

UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

**Secado de granos de cacao (variedad TCS01) y su efecto sobre la concentración de compuestos fenólicos, azúcares y ácidos orgánicos**

**Drying of cocoa beans (variety TCS01) and its effect on the concentration of phenolic compounds, sugars and organic acids**

**Vanessa Chica Barco**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería y Administración, Departamento de Ingeniería  
Palmira, Colombia  
2022

# **Secado de granos de cacao (variedad TCS01) y su efecto sobre la concentración de compuestos fenólicos, azúcares y ácidos orgánicos**

## **Drying of cocoa beans (variety TCS01) and its effect on the concentration of phenolic compounds, sugars and organic acids**

**Vanessa Chica Barco**

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en Ingeniería Agroindustrial**

Director (a):

Ph.D. Sebastián Escobar Parra

Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria

Codirector (a):

Ph.D. Hugo Alexander Martínez Correa

Universidad Nacional de Colombia

Línea de Investigación:

Agroindustria alimentaria

Grupo de Investigación:

Grupo de investigación de procesos agroindustriales GIPA

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería y Administración, Departamento de Ingeniería

Palmira, Colombia

2022

*(Dedicatoria o lema)*

*A Dios, a mi madre, a mi hermano, a mi familia  
y amigos.*

*Mil gracias por su amor, su apoyo  
incondicional y su motivación para salir  
adelante y lograr mis metas, a pesar de las  
adversidades.*

*Los amo*



## Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.



---

Nombre: Vanessa Chica Barco

Fecha 09/11/2022

## **Agradecimientos**

Al PhD. Hugo Alexander Martínez Correa por su contribución, asesoría y enseñanza constante durante el desarrollo de mi investigación como director de tesis por parte de la Universidad Nacional de Colombia.

Al PhD. Sebastián Escobar Parra por su gestión, apoyo, asesoría y enseñanza constante durante el desarrollo de mi investigación como director de tesis por parte de la Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria (AGROSAVIA).

A la Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria (AGROSAVIA) por su financiación y por facilitar el acceso y uso de infraestructura para la realización de la parte experimental de esta tesis. Gracias por las capacitaciones y enseñanzas brindadas.

A la Universidad Nacional de Colombia por brindarme los conocimientos necesarios para emprender este nuevo reto. Además de proporcionar el uso de su infraestructura y los espacios de conocimiento y capacitación que contribuyen a la estructuración de la parte escrita de la tesis.

# Resumen

## Secado de granos de cacao (variedad TCS01) y su efecto sobre la concentración de compuestos fenólicos, azúcares y ácidos orgánicos

La operación de secado del cacao es de gran importancia para su valorización poscosecha, porque en esta etapa se logra estabilizar microbiológicamente el producto al disminuir su actividad de agua. Además, es posible influir en su calidad, especialmente mediante la retención de compuestos fenólicos los cuales poseen propiedades funcionales, la disminución de ácidos orgánicos y el alto contenido de azúcares como precursores del flavor, lo cual permite obtener granos de cacao finos y de aroma (especiales) representativos en el mercado, con múltiples beneficios para el productor. Los cacaocultores realizan el secado en sistemas artesanales que dependen de las condiciones climáticas, exponiendo los granos al ambiente bajo el contacto con la radiación solar como única fuente de energía térmica para favorecer el proceso. Bajo este contexto, con esta investigación se buscó evaluar las condiciones de secado para granos de cacao, variedad TCS01, bajo condiciones de operación controladas (tipo de secado y temperatura), que permitan potenciar la calidad de los granos. Para ello, se evaluaron dos tipos de metodologías secado: 1.- denominado estacionario, en el que las granos de cacao están en contacto permanente con el flujo de aire, y 2. -denominado transitorio, en el cual se definen tiempos de reposo bajo los cuales las granos de cacao no están en contacto con el flujo de aire caliente. Para el secado transitorio se empleó un periodo de reposo de 2 h. Para ambos tipos de secado se empleó aire caliente a tres temperaturas: 50°C, 60°C, 70°C, y un flujo de aire constante de 1 L/min. Evaluando como variables independientes el tipo de secado: estacionario y transitorio, y la temperatura. Como variables respuesta se evaluaron: la concentración de compuestos fenólicos totales usando un método espectrofotométrico, catequina, epicatequina y epigallocatequina, ácidos orgánicos (láctico, cítrico y acético) mediante métodos cromatográficos, y el potencial de capacidad antioxidante con el ensayo DPPH. Se realizaron las cinéticas de deshidratación y de degradación para cada temperatura y se usaron modelos matemáticos empíricos y un modelo teórico. Con la investigación se encontró que las condiciones para secado estacionario de los granos de cacao TCS01 en general presentaron mayor calidad, dado que retuvieron mayor cantidad de compuestos fenólicos y azúcares, y menor contenido de ácidos orgánicos, destacando el tratamiento SE60 con mayores resultados. Los granos sometidos a secado transitorio se secaron en menor tiempo y con mayores tasas de remoción de agua en comparación con el secado estacionario, esto genera potencial para disminuir costos energéticos durante el proceso de secado. Por lo anterior, se concluyó que el secado estacionario permite valorizar los granos secos de cacao con potencial a mercados de cacao especial. Esto potencia los usos en la industria con beneficios para el sector productor, manufacturero y la salud de los consumidores.

**Palabras clave:** epicatequina, catequina, modelamiento matemático, cinética de secado, secado transitorio, polifenoles, liberación de ácidos orgánicos, cromatografía líquida de ultra rendimiento (UPLC).

# Abstract

## **Drying of cocoa beans (variety TCS01) and its effect on the concentration of phenolic compounds, sugars and organic acids**

The cocoa drying operation is of great importance for its post-harvest recovery, because in this stage the product is microbiologically stabilized by reducing its water activity. In addition, it is possible to influence its quality, especially through the retention of phenolic compounds which have functional properties, the reduction of organic acids and the high content of sugars as flavor precursors, which allows obtaining fine aroma cocoa beans (special) representative in the market, with multiple benefits for the producer. The cocoa farmers carry out the drying in artisanal systems that depend on the climatic conditions, exposing the beans to the environment under contact with solar radiation as the only source of thermal energy to favor the process. In this context, this research sought to evaluate the drying conditions for cocoa beans, variety TCS01, under controlled operating conditions (type of drying and temperature), which allow enhancing the quality of the beans. For this, two types of drying methodologies were evaluated: 1. - called stationary, in which the cocoa beans are in permanent contact with the air flow, and 2. -called transitory, in which rest times are defined under which the cocoa beans are not in contact with the flow of hot air. For temporary drying, a rest period of 2 h was used. For both types of drying, hot air at three temperatures was used: 50°C, 60°C, 70°C, and a constant air flow of 1 L/min. Evaluating as independent variables the type of drying: stationary and transient, and temperature. As response variables, the following were evaluated: the concentration of total phenolic compounds using a spectrophotometric method, catechin, epicatechin and epigallocatechin, organic acids (lactic, citric and acetic) using chromatographic methods, and the potential antioxidant capacity with the DPPH assay. Dehydration and degradation kinetics were performed for each temperature and empirical mathematical models and a theoretical model were used. With the investigation, it was found that the conditions for stationary drying of the TCS01 cocoa beans in general presented higher quality, since they retained a greater amount of phenolic compounds and sugars, and lower content of organic acids, highlighting the SE60 treatment with better results. Grains subjected to transitory drying dried in less time and with higher rates of water removal compared to stationary drying, this generates the potential to reduce energy costs during the drying process. Due to the above, it was concluded that stationary drying allows the valorization of dry cocoa beans with potential for special cocoa markets. This enhances the uses in the industry with benefits for the production and manufacturing sectors and the health of consumers.

**Keywords:** epicatechin, catechin, mathematical modeling, drying kinetics, transient or intermittent drying, polyphenols, organic acid release, ultra performance liquid chromatography (UPLC).

# Tabla de contenido

Introducción .....	1
<b>1. Planteamiento y justificación del problema .....</b>	<b>5</b>
1.1 Pregunta de investigación .....	10
1.2 Hipótesis (Hi).....	10
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>11</b>
2.1 Objetivo general .....	11
2.2 Objetivos específicos .....	11
<b>3. Marco teórico.....</b>	<b>12</b>
3.1 <i>Theobroma Cacao</i> .....	12
3.2 Tipos de cacao.....	14
3.2.1 Criollo .....	15
3.2.2 Forastero .....	15
3.2.3 Trinitario .....	16
3.2.4 Nacional .....	16
3.3 Material de cacao.....	17
3.3.1 Material TSC01.....	18
3.4 Fermentación de cacao.....	19
3.4.1 Fermentación espontánea .....	20
3.4.2 Transformación física y bioquímica bajo condiciones controladas .....	21
3.5 Secado de cacao.....	22
3.6 Secado convectivo (SC).....	23
3.6.1 Secado convectivo estacionario (SCE) .....	24
3.6.2 Secado convectivo transitorio (SCT).....	26
3.7 Antioxidantes.....	28
3.8 Compuestos fenólicos (CF) .....	29
3.9 Degradación de Compuestos fenólicos .....	31
3.9.1 Degradación enzimática .....	31
3.9.2 Degradación no enzimática .....	32
3.10 Ácidos orgánicos.....	32
<b>4. Estado del arte.....</b>	<b>34</b>
4.1 Producción científica .....	35
4.2 Investigaciones más relevantes.....	40
4.3 Investigaciones a nivel mundial .....	41
4.4 Investigaciones en Latinoamérica .....	52
4.5 Investigaciones a nivel nacional .....	57
<b>5. Materiales y métodos .....</b>	<b>59</b>
5.1. Lugar de ejecución.....	61
5.2. Material de estudio .....	61
5.3. Tasa de deshidratación y tiempo de secado para los granos de cacao .....	61
5.3.1. Secado de granos de cacao .....	63
5.4. Modelamiento cinético para secado convectivo de granos de cacao.....	66
5.4.1. Modelación empírica.....	66
5.4.2. Modelación teórica.....	67

5.5.	Retención de compuestos de interés como factor de calidad en granos de cacao	70
5.5.1.	Extracción de compuestos fenólicos.....	70
5.5.2.	Determinación capacidad antioxidante mediante ensayo DPPH .....	71
5.5.3.	Método espectrofotométrico para estimación de compuestos fenólicos totales	71
5.5.4.	Método de análisis de compuestos fenólicos por cromatografía (UPLC) .....	72
5.5.5.	Extracción de azúcares y ácidos orgánicos .....	73
5.5.6.	Determinación de azúcares y ácidos por cromatografía (UPLC) .....	74
5.6.	Análisis estadístico para metabolitos de interés .....	74
<b>6.</b>	<b>Resultados y análisis.....</b>	<b>75</b>
6.1.	Tasa de deshidratación y tiempo de secado para los granos de cacao.....	75
6.2.	Modelamiento cinético para secado convectivo de granos de cacao .....	78
6.2.1.	Modelación empírica .....	78
6.2.2.	Modelación teórica .....	81
6.3.	Retención de compuestos de interés como factor de calidad en granos de cacao	86
6.3.1.	Compuestos fenólicos totales (TPC) .....	86
6.3.2.	Capacidad antioxidante (DPPH).....	89
6.3.3.	Análisis de Compuestos fenólicos específicos .....	91
6.3.4.	Análisis de Metilxantinas .....	93
6.3.5.	Análisis de Azúcares .....	95
6.3.6.	Análisis de ácidos orgánicos .....	97
<b>7.</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>100</b>
<b>8.</b>	<b>Recomendaciones .....</b>	<b>101</b>
	ANEXOS .....	103
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>114</b>

## Tabla de figuras

<b>Figura 3- 1:</b> Principales componentes de la mazorca de <i>Theobroma cacao</i> .....	13
<b>Figura 3- 2:</b> Composición física de la semilla del <i>Theobroma cacao</i> .....	13
<b>Figura 3- 3:</b> Tipos de cacao según clasificación botánica. <b>A.</b> Tipo criollo, <b>B.</b> Tipo forastero, <b>C.</b> Tipo trinitario, <b>D.</b> Tipo Nacional .....	17
<b>Figura 3- 4:</b> Mazorcas de cacao de la variedad TCS01 .....	18
<b>Figura 3- 5:</b> Relación entre los microorganismos y metabolitos asociados a la fermentación espontánea de granos de cacao en función de los días de fermentación..	21
<b>Figura 3- 6:</b> Descripción gráfica de los fenómenos de transferencia de calor y masa durante el proceso de secado convectivo en granos de cacao.....	24
<b>Figura 3- 7:</b> Esquema sobre secado convectivo estacionario bajo variables fijas de operación: temperatura, tiempo y velocidad del aire.....	25
<b>Figura 3- 8:</b> Curvas típicas de secado convectivo por efecto de la variación del contenido de humedad y temperatura en el tiempo. Evolución de la tasa de secado, de la temperatura y del contenido de humedad en el grano .....	26
<b>Figura 3- 9:</b> Esquema sobre secado convectivo transitorio bajo variables de operación: temperatura, tiempo y velocidad del aire. ....	27
<b>Figura 3- 10:</b> Estructura básica de flavonoides .....	29
<b>Figura 3- 11:</b> Composición y estructura química de los principales flavonoides en <i>Theobroma cacao</i> .....	30
<b>Figura 4- 1:</b> Países a nivel mundial destacados por el número de citaciones en el tema sobre secado y compuestos fenólicos en <i>Theobroma cacao</i> .....	35
<b>Figura 4- 2:</b> Autores destacados a nivel mundial en el tema de secado y compuestos fenólicos en cacao. <b>A.</b> Autores más relevantes por el número de documentos publicados. <b>B</b> Cantidad de producciones científicas por autor desde 2006 a 2018 .....	36
<b>Figura 4- 3:</b> Palabras relevantes en investigaciones publicadas sobre secado y compuestos fenólicos en cacao. <b>A.</b> Palabras clave más relevante. <b>B.</b> Tendencia de las palabras clave en el periodo comprendido entre 2001 y 2020. ....	37
<b>Figura 4- 4:</b> Nube general de palabras clave sobre secado y compuestos fenólicos en granos de cacao.....	39
<b>Figura 4- 5:</b> Nube de palabras clave en la investigación de secado y compuestos fenólicos por clúster. <b>A.</b> Clúster 1. Compuestos fenólicos. <b>B.</b> Clúster 2 Fermentación. <b>C.</b> Clúster 3 Secado y modelación. ....	39

