica y económica se ven complementados por considerar los impactos a la salud y el ambiente [20], esto es posible cuando se disminuyen los consumos energéticos que llevan a las emisiones de CO_2 .

Para finalizar la Figura 12 se resumen los tres efectos alcanzados mediante las condiciones de operación propuestas, donde los costos y consumo energético disminuyen, dando lugar a un aumento del porcentaje de polifenoles totales el cual fue el propósito principal de este trabajo, considerando los muchos beneficios que aportan estos compuestos a la salud humana.

4. Conclusiones

Con la modificación del método preexistente, se logró una mayor extracción de los polifenoles totales provenientes de las almendras de cacao tostadas. Se determinó que existe una pérdida en el porcentaje de polifenoles totales de $(44,1 \pm 0,1) \%$ en almendras de cacao sometidas al proceso de tostado. La metodología más adecuada para tostar granos de cacao en el horno tostador vertical es a una temperatura de $(110,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ a

$(90,0 \pm 0,5)$ min para una posición de bandeja media, con una recuperación de $(7,9 \pm 0,1) \%$ mayor con respecto a los polifenoles totales obtenidos con las condiciones de operación actuales de la Escuela de Chocolatería. La condición propuesta en este estudio de $(110,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ y $(90,0 \pm 0,5)$ min. Establece un ahorro en el costo actual de $(32,2 \pm 0,1)$ Bs/kWh y conlleva a una disminución del consumo de energía de $(247,20 \pm 0,01)$ kWh menos que a las condiciones actuales establecidas por la Escuela de Chocolatería.

Reconocimiento

El presente trabajo fue distinguido con la *Mención Publicación* por la Escuela de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo

Agradecimiento

Al Ing. Cesar Liendo de la Escuela de Chocolatería de la ALBA ubicada en Maracay Estado Aragua- Venezuela, por toda la colaboración prestada en la logística de recolección de las muestras de Almendra de Cacao Tostadas

Referencias

- [1] Javier Campo Marquina et al. Venezuela se olvida del cacao. *Observatorio de la Economía Latinoamericana*, (46), 2005.
- [2] Raúl Alulema-Rodríguez and Luis Granda-González. Plan estratégico para la producción y comercialización internacional de chocolates elaborados en base al cacao ecuatoriano. Trabajo de grado, Diplomado superior en gerencia de marketing, Universidad Politécnica Salesiana, Quito, Ecuador, enero 2011. url: <http://dspace.ups.edu.ec/handle/123456789/1782>.
- [3] Y. Suazo. Efecto de la fermentación y el tostado sobre la concentración polifenólica y actividad antioxidante de cacao nicaragüense. Trabajo final de maestría, Departamento de tecnología en alimentos, Universidad Pública de Navarra, Navarra, España, 2012.
- [4] FC Padilla, AM Rincón, and L Bou-Rached. Polyphenol content and antioxidant activity of several seeds and nuts. *Archivos latinoamericanos de nutrición*, 58(3):303–308, 2008.
- [5] Instituto Nacional de Ingeniería, Hoyo de la Puerta, Miranda, Venezuela. *Especificaciones técnicas del horno tostador vertical*, 2009.