<b>Figura 5- 1:</b> Diagrama general sobre la metodología para alcanzar el objetivo de investigación sobre efecto de las condiciones de secado en granos de cacao de la variedad TCS01 .....	60
<b>Figura 5- 2:</b> Partes del horno automatizado de secado. Fotografía horno laboratorio de química analítica (Agrosavia) en relación al esquema general de sus componentes .....	63
<b>Figura 5- 3:</b> Diagrama de equipo del horno de secado convectivo usado para secar cacao de la variedad TCS01. ....	63
<b>Figura 6- 1:</b> Cinética de deshidratación en base seca para secado estacionario y transitorio de los granos de cacao TCS01 bajo efecto de las tres temperaturas de operación (50°C, 60°C y 70°C) .....	76
<b>Figura 6- 2:</b> Cinéticas experimentales y simuladas de deshidratación, mediante la modelación empírica para secado estacionario bajo las tres temperaturas (50°C, 60°C y 70°C), asumiendo una geometría esférica para los granos de cacao de la variedad TCS01 .....	80
<b>Figura 6- 3:</b> Cinéticas experimentales y simuladas de deshidratación, mediante la modelación empírica para secado transitorio bajo las tres temperaturas (50°C, 60°C y 70°C), asumiendo una geometría esférica para los granos de cacao de la variedad TCS01 .....	81
<b>Figura 6- 4:</b> Cinéticas experimentales y simuladas de deshidratación, mediante la modelación teórica para secado estacionario y transitorio bajo las tres temperaturas (50°C, 60°C y 70°C), asumiendo una geometría laminar para los granos de cacao de la variedad TCS01 .....	83
<b>Figura 6- 5:</b> Cinéticas experimentales y simuladas de deshidratación, mediante la modelación teórica para secado estacionario y transitorio bajo las tres temperaturas (50°C, 60°C y 70°C), asumiendo una geometría esférica para los granos de cacao de la variedad TCS01 .....	84
<b>Figura 6- 6:</b> Contenido de fenoles totales solubles en granos de cacao de la variedad TCS01 obtenidos mediante secado convectivo estacionario y transitorio bajo tres temperaturas de operación (50°C, 60°C y 70°C) para el tiempo cero (inicial) y tiempo final cuando alcanzan una humedad del 7% .....	87
<b>Figura 6- 7:</b> Capacidad antioxidante por el ensayo DPPH en granos de cacao de la variedad TCS01 obtenidos mediante secado convectivo estacionario y transitorio bajo tres temperaturas de operación (50°C, 60°C y 70°C) para el tiempo cero (inicial) y tiempo final cuando alcanzan una humedad del 7% .....	89
<b>Figura 6- 8:</b> Contenido de compuestos fenólicos totales (TPC) vs capacidad antioxidante (ensayo DPPH) en granos de cacao de la variedad TCS01, obtenidos mediante secado convectivo estacionario y transitorio bajo tres temperaturas de operación (50°C, 60°C y 70°C) para el tiempo cero (inicial) y tiempo final cuando alcanzan una humedad del 7%.....	90
<b>Figura 6- 9:</b> Contenido de catequina, epicatequina y epigallocatequina en granos de cacao de la variedad TCS01, obtenidos mediante secado convectivo estacionario y transitorio bajo tres temperaturas de operación (50°C, 60°C y 70°C) para el tiempo cero (inicial) y tiempo final cuando alcanzan una humedad del 7%.....	93

<b>Figura 6- 10:</b> Contenido de teobromina y cafeína en granos de cacao de la variedad TCS01, obtenidos mediante secado convectivo estacionario y transitorio bajo tres temperaturas de operación (50°C, 60°C y 70°C) para el tiempo cero (inicial) y tiempo final cuando alcanzan una humedad del 7%.....	94
<b>Figura 6- 11:</b> Contenido de fructuosa y glucosa en granos de cacao de la variedad TCS01, obtenidos mediante secado convectivo estacionario y transitorio bajo tres temperaturas de operación (50°C, 60°C y 70°C) para el tiempo cero (inicial) y tiempo final cuando alcanzan una humedad del 7%.....	96
<b>Figura 6- 12:</b> Contenido de ácido láctico, acético y cítrico en granos de cacao de la variedad TCS01, obtenidos mediante secado convectivo estacionario y transitorio bajo tres temperaturas de operación (50°C, 60°C y 70°C) para el tiempo cero (inicial) y tiempo final cuando alcanzan una humedad del 7% .....	99

## Lista de tablas

**Tabla 3- 1:** Índice de semilla de los tres tipos de cacao (criollo, forastero y trinitario) y del material de estudio (trinitario de la variedad TCS01), expresado como número de semillas por mazorca ..... 19

**Tabla 4- 1:** Investigaciones relevantes sobre métodos de secado, compuestos fenólicos y otros compuestos de interés en el cacao a nivel mundial desde 1984 a 2022. .... 41

**Tabla 4- 2:** Investigaciones relevantes sobre secado transitorio en matrices alimentarias en el mundo desde 1995 hasta 2022. .... 44

**Tabla 4- 3:** Investigaciones relevantes sobre secado y compuestos fenólicos en el cacao en Latinoamérica, desde 2001 hasta 2022..... 52

**Tabla 4- 4:** Investigaciones relevantes sobre secado transitorio en matrices alimentarias en Latinoamérica, desde 2014 hasta 2022..... 55

**Tabla 4- 5:** Investigaciones relevantes sobre secado y compuestos fenólicos en el cacao a nivel nacional, desde 2016 hasta 2022 ..... 57

**Tabla 4- 6:** Investigaciones relevantes sobre secado transitorio en matrices alimentarias a nivel nacional, desde 2009 hasta 2022 ..... 58

**Tabla 5- 4:** Condiciones generales de operación del equipo de cromatografía líquida de ultra rendimiento (UPLC) para el análisis de compuestos fenólicos específicos (catequina, epicatequina y epigallocatequina) en granos de cacaoTCS01. .... 73

**Tabla 5- 5:** Gradiente de flujo de las fases móviles A y B, aplicado en la operación del equipo de cromatografía líquida de ultra rendimiento (UPLC) para análisis de compuestos fenólicos..... 73

**Tabla 5- 6:** Condiciones generales de operación del equipo de cromatografía líquida de ultra rendimiento (UPLC) para el análisis de azúcares (glucosa y fructuosa) y ácidos orgánicos (ácido láctico, acético y cítrico) en granos de cacaoTCS01. .... 74

**Tabla 6- 1:** Tasa de remoción de agua y tiempo de proceso para el secado convectivo estacionario y transitorio de granos de cacao TCS01 ..... 77

**Tabla 6- 2:** Parámetros estadísticos y de ajuste de los modelos empíricos exponencial de dos términos y Henderson y Pabis en la simulación de las cinéticas de secado

estacionario y transitorio, asumiendo una geometría esférica para el grano de cacao TCS01 .....	78
<b>Tabla 6- 3:</b> Difusividad efectiva de los granos de cacao TCS01 y datos estadísticos y de ajuste del modelo teórico aplicado tanto para secado estacionario como para secado transitorio bajo efecto de las tres temperaturas (50°C, 60°C y 70°C), teniendo en cuenta las dos geometrías de estudio (lámina y esfera).....	82
<b>Tabla 6- 4:</b> Concentraciones de retención de los metabolitos de interés como parámetros de calidad en granos de cacao TCS01 en los tiempos 0% (inicial), 33%, 66% y 100% del proceso de secado tanto estacionario como transitorio .....	88
<b>Tabla 6- 5:</b> Porcentajes de retención de los metabolitos de interés como parámetros de calidad en granos de cacao TCS01 en los tiempos 0% (inicial), 33%, 66% y 100% del proceso de secado tanto estacionario como transitorio .....	89



# Introducción

En la actualidad la producción de cacao ha tomado gran relevancia en todo el mundo representando un mercado con una producción de 4735 miles de toneladas para el año 2020, además se proyecta un aumento del 5.3% para 2022 (ICCO-INTERNATIONAL COCOA ORGANIZATION, 2022). En el mercado del cacao se diferencian dos grandes grupos que son la producción de cacao fino de aroma el cual ofrece a los productores de cacao mejores beneficios monetarios y no monetarios, y el cacao a granel (Escobar et al., 2021).

En Colombia la producción de cacao aumenta sustancialmente en el tiempo, paso de 59.740 toneladas en 2019 a 69.040 en 2021 de acuerdo con las estadísticas de la Federación Nacional de Cacaoteros (FEDECACAO- Federación Nacional de Cacaoteros., 2021). Sin embargo, el 77.5% de la producción para exportación está direccionada a cacaos corrientes con 6.992 toneladas y el 22.5% a cacaos especiales con 2028 toneladas (Rios *et al.*, 2017). Un factor adicional es que los precios del cacao especial son independientes de la bolsa de valor, lo cual hace que los productores no dependan de intermediarios y por lo tanto, obtengan mayores beneficios económicos. Lo anterior conlleva nuevos retos y oportunidades de mejora desde las operaciones poscosecha principalmente con la operación de secado, buscando influir sobre la composición química y las características sensoriales, lo cual potencia la cadena agroindustrial del cacao con productos de alta calidad funcional y sensorial. Además, el cacao representa una excelente oportunidad de empleo, un insumo para iniciar nuevos emprendimientos, un icono llamativo para el turismo y es un cultivo sustituto de los cultivos ilícitos que han sometido al país a fuertes oleadas de violencia y desplazamiento durante muchos años (Hernández Suarez & Monroy Olmos, 2017).

La operación de secado de granos de cacao generalmente se realiza por exposición solar, sin embargo, posee diferentes dificultades relacionadas con la ineficiencia energética y su dependencia climática (Chinenye, 2009). Además, la deshidratación de los granos de cacao es heterogénea dado que no es posible influir de manera controlada sobre el contenido de humedad y la liberación o conservación de compuestos químicos nativos de los granos. Por otra parte, se han utilizado métodos alternativos como es el secado convectivo pero aun presenta diversas oportunidades de mejora relacionadas con el efecto de altas temperaturas y tiempos de proceso, encostramiento de la testa, alta demanda energética, entre otros (Herman, Spreutels, Turomzsa, Konagano, & Haut, 2018a; Hii, Law, Cloke, & Suzannah, 2009a; Lasisi, 2014), los cuales se podrían solucionar con nuevas alternativas que potencien la calidad sensorial y funcional del cacao. Dicha calidad es altamente llamativa al consumidor actual, debido a que se buscan productos con potenciales beneficios a la salud y agradables al paladar (Utrilla-Vázquez, Rodríguez-Campos, Avendaño-Arazate, Gschaedler, & Lugo-Cervantes, 2019).

El secado convectivo por aire caliente ha sido ampliamente usado en las etapas postcosecha de diversos productos agroalimentarios. Su uso se debe a que incrementa el grado de conservación de los productos agrícolas a través de la reducción de la actividad de agua, limitando el crecimiento de microorganismos que puedan alterar la calidad del producto final (García & Macías, 2020). Además, esta operación facilita etapas siguientes en la cadena de producción como el almacenamiento y transporte, debido a la reducción de peso y volumen de los productos (Afoakwa, Paterson, Fowler, & Ryan, 2008).

En la operación de secado convectivo intervienen diferentes variables de proceso como la velocidad del aire, la humedad relativa y, en especial la influencia de la temperatura y el tiempo del proceso, las cuales deben controlarse porque permiten influir en la calidad del producto final, tanto funcional como sensorialmente. Desde el punto de vista funcional, sus propiedades se atribuyen a la retención de los compuestos fenólicos en los granos de cacao durante el secado evitando la degradación enzimática por acción de la polifenol-oxidasa y el efecto térmico principalmente (Abhay, Hii, Law, Suzannah, & Djaeni, 2016). Incluso hasta del 60% del total de los compuestos fenólico se ve afectado por las etapas de fermentación y secado (Hii, Law, Suzannah, Misnawi, & Cloke, 2009; Mazor Jolić, Radojčić Redovnikovic, Marković, Ivanec Šipušić, & Delonga, 2011; Wollgast & Anklam,

2000). Además, el secado permite influir en la liberación de ácidos orgánicos, los cuales otorgan características sensoriales no deseadas en el producto final.

El contenido de compuestos fenólicos en el grano de cacao es de gran importancia por su capacidad antioxidante, la cual es esencial por su potencial en la prevención y tratamiento de enfermedades del sistema cardiovascular, nervioso, neurológico, inmunológico, respiratorio, reproductivo, entre otros (Araujo et al., 2016).

De acuerdo con lo anterior, la búsqueda de metodologías alternativas de secado del cacao, basadas en la mejora del proceso y el aumento en la calidad de producto, permitirá dar un valor agregado a la cadena de producción, generando beneficios para el productor y para el consumidor. Dado que, en la actualidad la producción de cacao en el mundo se categoriza en dos principales tipos: cacao fino y de aroma (especiales) y cacao a granel (corrientes), esto potencia la posibilidad de posicionamiento del cacao en el mercado de alimentos funcionales, a través de cacaos especiales con características que resaltan en comparación al cacao corriente, y por tanto, son de gran interés tanto para consumidores por sus beneficios a la salud, así como para productores, quienes obtienen mayores ganancias mediante el precio de venta en el mercado exterior. El cacao de estudio (variedad TCS01) es un material correspondiente a un clon de tipo genético híbrido procedente de mezclas de cacao trinitario, y por lo tanto, es considerado un cacao fino de aroma. En este sentido, el secado convectivo transitorio de granos de cacao puede representar una alternativa prometedora (Barbosa de Lima, Delgado, Neto, & C.M.R, 2016). De acuerdo con lo reportado por Váquiro et al., (2009) se plantea que este podría tener potencial en la conservación de los compuestos fenólicos en los granos de cacao, debido a que en diferentes estudios se ha usado para materiales termosensibles como granos (Putranto, Chen, Xiao, & Webley, 2011), frutas (Baini & Langrish, 2007) y hierbas (Fatouh, Metwally, Helali, & Shedid, 2006) con el fin de conservar su calidad funcional. Por ende, se plantea desarrollar una metodología de secado bajo condiciones de operación controladas (Temperatura, flujo de aire, tipo secado: estacionario y transitorio) de granos de cacao TCS01 que influya favorablemente sobre la retención de compuestos fenólicos, su potencial capacidad antioxidante, la concentración de azúcares y la liberación de ácidos orgánicos). Lo anterior, es importante porque aporta fundamentos experimentales y proporciona potenciales usos para que los pequeños, medianos y grandes productores de cacao puedan tener condiciones de secado (temperatura-tiempo) que les permita obtener productos con alto contenido de compuestos fenólicos y por ende, mayor calidad funcional,

esto a su vez potencia una alta competitividad en mercados nacionales e internacionales y por tanto, precios de venta significativos aportando mayores beneficios para los cacaoeros nacionales.

# 1.Planteamiento y justificación del problema

En la actualidad la producción de cacao a granel en el mundo sigue aumentando, sin embargo, se destaca la producción de cacaos especiales, principalmente en América Latina con el 90% aproximadamente de las exportaciones a nivel mundial (International Cocoa Organization-ICCO, 2022). Esto se debe a los cambios en los gustos y tendencias de los consumidores, dado que se enfocan en productos que aparte de su sabor agradable y balanceado aporten beneficios para su salud y tengan atributos diferenciadores en cuanto a sabor y aroma (Escobar et al., 2021). Lo anterior, genera una gran diferencia en precios siendo la base principal que los cacaocultores usan para incrementar su calidad de vida y obtener mayores beneficios. Dicha perspectiva causa que tanto entidades gubernamentales como privadas se enfoquen directamente en la calidad del cacao, esto enfocado desde la producción agrícola hasta la comercialización, pasando por la transformación agroindustrial. Estos incluyen el aspecto de origen genético del material de plantación, las características de sabor, las características químicas, el grado de fermentación, el secado, la acidez, los sabores extraños, el porcentaje de moho interno, entre otros (International Cocoa Organization-ICCO, 2022).

Como se evidencia anteriormente, el secado es una etapa fundamental para determinar la calidad sensorial y funcional final en los granos de cacao. La operación de secado permite influir en su calidad, especialmente en la valorización poscosecha del cacao, dado que proporciona los niveles óptimos de humedad, con lo cual se logra estabilizar el producto microbiológicamente, permite retener compuestos fenólicos que proveen propiedades funcionales, permiten disminuir la acidez de los granos, mediante la liberación de ácidos orgánicos como ácido láctico, cítrico y acético (Escobar, Santander, Useche, Contreras, & Rodríguez, 2020). Adicionalmente, promueven la obtención de granos con alto contenido de azúcares y la formación de ciertos compuestos volátiles que juegan un papel clave en la calidad aromática del producto final (Porrás-Barrientos, Torres-Oquendo, Gil-Garzón, & Martínez Álvarez, 2018). Lo anterior, da paso a la obtención de granos de cacao fino y de aroma, distintivos en el mercado con múltiples beneficios para los productores y para los consumidores.

Desde el punto de vista funcional, el cacao posee diferentes compuestos bioactivos de interés entre los que se destacan los compuestos fenólicos y metilxantinas (Nasiruddin et al., 2014). Entre el 12 y el 18% de los compuestos fenólicos en los granos de cacao son flavonoides, los cuales se dividen en tres grupos: catequinas o flavan-3-ols (aprox. 37%), antocianinas (aprox. 4%) y proantocianidinas (aprox. 58%) (Nasiruddin et al., 2014; Kim & Keeney, 1984). La concentración de dichos compuestos fenólicos en el cacao depende de múltiples factores que van desde la genética de los frutos, las condiciones ambientales y del suelo en la que están las plantaciones, hasta la transformación postcosecha del cacao. Los múltiples beneficios de los compuestos fenólicos en los granos de cacao están asociados con propiedades anti-ateroscleróticas, anticariogénicas, anticariogénicas, antidepresivas, antihipertensivas, antiinflamatorias, antimutagénicas, antiproliferativas y antirradicales, así como con efectos cardioprotectores (Wollgast & Anklam, 2000). Además, se atribuye un efecto preventivo y/o de mejora sobre la diabetes y la obesidad debido a los flavonoides del cacao (Ryan et al., 2017).

Los compuestos fenólicos poseen múltiples beneficios para la salud, debido a sus propiedades antioxidantes, anticancerígenas, cardioprotectoras, entre otras (Kris-Etherton et al., 2002). El cacao es una fuente rica de compuestos fenólicos, sin embargo, durante la transformación postcosecha especialmente durante el secado sufren procesos de degradación enzimática y no enzimática afectando su concentración final. En la actualidad el cacao se seca por diversos métodos, siendo el secado solar convectivo el más usado. Sin embargo, este método de secado presenta desventajas dada su dependencia climática y por tanto, se dificulta su diseño y control enfocados hacia un objetivo concreto, como es la influencia sobre remoción del contenido de humedad o sobre la calidad funcional y/o sensorial del grano de cacao determinada por su composición química. Por otra parte, el secado convectivo presenta diversas oportunidades de mejora relacionadas con el efecto de altas temperaturas y tiempos de proceso, encostramiento de la testa, causante de alta acidez en los granos, alta demanda energética, entre otros (Herman et al., 2018a; Hii, Law, Cloke, et al., 2009a; Lasisi, 2014). En este sentido, las investigaciones recientes buscan metodologías de secado bajo condiciones controladas como alternativa a los métodos convencionales, con el fin de conservar la calidad funcional, el potencial sensorial del cacao y favoreciendo la tasa de deshidratación, lo cual otorga valor agregado a los granos secos, y proporciona beneficios monetarios y no monetarios a los productores (Santander Muñoz et al., 2020)

Los compuestos fenólicos presentes en granos de cacao se degradan tanto en la fermentación como en el secado por diversos factores como reacciones enzimáticas, el efecto de la temperatura, los tiempos prolongados de secado, la volatilidad de los compuestos fenólicos, la humedad del grano y la velocidad de aire al que se exponen durante el secado (Jader Alean, Chejne, & Rojano, 2016). La degradación térmica se produce por la oxidación no enzimática de los compuestos fenólicos a altas temperaturas, generalmente superiores a 60°C (Abhay et al., 2016; Kyi et al., 2005). La degradación enzimática se debe a la acción de las enzimas polifenol oxidasas responsables del pardeamiento de los compuestos fenólicos (Abhay et al., 2016), dicha degradación puede ocurrir dentro de las primeras 5h de secado (Kyi et al., 2005).

De acuerdo con Jader Alean et al. (2016), la degradación de compuestos fenólicos en granos de cacao está altamente influenciada por la temperatura (40-60°), la humedad (0.428-1.289 kg de agua/kg de fruto seco) y el tiempo de secado (0-25h). Así mismo, Abhay, Hii, Law, Suzannah, & Djaeni (2016) evidencian que la temperatura (60-80°C) y tiempo de calentamiento (12, 24, 32 y 40h) generan degradación térmica y reducen el efecto de la actividad enzimática principalmente a bajos niveles de humedad. Además, cuando la temperatura de secado es superior a 60°C, se produce granos con alta acidez debido a que la testa o cáscara se compacta, mientras el interior permanece húmedo y evita la liberación del ácido acético hacia el exterior, no permitiendo completar todos los cambios bioquímicos al interior del grano debido a la inactivación enzimática (Sánchez, 2017; Zambrano et al., 2010). En este sentido, al utilizar altas temperaturas o altas velocidades durante el secado, se puede interrumpir la continua difusión o capilaridad del agua y los ácidos en el interior de los granos, ya que la cáscara se adhiere a los cotiledones y retiene compuestos indeseables, como ácidos, generando granos con alta acidez (Hoskin & Dimick, 1994). Este efecto se conoce como fenómeno de formación de costras o incrustación (Jinap, Thien, & Yap, 1994). La excesiva acidez de los granos afecta negativamente el sabor. Además, el intenso sabor agrio no se puede eliminar ni siquiera en las etapas posteriores del procesamiento del chocolate (Hii, Law, Cloke, et al., 2009). Por lo anterior, se evidencia que las condiciones de secado son determinantes en la conservación de los compuestos fenólicos y su composición final en granos de cacao, siendo una operación que permite alterar de manera positiva la calidad del producto final y por tanto, es objeto de estudio en la presente investigación.

En la investigación realizada por Santhanam Menon, Hii, Law, Shariff, & Djaeni (2017) se menciona que tanto el secado convectivo por aire caliente, como el secado rotativo circular y solar no son métodos de secado adecuados para la conservación de compuestos bioactivos en los granos y no son energéticamente eficientes, y esto confirma la necesidad de innovar en las metodologías de secado. En este sentido, es importante estudiar la implementación de otro método de secado, sus condiciones y efecto sobre la conservación de compuestos fenólicos y actividad antioxidante en granos de cacao, como es el secado transitorio.

El secado convectivo transitorio es un método que se ha usado para materiales termosensibles con el fin de conservar su calidad nutricional por ejemplo en cacao (Faborode, Favier, & Ajayi, 1995), arroz (Putranto et al., 2011), banano (Baini & Langrish, 2007) y hierbas (Fatouh et al., 2006). Este fin se logra, debido a que los materiales biológicos no están sometidos al calor de manera constante, sino que existen intervalos de reposo o templado, en los cuales se permite la redistribución de la humedad en los materiales y con ello un secado homogéneo dado que se reduce los gradientes de agua y temperatura (Barbosa de Lima et al., 2016). Además, con la intermitencia se disminuye el estrés térmico e hídrico, evitando el daño físico (grietas, endurecimiento de la testa), permitiendo la difusión de ácidos volátiles hacia el exterior y reduciendo el pardeamiento no enzimático de los compuestos fenólicos (Emmanuel Ohene Afoakwa, Kongor, Budu, Mensah-Brown, & Takrama, 2015; S. J. Kowalski & Pawłowski, 2011).

En 1994, se adelantó una investigación realizada por Faborode y Omotade en secado solar de granos de cacao, en donde evaluaron cómo la intermitencia causada por el anochecer, (se elimina palabra) ayuda a la plena realización de la degradación bioquímica esencial, y reacciones de pardeamiento que tienen lugar durante el secado. Faborode (1995), estudiaron el secado convectivo transitorio en granos de cacao y su relación con la calidad sensorial. Sin embargo, no evaluaron el efecto sobre los compuestos bioactivos del grano y concluyeron que se requiere un trabajo más detallado con el fin de obtener una gama de condiciones de secado artificial óptimas para obtener un buen sabor característico a cacao.

Las investigaciones con otras matrices alimentarias permiten prever que la aplicación de secado transitorio en granos de cacao lograría disminuir la temperatura superficial, el tiempo de exposición del producto al tratamiento térmico y el calor requerido por el grano para evaporar el agua superficial del mismo, lo cual conlleva a un aumento en la eficiencia

energética del proceso y sobre todo a un efecto de conservación de compuestos fenólicos (Bon & Kudra, 2007). Por lo tanto, se sugiere que el secado transitorio de granos de cacao podrá ser una estrategia adecuada para conservar los compuestos fenólicos y con ello preservar los múltiples beneficios funcionales que poseen.

Por lo anterior, se evidencia que en esta línea de investigación sobre secado, enfocado hacia la conservación de compuestos fenólicos con tasas de remoción de humedad favorables en cacao y reducción de acidez, existe una brecha que debe cerrarse y por lo tanto, la presente investigación busca desarrollar una metodología de secado bajo condiciones de operación controladas (Temperatura, flujo de aire, tipo secado: estacionario y transitorio) de granos de cacao de la variedad de cacao TCS01 liberada por Agrosavia, como caso modelo, que influya favorablemente sobre la retención de compuestos fenólicos, su potencial capacidad antioxidante, la liberación de ácidos orgánicos con una tasa de remoción de agua favorable y tiempos cortos de proceso. El desarrollo de la investigación contribuye con fundamentos experimentales y proporciona usos potenciales para que los pequeños, medianos y grandes productores de cacao puedan contar con mejores alternativas para el proceso de secado.

## **1.1 Pregunta de investigación**

¿Cuál es el efecto de las condiciones de operación controladas (temperatura, flujo de aire constante y tipo de proceso de secado: estacionario y transitorio), sobre la concentración de compuestos fenólicos, la capacidad antioxidante potencial y el contenido de ácidos orgánicos; de granos de cacao de la variedad TCS01?

## **1.2 Hipótesis (Hi)**

Las condiciones de secado convectivo en granos de cacao (variedad TCS01) bajo condiciones de operación controladas, permiten influir positivamente sobre la concentración de compuestos fenólicos, la capacidad antioxidante potencial y el contenido de ácidos orgánicos, como características determinantes de su calidad.

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo general**

Evaluar el efecto de las condiciones de secado bajo operación controlada (temperatura y tipo de secado: estacionario y transitorio) de granos de cacao de la variedad TCS01, sobre la calidad: retención de compuestos fenólicos, capacidad antioxidante potencial, contenido de azúcares, liberación de ácidos orgánicos; y tiempo de proceso.

### **2.2 Objetivos específicos**

- ✓ Determinar qué tipo de secado convectivo: estacionario o transitorio, a tres temperaturas: 50°C, 60°C y 70°C, que permite una mayor tasa de deshidratación y menor tiempo de proceso de granos de cacao de la variedad TCS01.
- ✓ Seleccionar un modelo que simule de manera óptima las cinéticas de deshidratación de los granos de cacao de la variedad TCS01, durante el secado convectivo estacionario y transitorio a tres temperaturas (50°C, 60°C y 70°C).
- ✓ Determinar las condiciones de temperatura (50°C, 60°C y 70°C) y tipo de secado (convectivo estacionario y transitorio) que favorezcan en mayor medida la retención de compuestos fenólicos, la capacidad antioxidante potencial, la concentración de azúcares y el menor contenido de ácidos orgánicos como parámetros de calidad de los granos de cacao de la variedad TCS01.

## 3. Marco teórico

### 3.1 *Theobroma Cacao*

El cultivo de cacao es perenne y nativo de regiones tropicales húmedas del norte de Suramérica, difundido a lo largo del valle amazónico y posteriormente, tribus nómadas lo introdujeron en Centro América (Motamayor et al., 2002; Nair, 2010). En el siglo XVII, el botánico Carolus Linnaeus definió el nombre científico del cacao como *Theobroma cacao* (Badrie, Bekele, Sikora, & Sikora, 2015). De acuerdo con Young (2007), se asocia la palabra "*Theobroma*" con "comida de los dioses", y la palabra "cacao" con chocolate. Lo anterior está fundamentado en la cultura azteca, quienes creían que el árbol de cacao tenía un origen divino y la bebida obtenida de su fruto confería sabiduría (Yépez-Rivadeneira, 2017).

Desde el punto de vista taxonómico, el cacao pertenece a la clase Magnoliopsida y a la familia Malvaceae (Yépez-Rivadeneira, 2017). El cultivo de cacao se desarrolla en un régimen de temperatura óptima entre 24°C y 28°C, en zonas donde las precipitaciones anuales se mantengan entre 1500 y 3800mm y una altura sobre el nivel del mar entre 0 y 1200msnm (Arvelo Sánchez, González León, Maroto Arce, Delgado López, & Montoya López, 2017).

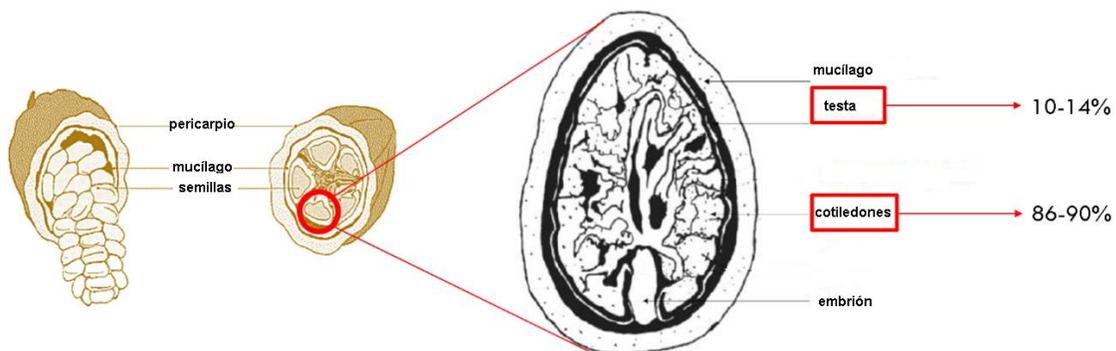
El árbol de cacao suele alcanzar una altura entre los 3 y 5 metros y sus frutos, conocidos también como mazorcas, crecen en el tronco o ramas y poseen diversidad de colores y formas y su tamaño oscila entre 10cm y 42cm. Las mazorcas son bayas y están compuestas por una cáscara o pericarpio, la pulpa o mucilago y las semillas (Pérez & Cañas, 2017)(Figura 3-1). Las semillas o almendras están compuestas por una cáscara o testa (que representa entre el 10 y 14% del peso seco del grano), y en su interior poseen dos cotiledones que son el componente mayoritario y representan entre el 86 al 90% (Figura 3-2) (Afoakwa et al., 2008). Las semillas fermentadas se conocen como granos.

**Figura 3- 1:** Principales componentes de la mazorca de *Theobroma cacao*



En Colombia la producción para 2021 fue de 69.040 toneladas, los principales departamentos productores son Santander, Arauca y Antioquia, los cuales aportan el 40.6%, 11.4% y 9.6% de la producción nacional respectivamente (FEDECACAO, 2021).

**Figura 3- 2:** Composición física de la semilla del *Theobroma cacao*



Fuente: Adaptado de Afoakwa, Paterson, Fowler, & Ryan (2008) & FAO (2013)

A continuación, se mencionan algunos conceptos importantes que se mencionarán en este documento, tales como:

**Índice de mazorca:** Es el número de mazorcas que se necesitan para obtener un kg de cacao seco (Vera et al., 2014). Según la Federación Nacional de Cacao la clasificación de características especiales de cacao colombiano se define como alto cuando es mayor a 21, medio entre 16-20 y bajo menor a 15.

**Índice de semilla o grano:** Es el peso promedio de granos fermentados y secos (Vera et al., 2014). Según la Federación Nacional de Cacao la clasificación de características especiales de cacao colombiano se define como alto cuando es mayor a 1.7 g, medio entre 1.4g y 1.6g y bajo menor a 1.3g.

**Número de semillas por mazorca:** corresponde al conteo directo de las semillas que tiene cada mazorca (Vera et al., 2014).

**Índice de fermentación:** Determina la eficiencia de la fermentación. Se puede determinar como la medida de la degradación enzimática mediante la relación de absorbancia de 460 nm a 530 nm o por observación visual de granos cortados longitudinalmente mediante una prueba de corte (Afoakwa, Kongor, Takrama, & Budu, 2013).