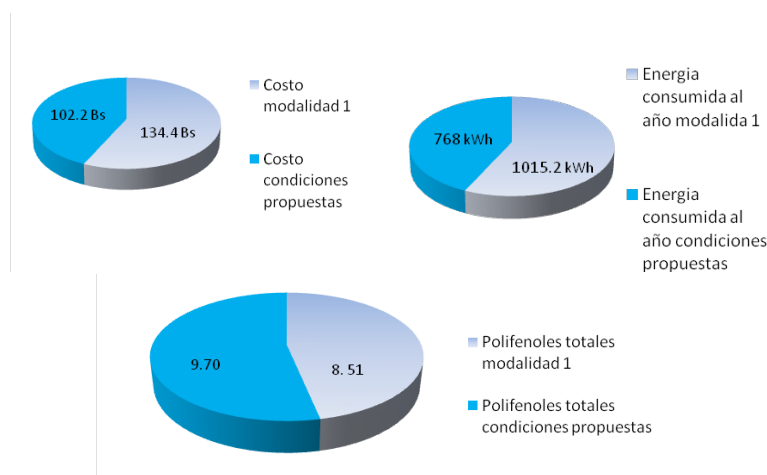


Figura 12: Efectos alcanzados mediante las condiciones de operación propuestas

- [6] M. Colina and M. Rivero. Determinación de polifenoles totales en almendras de cacao antes y después del proceso de tostado, mediante espectrofotometría uv-visible. Trabajo especial de grado, Facultad de Educación, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela, 2013. Tutor: Lisbeth Manganiello.
- [7] Ruth K Price, Robert W Welch, Alison M Lee-Manion, Ian Bradbury, and JJ Strain. Total phenolics and antioxidant potential in plasma and urine of humans after consumption of wheat bran. *Cereal chemistry*, 85(2):152–157, 2008.
- [8] SK Khanna, PN Viswanathan, PS Krishnan, and GG Sanwal. Extraction of total phenolics in the presence of reducing agents. *Phytochemistry*, 7(9):1513–1517, 1968.
- [9] JE Cacace and G Mazza. Extraction of anthocyanins and other phenolics from black currants with sulfured water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(21):5939–5946, 2002.
- [10] Ignacio Garrido, María Josefina Monagas Juan, Carmen Gómez-Cordovés, and Begoña Bartolomé. *Extracción de antioxidantes a partir de subproductos del procesado de la almendra*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (España), 2007.
- [11] Elliott Middleton JR, Chithan Kandaswami, and Theoharis C Theoharides. The effects of plant flavonoids on mammalian cells: Implications for inflammation, heart disease, and cancer. *Pharmacological Reviews*, 52(4):673–751, 2000.
- [12] Clímaco Álvarez, Elevina Pérez, and Mary Lares. Caracterización física y química de almendras de cacao fermentadas, secas y tostadas cultivadas en la región de cuyagua, estado aragua. *Agronomía Tropical*, 57(4):249–256, 2007.
- [13] Juan Edson Villanueva-Tiburcio, Luis Alberto Condezo-Hoyos, and Eduardo Ramirez Asquieri. Antocianinas, ácido ascórbico, polifenoles totales y actividad antioxidante, en la cáscara de camu-camu (*myrciaria dubia* (hbk) mcvaugh). *Food Science and Technology (Campinas)*, 30:151–160, 2010.
- [14] Teresa Oliviero, Edoardo Capuano, Bettina Cämmerer, and Vincenzo Fogliano. 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, 2008.
- [15] Maureen Hernández Ángel and Elio Antonio Prieto González. Plantas que contienen polifenoles: Antioxidantes dentro del estilo de vida. *Revista Cubana de Investigaciones Biomédicas*, 18(1):12–14, 1999.
- [16] Marco Arlorio, Monica Locatelli, Fabiano Travaglia, Jean-Daniel Coisson, Erika Del Grosso, Alberto Minassi, Giovanni Appendino, and Aldo Martelli. Roasting impact on the contents of clovamide (n-caffeoyl-l-dopa) and the antioxidant activity of cocoa beans (*theobroma cacao* l.). *Food Chemistry*, 106(3):967–975, 2008.
- [17] Kenneth B Miller, William Jeffery Hurst, Mark J Payne, David A Stuart, Joan Apgar, Daniel S Sweigart, and Boxin Ou. Impact of alkalization on the antioxidant and flavanol content of commercial cocoa powders. *Journal of agricultural and food chemistry*, 56(18):8527–8533, 2008.
- [18] J. Díaz. Permeabilidad de la cascara de cacao en ácido acético: Evolución de la fermentación y efecto de la adición de células antes del secado, acidez en el producto final. Tesis de maestría, Escuela Superior de Agricultura de Lavras, Brasil, 2012.
- [19] Grupo ICE. *Calcule el consumo de electricidad*. url: <http://www.grupoice.com/>.
- [20] Lisbeth Manganiello. Clases de química ambiental. Área de estudios de postgrado. Facultad de ingeniería, Universidad de Carabobo. Valencia, Venezuela, 2006.