## 3.2 Tipos de cacao

En el mundo se reconocen tres tipos de cacao según la clasificación botánica: Criollo, Forastero y Trinitario (Chinenye, 2009; Motamayor, Risterucci, Heath, & Lanaud, 2003). Sin embargo, se reconoce un cuarto tipo de cacao originario de Ecuador denominado cacao Nacional, esto porque sus características sensoriales de aroma y sabor son significativamente diferentes a los demás tipos (Noguera, 2014; Yépez-Rivadeneira, 2017). Además, el cacao tiene otra clasificación de acuerdo con su destino comercial, donde se reconoce como cacaos finos de aroma los cuales tienen un factor diferenciador en su sabor por tanto se debe tener especial cuidado en la preservación de las propiedades sensoriales durante el proceso de transformación, su mercado es más específico y se obtiene mayores beneficios económicos (Escobar et al., 2021). Por otro lado, están los cacaos corrientes,

los cuales se producen de manera masiva, es el chocolate que generalmente se encuentra en los supermercados y tiendas, su proceso es de menor cuidado dado que el principal objetivo es el rendimiento y homogeneidad del producto por tanto su costo es más bajo (Centro de Comercio Internacional UNCTAD/GATT., 1991). Dichos destinos comerciales se ven relacionados con el origen del cacao, la cantidad de los componentes fisicoquímicos o precursores de flavor como ácidos orgánicos, azúcares y compuestos fenólicos que posea cada tipo de cacao, así como depende de las condiciones de crecimiento del árbol, la cantidad y tiempo de sol y lluvia, la temperatura, las condiciones del suelo, la maduración de los frutos (Reineccius, 2005). Además, depende de las condiciones de cosecha y postcosecha, las cuales afectan el desarrollo y degradación de los precursores de flavor de los granos de cacao (E. Afoakwa et al., 2008).

A continuación, se presentan los tipos de cacao más conocidos a nivel mundial:

### **3.2.1 Criollo**

Este tipo de cacao presenta frutos alargados, con punta pronunciada, doblada y aguda, por lo general la superficie es rugosa, delgada, de color verde con salpicaduras de rojo a púrpura oscuro (Figura 3-3). Sin embargo, también se encuentran frutos criollos con superficie lisa. Las semillas son grandes con sección transversal redondeada. Los cotiledones frescos son de color blanco o ligeramente pigmentado. Se consideran como materiales finos, con mayor suavidad y aroma, con menor astringencia y amargura impartidas por los compuestos fenólicos. Los cacaos criollos son materiales de bajo rendimiento y muy susceptibles a enfermedades (E. Afoakwa et al., 2008). Los tiempos de fermentación de este tipo de cacao son menores a los tiempos requeridos por el tipo de cacao forastero (Clapperton et al., 1994). Se propago desde México y el Orinoco a Venezuela y Centroamérica (FEDECACAO, 2005).

### **3.2.2 Forastero**

Los frutos del tipo forastero son ovalados y de menor longitud que los cacaos tipo criollo, los frutos maduros son de color verde y amarillo, con una superficie lisa, de corteza gruesa y difícil de cortar (Figura 3-3). Las semillas son pequeñas y aplanadas, con un color que varía entre púrpura claro y oscuro. Los cacaos tipo forastero son conocidos como cacaos corriente o a granel, y a pesar de no tener sabores especiales dominan la producción

mundial, tienen alta productividad y son resistentes a enfermedades (Noguera, 2014). Este tipo de cacao es proveniente de la cuenca amazónica (Afoakwa et al., 2008).

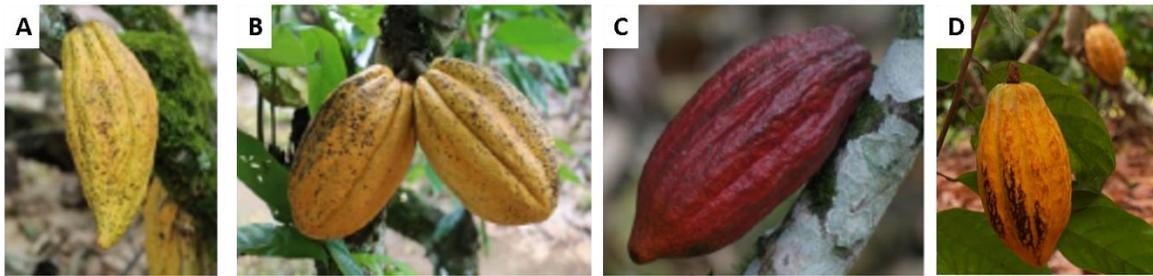
### **3.2.3 Trinitario**

Los frutos del tipo trinitario poseen características físicas variables debido a que es un híbrido entre cacaos tipo criollo (alargados) y cacaos forasteros (amelonados), por lo tanto, el color de los frutos varía generalmente entre rojo y púrpura cuando alcanzan la madurez (Figura 3-3). Las semillas poseen una gama de colores que varían de blanco a morado claro. En el comercio es conocido como “cacao fino y de aroma” y su sabor puede deberse en parte a su herencia criolla (Afoakwa et al., 2008). Los cacaos que pertenece a este tipo muestran amplias variaciones en el sabor final (Beckett, 2000; Awua, 2002; Amoye, 2006). Los cacaos trinitarios se caracterizan por un intenso amargor y astringencia, lo cual se asocia con la cafeína y el contenido de flavonoides (Clapperton et al., 1994). Este tipo de cacao forastero se desarrolló en la isla de Trinidad proviene de cruces dirigidos y espontáneos de cacaos criollos y forasteros (FEDECACAO, 2005).

### **3.2.4 Nacional**

Los frutos maduros son de color amarillo (Figura 3-3). Las semillas son grandes y presentan un color claro (FEDECACAO, 2005). Es considerado de sabor fino (E. Afoakwa et al., 2008), el cual es descrito como un sabor floral, fuerte, con matices de astringencia, sabor a leguminosas verdes, flores de cítricos, una sensación de frescura que invade la boca y desaparece rápidamente. Los cacaos tipo Nacional, poseen características en calidad y aroma, que los diferencian de los otros tipos de cacao (Noguera, 2014). Es conocido como un cuarto tipo y se cultiva únicamente en Ecuador, como se mencionó anteriormente. Originario de la zona occidental de los Andes entre Colombia y Ecuador, especialmente en la región del río Guayas (FEDECACAO, 2005).

**Figura 3- 3:** Tipos de cacao según clasificación botánica. **A.** Tipo criollo, **B.** Tipo forastero, **C.** Tipo trinitario, **D.** Tipo Nacional



Fuente: Adaptado de (Arvelo Sánchez et al., 2017; AGROCALIDAD., 2011)

### 3.3 Material de cacao

A partir de la clasificación botánica del cacao mencionada anteriormente, existen tres tipos de cultivares (criollos, forasteros y trinitarios), de los cuales se desprenden las variedades, híbridos y clones, todos estos denominados materiales de siembra. Las características de dichos materiales de siembra dependen de los factores agroambientales y la composición genética, lo cual está determinado por las condiciones de la naturaleza y por el avance tecnológico. Generalmente, el cacaocultor no tiene control sobre las variaciones genéticas en los materiales de siembra, por lo tanto, el entorno en el que se desarrollan los cultivos y el desarrollo de la ciencia han proporcionado modificaciones que permiten obtener plantaciones con mejores características en cuanto a: productividad, calidad de los granos, aceptación del mercado, resistencia a plagas y enfermedades, facilidad de establecimiento, tolerancia a la sequía, entre otras (Sánchez et al., 2017).

En la actualidad, la disponibilidad de materiales de siembra que existen proviene de las investigaciones realizadas durante años de mejoramiento genético, que consiste en la selección de individuos (árboles de cacao) que se destacan por su productividad, calidad o resistencia a enfermedades. Posteriormente, son propagados con la intención de obtener descendientes que mantengan las características que los hacen mejores respecto a un factor específico como por ejemplo la alta productividad (Sánchez et al., 2017). Existen diferentes materiales de siembra que se clasifican en grupos como Imperial College Selection (ICS), Estación Experimental Tropical (EET), Colección Castro Naranjal (CCN), Trinidad Selection Hybrid (TSH), entre otros (Noguera, 2014). Por ejemplo, para cacaos forasteros un ejemplo de material es IMC 67 usado como patrón y polinizador. Porcelana

es un material derivado de cacao criollos. Para cacao trinitarios se derivan materiales como ICS, CCN y TSH (FEDECACAO, 2005).

A continuación, se describe el material que se utilizará en esta investigación.

### 3.3.1 Material TSC01

El material TSC01 es un material de siembra mejorado genéticamente, el cual fue liberado en 2014 por la Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria (AGROSAVIA). Es producido en las regiones de Boyacá, Norte de Santander y Santander, entre los 200-900 msnm. Los frutos son de gran tamaño, con una longitud de 32 cm y ancho de 13cm, en estado inmaduro presentan tonalidades rojas con pigmentación verde (Figura 3-4), y los frutos maduros presentan tonalidades naranja y amarilla. *Theobroma cacao* la Suiza 01 (TCS01) como se conoce comercialmente este material de cacao, posee un rendimiento de 3.3 kg /árbol/año. Su índice de mazorca es de 9 mazorcas/kg de cacao seco, este valor es superior al de otros materiales que requieren de 14 mazorcas/kg de cacao seco, por lo cual se considera de clasificación buena para materiales comerciales. El número de semillas en promedio es de 38 por fruto y el índice de semillas es de 3.0 g/grano seco, este valor es alto comparado con el índice de semillas promedio de materiales como ICS 95 y EET 8 (1.7 g/grano seco) (Ficha técnica, Corpoica., 2014).

**Figura 3- 4:** Mazorcas de cacao de la variedad TCS01



Para el material de estudio se estableció que las condiciones agronómicas del cultivo de donde provienen las mazorcas *Theobroma cacao* La Suiza 01 son homogéneas, con ello se busca reducir el efecto agronómico sobre los resultados de la investigación. Por lo

general en las plantaciones predomina un suelo franco-arcilloso. En Boyacá donde Agrosavia tiene su proveedor, las condiciones de lluvia fueron favorables y por tanto, no fue necesario la aplicación de riego adicional, las plantaciones están a 700msnm aproximadamente y fueron tratadas con supermetrina como insecticida en una concentración aproximada de 1cm<sup>3</sup>/L.

A continuación, se presenta una tabla comparativa sobre el índice de semillas por mazorca entre los tipos y materiales de cacao presentados (Tabla 3-1).

**Tabla 3- 1:** Índice de semilla de los tres tipos de cacao (criollo, forastero y trinitario) y del material de estudio (trinitario de la variedad TCS01), expresado como número de semillas por mazorca

Tipo de cacao	Número de semilla por mazorca	Referencia
T. Criollo	<30	(López, 2016)
T. Forastero	<45	(López, 2016)
T. Trinitario	35-40	(López, 2016)
TCS01	38	Agrosavia (2017)

### 3.4 Fermentación de cacao

La fermentación de semillas de cacao es una etapa fundamental en el desarrollo de precursores de *flavor*. La acción microbiana en la pulpa genera calor, etanol y ácidos acético y láctico, lo cual ocasiona la muerte del embrión y esto a su vez facilita la extracción de la pulpa y el posterior secado. En este proceso, se inicia la formación de precursores de sabor, desarrollo del color y reducción significativa en el amargor (Afoakwa et al., 2008). Existen dos tipos de fermentación: espontánea y transformación química bajo condiciones controladas.

De acuerdo con Horta-Téllez, Sandoval-Aldana, Garcia-Muñoz, & Cerón-Salazar, (2019) , la fermentación se basa en dos fenómenos diferentes pero correlacionados:

- i) La fermentación microbiana que conduce a la eliminación del mucílago y el inicio de las reacciones bioquímicas dentro del grano.

- ii) Las reacciones bioquímicas que comienzan con la muerte de los embriones causados por los ácidos y la temperatura generados por el proceso de fermentación. Esto origina una reacción en cadena que incluye la generación de alcoholes (etanol) y ácidos (acético, cítrico y láctico), lo cual ocasiona cambios en el pH y la humedad del grano.

### **3.4.1 Fermentación espontánea**

La fermentación espontánea es un bioproceso no controlado de dos fases, anaerobia y aerobia, usado en el beneficio tradicional de cacao (Santander Muñoz et al., 2020).

#### **Fermentación anaerobia espontánea**

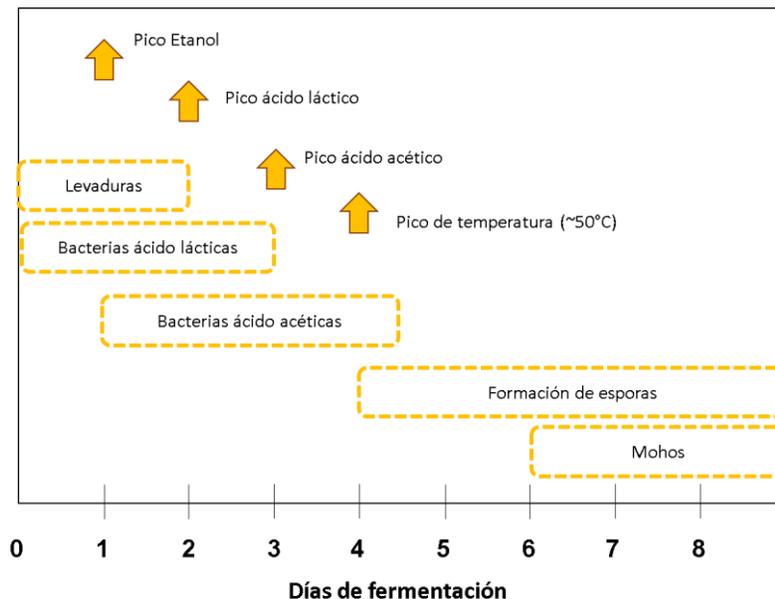
En esta fase intervienen las levaduras pectinolíticas (*Saccharomyces cerevisiae*, *Hanseniaspora spp.*, *Pichia* y *Kluyveromyces*), las cuales generan etanol y ácido láctico y son responsables de licuar la pulpa, generando lixiviados y permiten la entrada de aire en la masa de fermentación. Inicialmente el pH de los granos de cacao está por debajo de 4, y debido a la formación de ácido cítrico en la pulpa y al aumento de la temperatura del grano, el pH aumenta alrededor de 5-6 (de Melo Pereira, Magalhães, de Almeida, da Silva Coelho, & Schwan, 2013; Schwan & Wheals, 2004). Posteriormente, las bacterias ácido lácticas LAB (*Lactobacillus plantarum* and *Lactobacillus fermentum*) convierten el ácido cítrico y carbohidratos residuales de la pulpa en ácido láctico, acético y/o manitol (de Melo Pereira et al., 2013).

#### **Fermentación aeróbica espontánea**

En esta fase se produce ácido acético a partir de microorganismos predominantes como bacterias ácido acético (BAA) como *Acetobacter pasteurianus* y *Gluconobacter frateurii*, las cuales participan en la oxidación del etanol y ácido láctico, generados en la fermentación anaeróbica (Lefeber et al. 2011). El pH decrece de 7 a 4–4.5 en el interior del grano, se producen reacciones exotérmicas que alcanzan temperaturas entre 40°C y 50°C, lo que favorece la transferencia de calor a la masa de fermentación, esencial para el desarrollo del sabor (Aprotosoiaie, Luca, & Miron, 2016).

La fermentación por lo general ocurre entre 5-6 días para obtener productos de calidad variable y con buen índice de fermentación. Sin embargo, en cacaos tipo criollo el tiempo de fermentación es menor y puede tomar entre 3-4 días (Santander Muñoz, Rodríguez Cortina, Vaillant, & Escobar Parra, 2020). En la Figura 3-5 se presenta los microorganismos que intervienen durante la etapa de fermentación del cacao y los principales metabolitos que se generan en función del tiempo (Schwan & Wheals, 2004), los cuales son responsables de la transformación bioquímica del cacao y el desarrollo de precursores del *flavor* como amino ácidos libres, péptidos y compuestos fenólicos (Wollgast & Anklam, 2000).

**Figura 3- 5:** Relación entre los microorganismos y metabolitos asociados a la fermentación espontánea de granos de cacao en función de los días de fermentación



Fuente: Adaptado de (Schwan & Wheals, 2004).

### 3.4.2 Transformación física y bioquímica bajo condiciones controladas

Este es un tipo de transformación física y bioquímica de las semillas de cacao desarrolladas a escala de laboratorio sin presencia de microorganismos externos. Esta fermentación se ha denominado "incubación similar a la fermentación", en la cual se usan catalizadores químicos como promotores de fenómenos que ocurren en la semilla para simular la fermentación espontánea (Santander Muñoz et al., 2020a). El catalizador puede

ser etanol, ácido cítrico, láctico o ácido acético. Las variables para controlar durante el proceso son: temperatura, pH del medio, condiciones atmosféricas (presencia de oxígeno o nitrógeno) y la concentración de catalizadores químicos. Además se plantea la adición de pectinasa como acelerador del proceso catalítico (Eyamo Evina, De Taeye, Niemenak, Youmbi, & Collin, 2016; John et al., 2016; Kadow, Niemenak, Rohn, & Lieberei, 2015).

### 3.5 Secado de cacao

En cacao, generalmente los productores secan los frutos fermentados de forma natural haciendo uso de la energía solar (Santander Muñoz et al., 2020a). Sin embargo, este método es altamente dependiente de las condiciones climáticas y se puede desarrollar el crecimiento de mohos, lo cual genera deterioro de la calidad final del grano. Por lo tanto, el secado convectivo estacionario es una alternativa (Yépez-Rivadeneira, 2017), con el fin de reducir el contenido de humedad a niveles entre el 6 y 8% (Abhay et al., 2016). Además, con el secado se facilita el almacenamiento y transporte del grano, se proporciona estabilidad microbiológica y se favorece la vida útil del producto (E. Afoakwa et al., 2008).

Durante la operación de secado continúan las reacciones de oxidación que comenzaron en la fermentación, donde los polifenoles se degradan y el ácido acético se evapora (Jinap et al., 1994). Las principales reacciones oxidantes del polifenol son catalizadas por las polifenol oxidasas, dando lugar a nuevos componentes de sabor y pérdida de integridad de la membrana, induciendo la formación de color marrón (E. Afoakwa et al., 2008). Por lo anterior, para favorecer las reacciones responsables del sabor y el aroma, el proceso de secado debe realizarse lentamente a una temperatura controlada (Jader Alean et al., 2016).

El secado artificial de cacao se puede clasificar de acuerdo con las variables de proceso:

1. **Estacionario:** Cuando las variables de proceso se mantienen constante durante todo el tiempo de operación. Este tipo de secado es como convencionalmente se realiza, haciendo circular aire caliente sobre el cacao que se encuentra en reposo.
2. **Transitorio:** Cuando las variables del proceso de secado cambian de forma controlada por intervalos de tiempo. Las variables a controlar pueden ser: el

suministro de calor o una variación cíclica o abrupta en la presión de operación como por ejemplo compresión y descompresión cíclicas (K. J. Chua, Mujumdar, & Chou, 2003). El secado intermitente es un tipo de secado transitorio y se puede realizar por secado convectivo con suministro de aire caliente, en microondas, ultrasonido o combinación entre los tres métodos mencionados.

Por otra parte, el secado de cacao sea estacionario o transitorio se puede clasificarse dependiendo del flujo del material en el equipo así:

1. **Por lotes:** En este tipo de secado el material a secar se introduce al equipo por lotes, el cual permanece en él hasta terminar el proceso.
2. **Continuo:** En este tipo de secado el material a secar atraviesa el equipo mediante una corriente con única entrada y salida durante todo el proceso de secado.

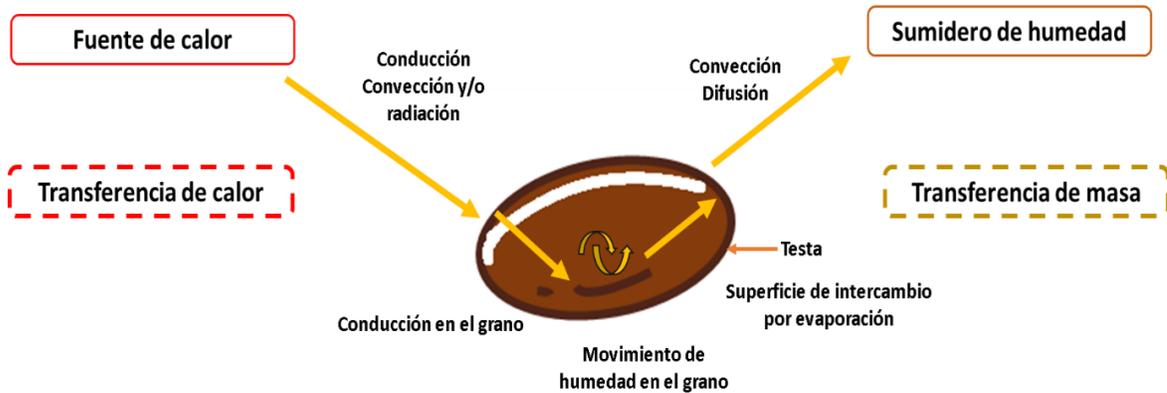
### **3.6 Secado convectivo (SC)**

El secado convectivo de granos de cacao se realiza usualmente con aire caliente para evitar contaminación de los granos con gases de combustión o humos. Dependiendo de la construcción del secador. Existen secadores que tienen superficie plana, circular o rotativo (Ching Lik Hii et al., 2019). Por lo general, el secado de los granos de cacao se realiza en un secador, el cual consta de una cámara de secado operada por lotes, donde el aire es impulsado por un soplador mecánico a través de las resistencias eléctricas ubicadas en el calentador. Una vez que el aire caliente circula por el interior de la cámara, sale con la humedad extraída de los granos de cacao. La mayoría de los secadores tienen un control de temperatura automatizado, que permite mantener la temperatura del aire dentro de la cámara constantemente variando la intensidad de la corriente durante un período específico.

La interacción de los granos de cacao con el aire caliente está determinada por la transferencia simultánea de masa y calor (se omite frase) (Chinè-polito, 2015). Bruin, S. and Luyben (1980), describen los fenómenos de transferencia de calor y masa que ocurren durante el secado. El gradiente de temperatura entre los granos de cacao y el aire, inician el proceso de transferencia de calor mediante convección y conducción principalmente.

Posteriormente, el aire caliente atraviesa la matriz alimentaria (cacao) y ocurren mecanismos como la conducción y el movimiento de humedad al interior del grano seguido de un intercambio de humedad sobre la superficie o testa por convección y difusión, evaporando el agua libre contenida en el grano (Figura 3-6).

**Figura 3- 6:** Descripción gráfica de los fenómenos de transferencia de calor y masa durante el proceso de secado convectivo en granos de cacao

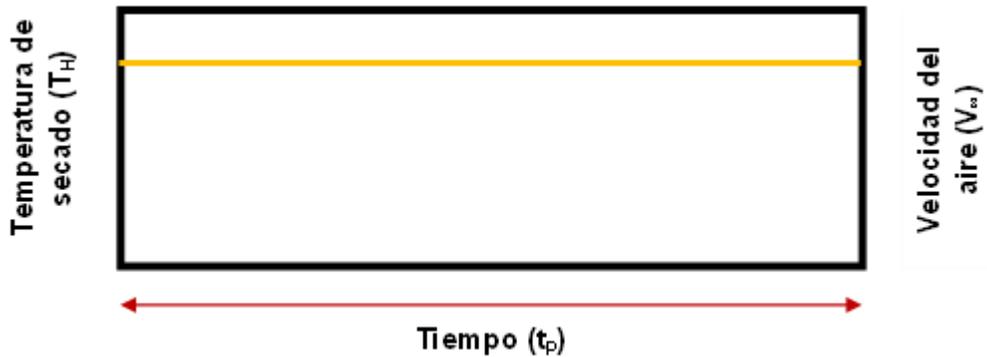


Fuente: Adaptado de Bruin, S. and Luyben (1980).

### 3.6.1 Secado convectivo estacionario (SCE)

El secado convectivo estacionario convencionalmente emplea condiciones de operación fijas (Rodríguez & Bon, 2009), es decir que el grano de cacao está constantemente bajo la acción del calor ( $T_H$ ) y una velocidad constante ( $V^\infty$ ), hasta alcanzar la humedad de equilibrio. Para esto, el producto pasa a través del mecanismo de regulación de flujo que determinará el tiempo de exposición al aire de secado, también llamado tiempo de residencia ( $t_c$ )(Figura 3-7)(Delgado & Barbosa de Lima, 2015).

**Figura 3- 7:** Esquema sobre secado convectivo estacionario bajo variables fijas de operación: temperatura, tiempo y velocidad del aire



Fuente: Bon y Kudra (2007) and Delgado & Barbosa de Lima (2015).

### **Curvas típicas de secado**

El proceso de secado se divide en tres periodos fundamentales, de acuerdo con su velocidad de secado (Figura 3-8).

#### **Periodo de calentamiento**

Inicialmente ocurre un aumento de la temperatura del grano y la presión del vapor de agua, así aumenta la tasa de secado dado el diferencial de la humedad entre el diferencial de tiempo ( $dX/dt$ ), debido a que la humedad relativa en la superficie es inferior al 100% Reeds, J.S (1991).

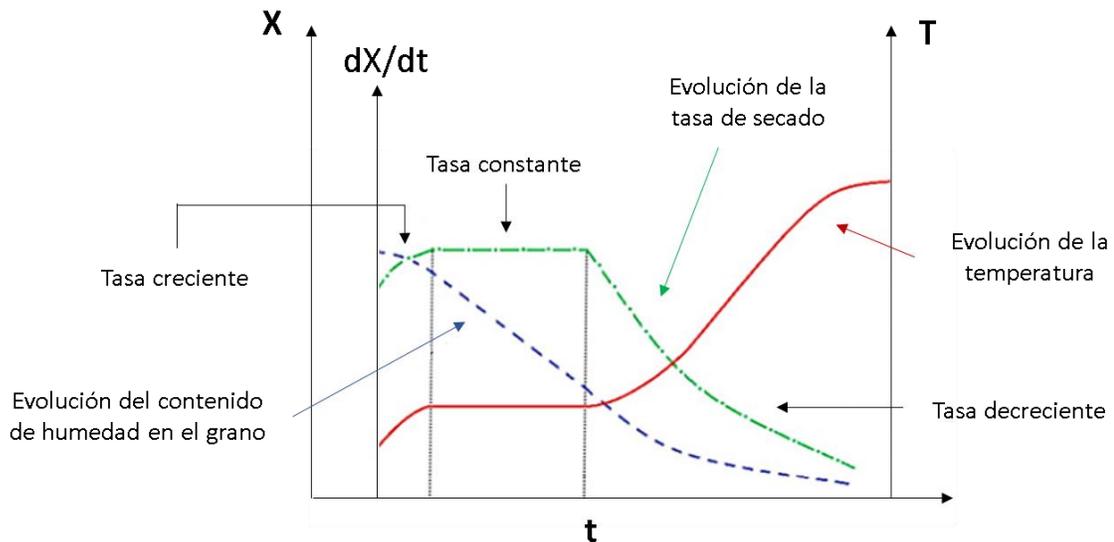
#### **Periodo de velocidad constante**

Existe un equilibrio entre la transferencia de calor y masa (agua), es decir al principio el grano está completamente húmedo y el agua fluye en fase líquida bajo un gradiente de humedad, y bajo esta condición, la temperatura del producto y de bulbo húmedo se equilibran. La superficie aún tiene humedad, lo cual permite el avance en el proceso de evaporación pero, la velocidad de secado permanece constante. Al final de este periodo el agua deja de comportarse como agua libre a determinado contenido de humedad (humedad crítica) (Delgado & Barbosa de Lima, 2015).

### Período de disminución de la velocidad de secado

Durante este período, se reduce la migración de humedad del interior a la superficie del grano y la transferencia de calor no es equivalente a la transferencia de masa. La temperatura del producto excede la temperatura del bulbo húmedo hasta (se omite frase) equilibrarse. Finalmente, la cantidad de agua se iguala a la cantidad de agua condensada en la superficie del sólido (humedad de equilibrio) (Delgado & Barbosa de Lima, 2015).

**Figura 3- 8:** Curvas típicas de secado convectivo por efecto de la variación del contenido de humedad y temperatura en el tiempo. Evolución de la tasa de secado, de la temperatura y del contenido de humedad en el grano



Fuente: Delgado & Barbosa de Lima (2015).

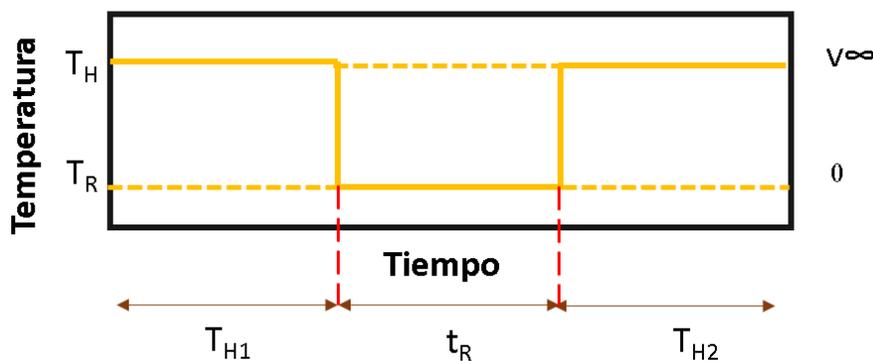
### 3.6.2 Secado convectivo transitorio (SCT)

Agrupar aquellas tecnologías de secado que emplean condiciones de operación que varían durante el procesamiento. Se fundamenta en la implementación y combinación de condiciones variables tales como el suministro de calor, la temperatura (T), la humedad (X) y velocidad del aire de secado ( $V^\infty$ ) (Bon & Kudra, 2007; K. J. Chua et al., 2003).

En este proceso, al igual que en el secado estacionario se hace fluir aire caliente sobre el grano de cacao a una velocidad ( $V^\infty$ ) y una temperatura ( $T_H$ ) constantes durante el

proceso de secado. Sin embargo, en este caso se suministra energía térmica de manera controlada con periodos de calentamiento y de reposo, de esta manera el aire pasaría varios ciclos por la cámara de secado, un ciclo se constituye cuando dos periodos de calentamiento están separados por un periodo de reposo. Durante los periodos de reposo ( $t_R$ ) el aire no es forzado a circular sobre el cacao y se encuentra a una determinada temperatura correspondiente a la de la cámara de secado ( $T_R$ ), dicha temperatura tiende a la temperatura ambiente a medida que transcurre el reposo (Figura 3-9). El tiempo de calentamiento efectivo ( $t_i$ ) está determinado por suma de la duración de los periodos de calentamiento (Ecuación (3-1)) y el tiempo total del proceso de secado transitorio ( $t_p$ ) está dado por la suma de la duración de los periodos de calentamiento y reposo (Ecuación (3-2)) (Rodríguez & Bon, 2009).

**Figura 3- 9:** Esquema sobre secado convectivo transitorio bajo variables de operación: temperatura, tiempo y velocidad del aire.



\* $T_H$ : temperatura de calentamiento.  $T_R$ : Temperatura de reposo.

Fuente: Adaptado de (Rodríguez & Bon, 2009).

$$t_i = t_{H_1} + t_{H_2} \quad (3-1)$$

$$t_p = t_{H_1} + t_R + t_{H_2} \quad (3-2)$$

En cuanto a las curvas de secado transitorio se tiene como referencia la investigación presentada por Faborode et al., (1995), quienes presentan las curvas características de secado para tres escenarios diferentes de intermitencia en cacao, sin embargo aún no existen curvas estandarizadas y validadas para secado transitorio en cacao.

### 3.7 Antioxidantes

Los antioxidantes son compuestos que dificultan los procesos oxidativos y evitan el estrés oxidativo relacionado con enfermedades cardiovasculares, cáncer y otras enfermedades crónicas, siendo algunas de las principales causas de muerte en la actualidad (Genovese & Lannes, 2009). La capacidad antioxidante se asocia con el potencial de una sustancia o compuesto para inhibir o limitar la oxidación de un sustrato a cantidades muy pequeñas (< 1%, comúnmente 1-1,000 mg/L)(López-Alarcón & Denicola, 2013). La capacidad antioxidante es una evaluación *in vitro* comúnmente usado como un indicador de la actividad *in vivo* (Mercado-Mercado, de la Rosa Carrillo, Wall-Medrano, López Díaz, & Álvarez-Parrilla, 2013).

La concentración de antioxidantes en los alimentos está controlada por la producción de metabolitos secundarios que dependen de factores genéticos y ambientales (Taiz & Zeiger, 2013). En primera instancia, la concentración de antioxidantes en las plantas genera un mecanismo de defensa ante depredadores, por lo tanto, las plantas fisiológicamente saludables tienen mayores posibilidades de sobrevivir (Heitefuss & Williams, 1976). Además, de proporcionar esta protección desde su punto fisiológico, también poseen alto potencial antioxidante con beneficios sobre la salud humana (Deus et al., 2018).

Como se mencionó anteriormente, los principales compuestos fenólicos en el cacao son los flavonoides y los mecanismos a través de los cuales exhiben sus potenciales efectos beneficiosos incluyen la capacidad de eliminar una amplia gama de especies reactivas de oxígeno, nitrógeno y cloro, como superóxido, radicales hidroxilos, radicales peroxilo, ácido hipocloroso y ácido peroxinitroso. También quelatan iones, a menudo disminuyendo la actividad prooxidante de iones metálicos. En este sentido, los efectos positivos de los flavonoides podrían atribuirse a su propiedad antioxidante (Chaisu & Chiu, 2019).

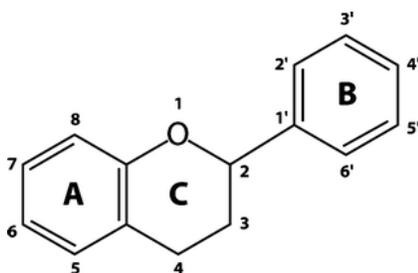
En la industria alimentaria, los flavonoides exhiben una mejor actividad que los antioxidantes naturales como el ácido ascórbico y  $\alpha$ -tocoferol y que los antioxidantes sintéticos como el Trolox, hidroxianisol butilado y hidroxitolueno butilado (Chaisu & Chiu, 2019). Esta propiedad le confiere potenciales beneficios sobre diversas patologías asociadas a los sistemas del cuerpo humano como cardiovascular-circulatorio, neurológico-nervioso, endocrino, linfático e inmunológico, respiratorio, reproductivo, dermatológico e incluso en la salud oral (se omite frase) (Araujo et al., 2016).

### 3.8 Compuestos fenólicos (CF)

Los compuestos fenólicos son metabolitos secundarios o también llamados fitoquímicos producidos por las plantas y tienen funciones biológicas importantes debido a su capacidad antioxidante (Wollgast & Anklam, 2000). Las plantas, hongos y algunas algas contienen un grupo grande y heterogéneo de compuestos bioactivos como: alcaloides, flavonoides, taninos y compuestos fenólicos (Hill, 1952; Chaisu & Chiu, 2019).

En cacao, la familia de compuestos fenólicos más relevantes son los flavonoides con una fuerte actividad antioxidante, como se mencionó anteriormente (Nasiruddin et al., 2014). La estructura de los flavonoides es la de los difenilpropanos ( $C_6 \pm C_3 \pm C_6$ ) y consta de dos anillos aromáticos unidos a través de tres carbonos que normalmente forman un heterociclo oxigenado (Figura 3-10) (Wollgast & Anklam, 2000). Para la biosíntesis de flavonoides, el anillo A (Figura 3-10) se biosintetiza a través de la condensación de tres moles de malonil-Co derivado del metabolismo de la glucosa. Los anillos B y C también se derivan del mecanismo de la glucosa a través de la ruta del shikimato y la ruta del fenilpropanoide, respectivamente, para producir ácidos C-9 como: ácido cinámico, ácido hidroxicinámico y ácido cumárico, que se condensan con el producto C-6 del malonato para formar una chalcona C-15. El posterior cierre del anillo y la hidratación dan origen a los diversos flavonoides (Formica & Regelson, 1995).

**Figura 3- 10:** Estructura básica de flavonoides

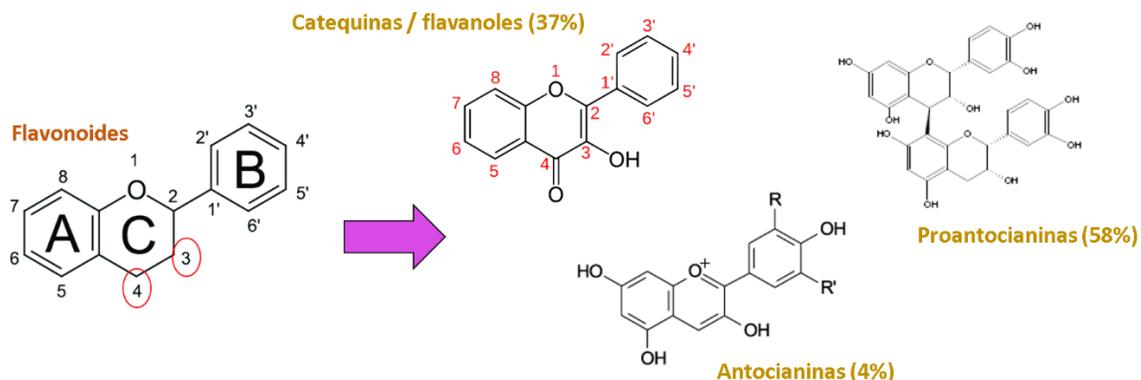


Fuente: Tomado de (Wollgast & Anklam, 2000).

Según Khan et al., 2014 y Wollgast & Anklam (2000), los flavonoides presentes en el cacao incluyen flavanoles, antocianinas, flavonoles y flavonas. En el cacao se identifican principalmente tres grupos de flavonoides: catequinas o flavan-3-ols (aprox. 37%), antocianinas (aprox. 4%) y proantocianidinas (aprox. 58%) (Figura 3-11) (Nasiruddin et al.,

2014), estos compuestos representan entre el 12-18% del peso total del grano seco (Kim & Keeney, 1984). Se almacenan en las células pigmentarias de los cotiledones (Chaisu & Chiu, 2019) y son los responsables de la percepción sensorial de atributos en el producto final de cacao: astringencia, amargor y color (Kim & Keeney, 1984; Lima et al., 2011).

**Figura 3- 11:** Composición y estructura química de los principales flavonoides en *Theobroma cacao*



Fuente: Adaptado de Nasiruddin et al. (2014)

En primer lugar, están las procianidinas, en su mayoría flavan-3,4-dioles que se unen de 4 a 8 o de 4 a 6 para formar dímeros, trímeros u oligómeros, siendo la epicatequina la subunidad de extensión principal (Romanczyk et al., 1997). Dichos compuestos se caracterizan por la presencia de uno o más anillos benzoicos y están relacionados con alimentos con sabor, color y valor nutricional (Jader Alean et al., 2016).

En segundo lugar, se encuentran las catequinas, dentro de las cuales, la catequina primaria es (-) – epicatequina. Se ha encontrado que hasta el 35% del total de compuestos fenólicos con valores entre 34.65 mg/g a 43.27 mg/g de cacao criollo y forastero recién desgrasados corresponden a (-)- epicatequina (Kim & Keeney, 1983). Por su parte, Ramli, Yatim, Said, & Hok (2001) informaron que los compuestos fenólicos totales oscilaron entre 45-52 mg / g para licor de cacao, 34-60 mg/g en granos y 20-62 g en cacao en polvo y el contenido de (-) -epicatequina fue de 2.53, 4.61 y 3.81 mg / g, respectivamente. Existen otras catequinas como (+) – catequina, (+) - gallocatequina y (-) – epigallocatequina, pero se encuentran en menor proporción. En cuanto a las antocianinas, se han encontrado compuestos como cyanidin-3- $\alpha$ -L-arabinosid y cyanidin-3- $\beta$ -D-galactosid.

Los compuestos fenólicos son responsables de propiedades sensoriales como el sabor y el color del producto final, así como de las propiedades funcionales del cacao. Sin embargo, durante la transformación de cacao principalmente durante la fermentación y el secado sufren diversos cambios como oxidación o degradación térmica, por ejemplo la oxidación enzimática o espontánea de (-) - epicatequina conduciendo a la formación de melanina y melanoproteínas (Kim & Keeney, 1984). Por lo anterior, en la actualidad se investiga para retener dichos compuestos con el fin de conservar sus propiedades protectoras o preventivas sobre diversas patologías en la salud, otorgándole beneficios funcionales debido a su capacidad antioxidante potencial sin alterar su aporte sensorial (Chaisu & Chiu, 2019).

### **3.9 Degradación de Compuestos fenólicos**

Los compuestos fenólicos durante la operación de secado se pueden ver afectados por la temperatura, el tiempo de secado, la volatilidad de los polifenoles, la humedad del grano y la velocidad de aire (Jader Alean et al., 2016). Sin embargo, la degradación de estos metabolitos se debe principalmente a reacciones térmicas y enzimáticas.

#### **3.9.1 Degradación enzimática**

Durante la fermentación y el secado se reportan cambios significativos en la calidad y concentración de compuestos fenólicos como epicatequina y proantocianidinas, debido a la actividad de la enzima polifenol oxidasa (Wollgast & Anklam 2000), hidrólisis y polimerización (Ubanska 2019), reacciones con proteínas (Rohan, 1958) y reacciones con azúcares como la reacción de pardeamiento enzimático (Abhay et al., 2016). El pardeamiento enzimático puede alterar la composición de los compuestos fenólicos durante las 5 primeras h de secado (Kyi et al., 2005).

Adicionalmente, durante el proceso de fermentación y secado, las antocianinas se hidrolizan a antocianidinas. Los últimos compuestos polimerizan junto con catequinas simples para formar taninos complejos, compuestos insolubles de alto peso molecular lo que lleva a una reducción significativa de su concentración y, por lo tanto, reduce el amargor y astringencia del producto final a niveles aceptables (Misnawi, 2008).

### **3.9.2 Degradación no enzimática**

Los procesos de secado a alta temperatura generalmente conducen a la oxidación no enzimática de los compuestos fenólicos (Abhay et al., 2016). Cuando hay temperaturas inferiores a 60 ° C, se obtiene una buena calidad funcional en el cacao (Faborode et al., 1995). De acuerdo con Kyi et al. (2005) la degradación de los compuestos fenólicos aumenta con la temperatura. Aunque la difusividad de agua y compuestos volátiles aumenta a medida que aumenta la temperatura, se descubrió que la degradación de los compuestos volátiles aumenta debido a que los fenómenos convectivos son más fuertes que los fenómenos difusivos, es decir que largos tiempos de secado pueden llevar a procesos oxidativos irreversibles (Jader Alean et al., 2016).

### **3.10 Ácidos orgánicos**

Los atributos sensoriales del sabor del cacao son una combinación tanto de una fracción volátil como de una no volátil. La fracción no volátil del sabor de los granos de cacao fermentados y secos es conferida por los niveles de compuestos fenólicos, metilxantinas y ácidos orgánicos como el ácido acético, láctico y cítrico.

El ácido acético se produce en la fermentación principalmente por la oxidación del etanol en presencia de oxígeno por las bacterias del ácido acético. Durante el secado, este ácido se evapora junto con el proceso de eliminación de humedad debido a su naturaleza volátil (Hii, Law, Cloke, et al., 2009). El ácido láctico producido por las bacterias del ácido láctico durante la fermentación se almacena dentro de las semillas y no se puede evaporar fácilmente ya que no es volátil. Sin embargo, Camu et al. (2007) encontraron que la liberación de ácido láctico es posible cuando el proceso de secado es lento ya que puede ser transportado parcialmente por el agua desde el grano hacia la superficie. Además, Eyamo Evina et al., (2016) encontraron que el ácido láctico exhibe un efecto protector sobre los compuestos fenólicos, en este sentido es conveniente que su liberación sea paulatina si se busca retener dichos compuestos.

Jinap et al. (1994) estudiaron diferentes tipos de condiciones de secado y evaluaron la acidez en los granos. Los principales hallazgos mostraron que los granos secados por convección forzada en horno a 60 °C retienen un alto contenido de ácidos acético, cítrico,

propiónico, butírico, isobútrico e isovalérico, produciendo chocolates de baja calidad. Además, Nganhou et al. (2003) estudiaron la difusión de agua y ácido acético a través de un método de microanálisis en las capas del grano de cacao en proceso de secado. Descubrieron que el coeficiente de difusión del ácido y el agua es menor en el centro que en la superficie. Esto hará pensar en la aparición de los fenómenos de arranque durante el secado. Adeyemi et al. (2020) investigaron los efectos del uso del secado solar de modo mixto en diferentes condiciones climáticas del año (temporada húmeda y estación seca) sobre la calidad de los granos de cacao secos. Durante la estación seca los granos fueron más ácidos (TA promedio de  $3.3 \pm 0.1$  meq KOH / g y AGL de  $0.4 \pm 0.01$  mg / g) que los de la estación húmeda (AT promedio de  $3.6 \pm 0.1$  meq KOH / g y AGL de  $0.5 \pm 0.02$  mg/g).

## 4. Estado del arte

Teniendo en cuenta que el objetivo de la presente investigación es desarrollar una metodología de secado bajo condiciones de operación controladas (Temperatura, flujo de aire, tipo secado: estacionario y transitorio) de granos de cacao TCS01 que influya favorablemente sobre la retención de compuestos fenólicos, su potencial capacidad antioxidante y la liberación de ácidos orgánicos, se hizo un rastreo de datos utilizando la base de datos Thomson Reuters Web of Science (ISI Web of Knowledge) entre los años 2001 y 2022 obteniendo 67 documentos, 1718 referencias con un promedio de referencias por documentos de 16 aproximadamente y 209 palabras claves, estos datos se procesaron con RStudio bajo la metodología de Tree of Science y uso de la herramienta bibliometrics (2022). Los documentos se filtraron de acuerdo con su nivel de relevancia con un total de 58 documentos de los cuales se seleccionaron manualmente 36 y se adicionaron 2 documentos de la base de datos Scopus de Elsevier, así como otras investigaciones, guías y libros que soportan la investigación y profundizan en conceptos y fundamentos sobre los frutos, fermentación y secado de cacao. La metodología implementada de rastreo de datos fue basada en la investigación realizada por Zuluaga, Robledo, Osorio-Zuluaga, Yathe, Gonzalez, Taborda (2016). Los documentos analizados en el rastreo de datos se obtuvieron mediante las ecuaciones de búsquedas para Scopus (ver ecuaciones (4-3 y 4-4)) y para Web of Science (ver ecuaciones (4-5 y 4-6)).

### Scopus

TITLE ("cocoa" OR "Theobroma" OR "cacao") AND TITLE ("dry\*") AND title TITLE-ABS-KEY ("phenolic" AND "compounds" OR "polyphenols") AND NOT TITLE ("hull" OR "husk" OR "shell\*") AND NOT TITLE ("liquor") (4-3)

TITLE ("intermittent" AND "dry\*") AND TITLE-ABS-KEY ("food" OR "product" OR "agro\*" OR "aliment" OR "grain") (4-4)

### Web of Science

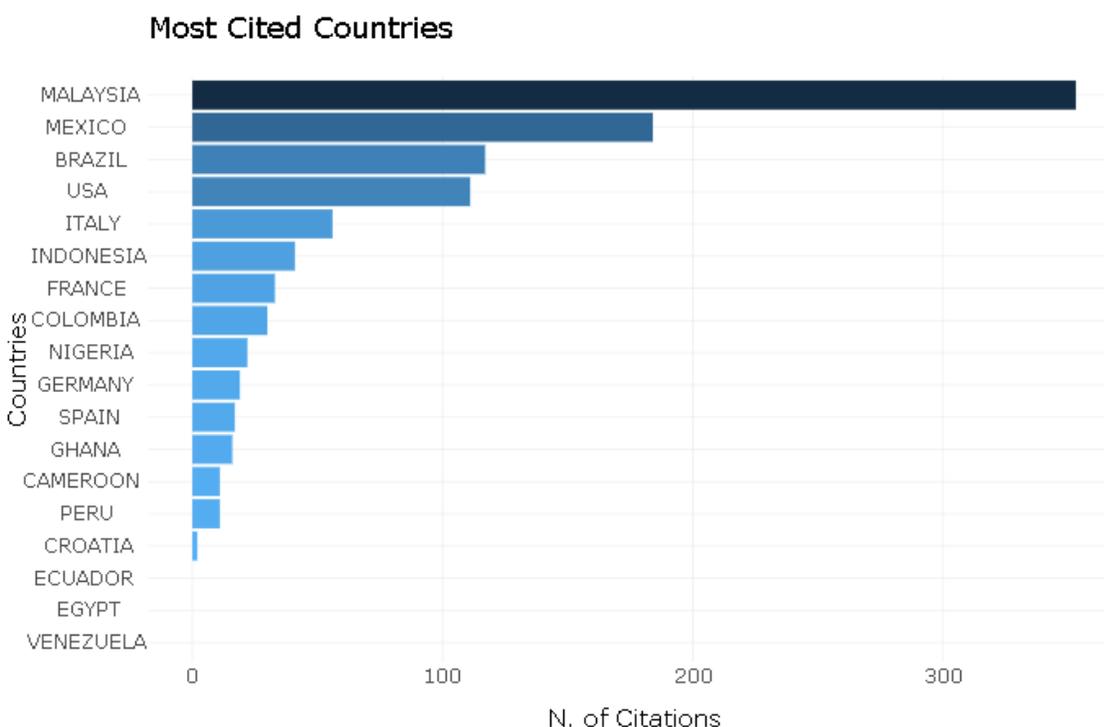
(((TI = ("cocoa" OR "Theobroma" OR "cacao")) AND TI = ("dry\*")) AND TS=("phenolic" AND "compounds" OR "polyphenols")) NOT TI = ("hull" OR "husk" OR "shell\*") NOT TI = ("liquor") (4-5)

(TI=(( "intermittent" AND "dry\*") )) AND TS=((("food" OR "product" OR "agro\*" OR "aliment" OR "grain" )) (4-6)

## 4.1 Producción científica

Teniendo en cuenta el rastreo de datos se encontró que entre los países más citados en los temas relacionados en las ecuaciones (4-3) y (4-4), se destacan Malasia, México, Brasil y Estados Unidos. Colombia se encuentra entre los diez principales países en producción científica a nivel mundial en estos temas de investigación (Figura 4-1).

**Figura 4- 1:** Países a nivel mundial destacados por el número de citas en el tema sobre secado y compuestos fenólicos en *Theobroma cacao*

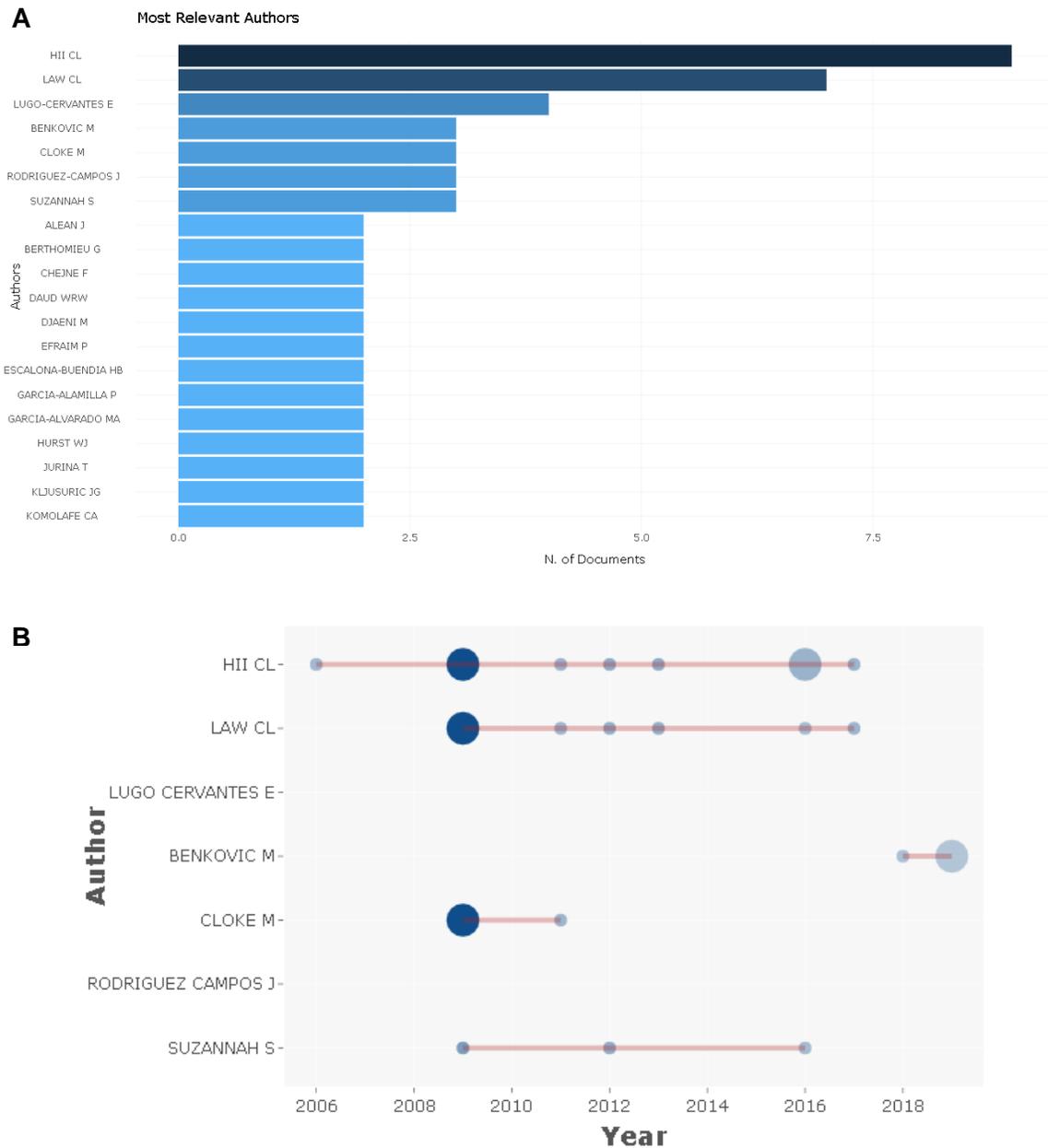


Fuente: (bibliometrics 2020).

Por otra parte, se analizaron 273 autores, con un promedio de autores por documento de 5 aproximadamente y con un índice de colaboración de 4.17. Hii CL es el autor más relevante con un índice h (7) y una producción de 9 investigaciones entre los años 2009 y 2017, seguido de Law CL con un índice h (6) y 7 investigaciones desarrolladas durante el mismo periodo. De acuerdo con los resultados se encontró que ambos autores han realizado investigaciones en conjunto y con la participación de otros autores como Cloke M y Suzannah S. Sus investigaciones se centran en temas como el efecto de las condiciones de secado sobre los compuestos fenólicos del cacao, cinéticas de secado y

simulación. Adicionalmente, es importante resaltar que Benkovic M presentó 3 investigaciones entre 2018 y 2020 sobre producción de cacao en polvo enriquecido con extractos (Figura 4-2).

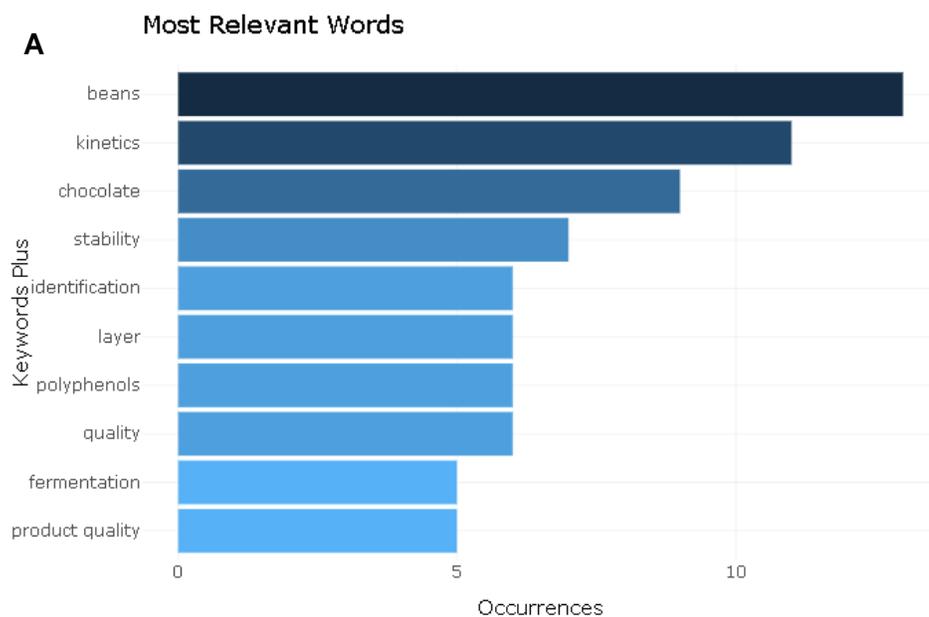
**Figura 4- 2:** Autores destacados a nivel mundial en el tema de secado y compuestos fenólicos en cacao. **A.** Autores más relevantes por el número de documentos publicados. **B** Cantidad de producciones científicas por autor desde 2006 a 2018

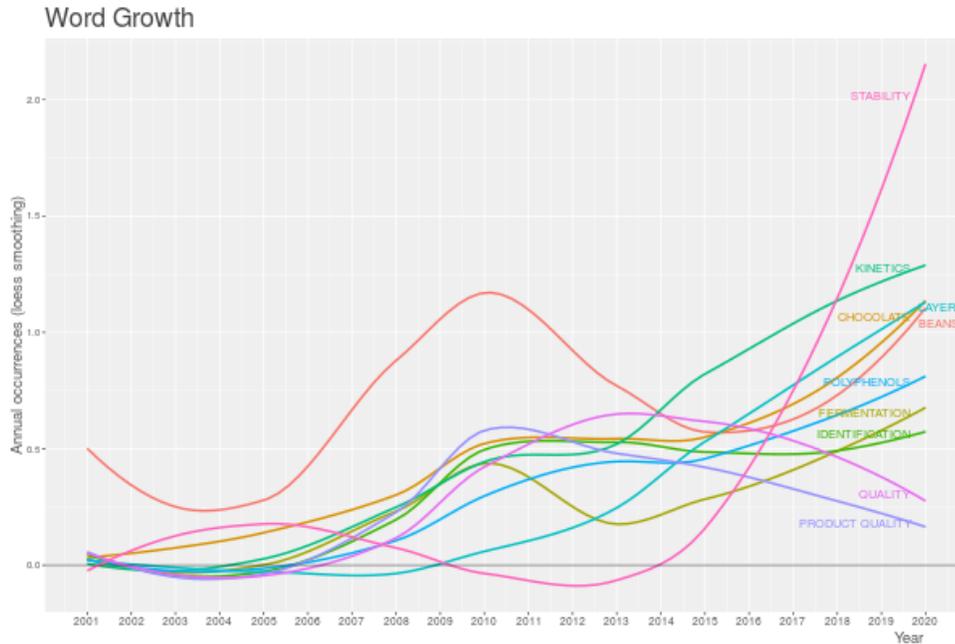


Fuente: (bibliometrics 2020).

Se realizó un seguimiento de 209 palabras claves como se mencionó anteriormente, entre éstas se resaltan términos como granos y cinética, los cuales se relacionan con el secado de cacao, polifenoles (compuestos fenólicos) e identificación, fermentación y estabilidad más relevantes siendo acordes con el objetivo principal de la investigación (Figura 4-3A). La Figura 4-3B muestra la tendencia de las palabras claves durante el periodo de estudio (2001-2022), destacando que los términos como estabilidad, cinéticas, capa (relacionada con modelo para capa fina en modelación de secado), compuestos fenólicos e identificación, fermentación, chocolate y granos han ido tomando fuerza desde el año 2015, con un crecimiento evidente de las investigaciones relacionadas con estabilidad. Dicha estabilidad está asociada a propiedades microbiológicas, sensoriales y funcionales.

**Figura 4- 3:** Palabras relevantes en investigaciones publicadas sobre secado y compuestos fenólicos en cacao. **A.** Palabras clave más relevante. **B.** Tendencia de las palabras clave en el periodo comprendido entre 2001 y 2020.



**B**

Fuente: (bibliometrics 2020).

En la Figura 4-4 se presenta una nube de palabras clave que resalta los términos más relevantes con mayor tamaño de letra, hasta los menos relevantes pero complementarios con tamaño de letra menor. En esta figura se presentan palabras clave adicionales en comparación a las palabras presentadas en la Figura 4-4 como temperatura, humedad, capacidad antioxidante, epicatequina y catequinas, propiedades fisicoquímicas, salud, flavor y componentes claves de aroma. Estos términos complementarios permiten direccionar la búsqueda hacia objetivos más específicos como el análisis de actividad antioxidante y compuestos fenólicos de interés como epicatequina y catequina, así como el análisis de variables influyentes durante el secado como es la temperatura y la humedad.



## 4.2 Investigaciones más relevantes

En las Tablas 4-1, 4-3 y 4-5 se muestran los resultados de las primeras ecuaciones de búsqueda (ver Ecuaciones (4-3 y 4-4)), los cuales proporcionan una visión general de los avances de investigación sobre compuestos fenólicos y secado convectivo a nivel mundial, en Latinoamérica y en Colombia encontrando a Malasia, Brasil y Antioquia como los lugares más relevantes en el tema de investigación. Entre las temáticas abordadas se encuentra el secado convectivo estacionario, curvas de secado mediante modelación y simulación, compuestos fenólicos y metodologías de cuantificación e identificación de dichos metabolitos en cacao principalmente epicatequina, catequina, proantocianinas y antocianinas y compuestos fenólicos totales, así como, capacidad antioxidante y análisis sensorial.

En las tablas 4-2, 4-4 y 4-6 se presentan los resultados de las segundas ecuaciones de búsqueda (ver Ecuaciones (4-5 y 4-6)) abarcando investigaciones relevantes a nivel mundial, en Latinoamérica y en Colombia sobre secado transitorio. Se encontró que las investigaciones más relevantes en secado transitorio se desarrollaron en países como Singapur, Canadá, Australia, México, Brasil y Colombia (Ibagué) en temas sobre cinéticas de secado y modelación matemática, tipos de secado transitorio como microondas, ultrasonido y combinado. Otros temas asociados a esta búsqueda son la influencia de variables como temperatura de proceso, humedad relativa y tiempo en la calidad de los productos asociada a contenido de vitamina C, beta caroteno, betanina, actividad enzimática, humedad absorbida y fenoles totales (fruta litchi) y propiedades sensoriales como apariencia, color y textura, todos estos aspectos fueron evaluados en matrices agrícolas termosensibles como guaba, banano, batata, remolacha, arándanos, zanahoria, fruta litchi, manzana y solo Faborode et al. (1995) reportan una investigación en cacao. Cabe mencionar que las investigaciones tanto a nivel de Latinoamérica como nacional son escasas y en general en cacao aun es necesario investigar en relación con este tipo de secado ampliamente reportado para otras matrices sensibles al calor.

### 4.3 Investigaciones a nivel mundial

**Tabla 4- 1:** Investigaciones relevantes sobre métodos de secado, compuestos fenólicos y otros compuestos de interés en el cacao a nivel mundial desde 1984 a 2022.

Autor	País	Título	Matriz -Tipo de secado	Metodología	Propósito
1. (Kim & Keeney, 1984)	Estados Unidos	(-)-Epicatechin Content in Fermented and Unfermented Cocoa Beans	Cacaos híbridos (nacional, trinitario, forastero y trinidad-Jamaica) de diferentes partes de mundo fermentados y no fermentados.  Liofilizado, microondas-secado solar	(-) - epicatequina (3,3', 4', 5,7-pentahidroxiflavan)- RP-HPLC: columna analítica de fase inversa bBondapak C18, FM: agua: metanol: ácido acético (87: 8: 5), a 2,0 ml / min. Detección absorbancia a 280 nm	Determinar las concentraciones de epicatequina (-) entre varias variedades de granos de cacao y evaluar el efecto de la fermentación
2. (Jinap et al., 1994)	Malasia	Effect of drying on acidity and volatile fatty acids content of cocoa beans	Clones PBC 123 y 128  secado al horno a 60°C-20h (6 VC), al aire 10h, a la sombra 120h y al sol 120 h.	Ácidos grasos volátiles (VFA)  columna capilar de sílice fundida Carbowax 20 M, helio (5 ml/min), detector FID	Evaluar el efecto del secado sobre el pH, la acidez titulable y los ácidos grasos volátiles (VFA) de los granos de cacao y el sabor del chocolate resultante
3. (Daud, Talib, & Ibrahim, 1996)	Alemania	Characteristic Drying Curves of Cocoa Beans	Granos de cacao secados por aire caliente usando secador de túnel. Velocidad del aire (0.7 a 2.8 m/s), HR% 10-60%, temperatura entre 18°C y 70°C	Cinética de secado:  1. Periodo de velocidad de caída de penetración (modelo polinómico).  2. Periodo de velocidad de caída del régimen regular (modelo lineal)	Determinar la cinética de secado, con los tres periodos: velocidad constante, velocidad de caída de penetración y velocidad de caída del régimen regular para granos de cacao usando secador de túnel.

4. (Wollgast & Anklam, 2000)	Italia	Review on polyphenols in <i>Theobroma cacao</i> : changes in composition during the manufacture of chocolate and methodology for identification and quantification	Grano de cacao Licor de cacao Cacao en polvo Chocolate	Polifenoles en <i>Theobroma cacao</i> , cambio en la composición y calidad durante fermentación, secado y manufactura de chocolate y métodos analíticos para aislamiento, caracterización y cuantificación.	1. Química y biosíntesis de polifenoles 2. presencia y cambios de polifenoles en el proceso de manufactura del chocolate 3. Metodologías para aislamiento y caracterización de polifenoles en cacao y otras fuentes
5 (Kyi et al., 2005)	Malasia	The kinetics of polyphenol degradation during the drying of Malaysian cocoa beans	Granos fermentados y secos Secado artificial. HR: 50-80% y temperaturas entre 40-60 °C.	(-)-Epicatequina y (+)-Catequina. Contenido de fenoles método de Kim & Keeney (1984) Cinéticas de reacción de oxidación de polifenoles en los granos de cacao durante el secado al aire a diversas temperaturas y humedades del aire.	Investigar la degradación de los polifenoles, que es una de las principales reacciones de pardeamiento, durante el secado de los granos de cacao de Malasia.
6. (Daud, Talib, & Kyi, 2007)	Malasia	Drying with chemical reaction in cocoa beans	Granos fermentados y secos Secado artificial. HR: 50-80% y temperaturas entre 40-60 °C.	(-)-Epicatequina y (+)-Catequina. HPLC: Columna C18 columna, fase móvil agua: metanol: ácido acético (87:8:5). Detector ultravioleta a 280nm (Kim & Keeney, 1984). Construyeron un modelo de secado de Luikov para la humedad y un modelo simple de difusión de la ley de Fick combinado con reacciones de primer orden tanto para la oxidación enzimática como para las reacciones de condensación no enzimática de polifenoles	Desarrollar y validar un modelo para el secado con reacción química mediante datos de secado experimental de granos de cacao utilizando técnicas de análisis de polifenoles

7. (Hii, Law, Cloke, et al., 2009a)	Malasia	Thin layer drying kinetics of cocoa and dried product quality	Granos de cacao fermentados y secos  Secado solar, artificial con aire caliente (60-80 °C) y liofilización	Contenido total de polifenoles, epicatequina y catequina  Contenido de fenoles método de Kim & Keeney (1984).	Investigar la cinética de secado de los granos de cacao con base en el modelo teórico de Fick y el efecto del secado sobre la calidad del producto seco (textura, color, contenido total de polifenoles) obtenido del secado al sol y al aire caliente artificial
8. (Hii, Law, & Suzannah, 2012)	Malasia	Drying kinetics of the individual layer of cocoa beans during heat pump drying	Granos fermentados y secos  Secado de capa delgada con aire deshumidificado (temperatura 28.2 °C, 40.4 °C and 56 °C)	Evaluación del contenido de humedad en el grano, testa y cotiledones durante el secado, evaluando contenido de fenoles totales y dureza del grano.  Contenido de fenoles método de Kim & Keeney (1984).	Determinar la cinética de secado de la testa y el cotiledón con ambas capas intactas durante el secado con bomba de calor.
9. (Abhay et al., 2016)	Malasia	Effect of hot-air drying temperature on the polyphenol content and the sensory properties of cocoa beans	Granos de cacao  Secado artificial (temperatura 60-80 °C, humedad relativa (HR) del 50% para un tiempo de calentamiento que varía de 0 a 40 h.	Compuestos fenólicos totales  Contenido de polifenoles totales, realizados según el método espectrofotométrico UV/Vis a 765nm.  Cinéticas de secado y análisis sensorial.	Investigar los efectos del tratamiento térmico durante el secado sobre el contenido de polifenoles de los granos de cacao
10. (Teh et al., 2016)	Malasia	The drying kinetics and polyphenol degradation of cocoa beans	Granos fermentados y secos  Secado solar y artificial con aire caliente (temperaturas entre 60-80°C y HR 50%)	Se seleccionaron tres modelos matemáticos para reflejar el número de términos constantes utilizados en la modelación: Newton, Page y modelos logarítmicos  La cinética de reacción de primer orden se usó para predecir el proceso de degradación de polifenoles y la energía de activación se determinó usando la ecuación de Arrhenius	Investigar la cinética del secado y la degradación del polifenoles durante el secado al aire caliente y al sol de los granos de cacao.

11. (Santhanam Menon, Hii, Law, Shariff, & Djaeni, 2017b)	Malasia	Effects of drying on the production of polyphenol-rich cocoa beans	Granos de cacao no fermentados  secado en horno, secado por adsorción, liofilización y secado al vacío	Compuestos fenólicos totales por el método espectrofotométrico a 765nm  Capacidad antioxidante por DPPH y ABTS  Análisis sensorial	Evaluar el efecto de cuatro métodos de secado en el contenido total de polifenoles y actividad antioxidante de los granos de cacao no fermentados
12. (Dzelagha, Ngwa, & Bup, 2020)	Nigeria	A Review of Cocoa Drying Technologies and the Effect on Bean Quality Parameters	Granos de cacao  Métodos de secado abiertos de sol, solar, horno, microondas y liofilización	Se evaluaron y analizaron diferentes investigaciones desde 2006 hasta 2020 sobre parámetros de calidad como contenido de humedad, pH, acidez titulable, ácido acético, contenido de grasa, color, moho, compuestos fenólicos, OTA y HAP.	Esta revisión se centra en las innovaciones recientes en el proceso de secado en cacao y efectos sobre los parámetros de calidad.

**Tabla 4- 2:** Investigaciones relevantes sobre secado transitorio en matrices alimentarias en el mundo desde 1995 hasta 2022.

<b>Autor</b>	<b>País</b>	<b>Título</b>	<b>Matriz y Tipo de secado</b>	<b>Metodología</b>	<b>Propósito</b>
1. (Faborode et al., 1995)	Nigeria	On the effects of forced air drying on cocoa quality	Amelonado y F3 Amazon  Secado con aire forzado (40°C y 60°C) y el descanso intermitente (60°C, 1 y 2 reposos) en granos fermentados a una velocidad de 0.2m/s	Calidad: Análisis sensorial con panelistas capacitados, en ocho atributos y una calificación general. Para el control se usó cacao nigeriano disponible comercialmente.	Estudiar los efectos de temperatura y humedad relativa de secado estacionario y períodos de descanso en el mecanismo de secado de cacao y relacionar dichos efectos con la calidad del cacao. Además, se evaluó la eliminación del mucílago de la superficie del grano fermentado mediante lavado.
2. (Chou, Chua, Mujumdar,	Singapur	On the intermittent drying of an agricultural product	Láminas de papa consideradas como material capilar poroso	Se desarrolla un modelo numérico de material poroso,	Desarrollar un modelo matemático y evaluarlo experimentalmente para

Hawladar, & Ho, 2000)			<p>Secado convectivo estacionario y transitorio, tres tratamientos:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Periodo de secado (15min) y temperado (45)</li> <li>2. Periodo de secado (30min) y temperado (30min)</li> <li>3. Periodo de secado (40 min) y temperado (20min)</li> </ol>	<p>mediante ecuaciones de transferencia de masa y calor acopladas para movimientos de agua líquida y vapor de agua a través de la lámina de papa</p>	<p>secado estacionario y transitorio en láminas de papa.</p>
3. (K J Chua, Mujumdar, Chou, Ho, & Crescent, 2000)	Canadá-Singapur	Convective drying of banana , guava and potato pieces : effect of cyclical variations of air temperature on drying kinetics and color change	<p>Guayaba, banano y papa</p> <p>Secado estacionario a 25, 30 y 40 °C.</p> <p>Secado transitorio 30°C-300min.</p> <p>Las variaciones de temperatura del aire probadas fueron: un coseno, un coseno invertido y tres perfiles de onda cuadrada diferentes con variaciones de pico a valle de 20 °C a 40 °C. El tiempo de ciclo fue de aproximadamente 60 min. con un tiempo de secado de aproximadamente 300 min.</p>	<p>Para cuantificar el cambio de color global de cada producto durante el secado, estudiamos cuatro parámetros de color. Los cuatro parámetros de Hunter fueron enrojecimiento (a), amarillez (b), luminosidad (L) y el cambio total de agua (E)</p>	<p>Evaluar el efecto del secado transitorio en la calidad de tres productos agrícolas (guaba, banano y papa) mediante el cambio de color.</p>
4. (Kian Jon Chua, Chou, Ho, Mujumdar, & Hawladar, 2000)	Canadá	Cyclic air temperature drying of guava pieces: Effects on moisture and ascorbic acid contents	<p>Guayaba</p> <p>Secado estacionario a 25, 30 y 40 °C.</p> <p>Secado transitorio o cíclico con temperaturas variables entre 20 y 40 °C y humedad constante.</p>	<p>Determinaron el contenido de humedad y vitamina C para cada tratamiento</p>	<p>Investigar el efecto de la variación cíclica de la temperatura del aire de secado en el cambio del contenido de humedad y la degradación de vitamina C de las piezas de guayaba en un secador por lotes de capa delgada.</p>

<p>5. (Ho, Chou, Chua, Mujumdar, &amp; Hawlader, 2002)</p>	<p>Singapur</p>	<p>Analytical study of cyclic temperature drying: Effect on drying kinetics and product quality in potatoes.</p>	<p>Material poroso (láminas de papa)</p> <p>Secado transitorio con variaciones cíclicas de temperatura entre 20 y 45 °C.</p>	<p>Desarrollaron un modelo analítico de secado para predecir la cinética de secado y los cambios de calidad en la deshidratación de alimentos cuando se emplean condiciones de secado con variación cíclica.</p> <p>La calidad del producto la evaluaron en términos del contenido de ácido ascórbico y color.</p>	<p>Formular un modelo analítico para determinar las distribuciones de temperatura y humedad durante el secado de un producto agrícola cuando se emplearon diferentes variaciones cíclicas de temperatura del aire.</p>
<p>6. (Beaudry, Raghavan, &amp; Rennie, 2003)</p>	<p>Canadá</p>	<p>Microwave finish drying of osmotically dehydrated cranberries</p>	<p>Se estudiaron las características combinadas de secado por microondas y aire caliente para arándanos que habían sido previamente deshidratados parcialmente por ósmosis en un jarabe de maíz alto en fructosa (76 °Brix).</p> <p>Se usó un horno microondas de 750W, 2450MHz para secar las muestras de arándano del 57% al 15% de contenido de humedad usando tres densidades de potencia diferentes (0.75, 1.0, 1.25W / g de arándanos iniciales) y dos ciclos de potencia diferentes (30 s encendido / 30 s apagado y 30 s encendido / 60 s apagado) con tiempos de secado entre 2.5h y 5h</p>	<p>Se determinó color, textura, energía consumida y análisis sensorial.</p>	<p>Evaluar las características de secado de los arándanos deshidratados osmóticamente utilizando un método dieléctrico, donde las microondas y el aire caliente se combinan para secar los arándanos deshidratados osmóticamente</p>

7. (K. J. Chua et al., 2003)	Singapur	Intermittent drying of bioproducts—an overview	<p>Secado transitorio</p> <p>Secado por lotes</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>a. Lecho fluidizado</li> <li>b. Secado de lecho</li> <li>c. Secado de lecho vibrado</li> <li>d. secado por microondas</li> <li>e. Proceso de aireación</li> <li>f. Secado con bomba de calor</li> <li>g. Secado por infrarrojos osmóticos</li> </ul> <p>Secado estacionario</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>a. Bomba de calor/ Secado de túnel</li> <li>b. Secador de lecho fluidizado</li> </ul>	Este documento proporciona una descripción general del proceso básico, resultados seleccionados de experimentos y modelos matemáticos para una variedad de biomateriales secados en una amplia variedad de secadores. Comienza con una clasificación de los procesos de secado transitorio que pueden aplicarse, p. temperatura variable en el tiempo, tasa de flujo de aire, presión de operación, así como entrada de calor por diferentes modos y en diferentes variaciones temporales. También se incluyen y analizan los efectos beneficiosos de mejorar la calidad de los bioproductos secos mediante diferentes procesos intermitentes.	
8. (Baini & Langrish, 2007)	Australia	Choosing an appropriate drying model for intermittent and continuous drying of bananas	Los bananos se secaron estacionariamente a temperaturas de bulbo seco de 60 y 80 ° C y transitoriamente a 60 ° C.	Se analizó el secado estacionario y transitorio, así como en los hornos solares en banano mediante modelos empíricos, el modelo de difusión y el concepto de una curva de secado característica	Evaluar la cinética de secado de banano utilizando modelos empíricos y de difusión, junto con el concepto de una curva de secado característica y su efecto en el contenido de humedad.
9. (Oke & Omotayo, 2012)	Nigeria	Effect of forced-air artificial intermittent drying on cocoa beans in South-Western Nigeria	<p>Granos de cacao fermentado</p> <p>Secado artificial intermitente de aire forzado</p>	<p>Secado solar y secado artificial por aire caliente a temperaturas del aire de 35, 40, 45, 50 y 55°C respectivamente.</p> <p>Los granos fermentados fueron</p>	Explotar los beneficios combinados en las prácticas tradicionales de secado al sol y el secado intermitente artificial de aire forzado a baja temperatura, alrededor de 35 a 55°C, en el secado

				<p>expuestos a 9 h de secado y 15 h de reposo diariamente.</p> <p>Se evaluaron parámetros de calidad como ácidos grasos libres (FFA), pH, contenido de humedad y ácido acético.</p>	de granos de cacao fermentados.
10. (Stefan J. Kowalski, Szadzińska, & Łechtańska, 2013)	Polonia	Non-stationary drying of carrot: Effect on product quality	<p>Zanahoria (<i>Daucus carota</i> L.)</p> <p>Secado estacionario a 70 °C.</p> <p>Secado transitorio o no estacionario, se evaluaron 10 tratamientos con 3, 4, 5, 6,9 ciclos de calentamiento y de temperado con diferentes variaciones.</p>	<p>Se analizaron los indicadores de la calidad, como el cambio de color, la actividad del agua y la retención de b-caroteno</p> <p>Los efectos del secado no estacionario se comparan con los obtenidos en el secado estacionario</p>	Estudiar el efecto de la temperatura del aire en la cinética de secado, así como en algunos factores de calidad de la zanahoria en términos de cambio de color, actividad de agua y retención de b-caroteno.
11. (Chandan Kumar, Karim, & Joardder, 2014)	Australia	Intermittent drying of food products: A critical review	<p>En este review presentan diferentes aspectos relacionados con el secado transitorio como:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Consumo energético</li> <li>2. Calidad nutricional (ácido ascórbico y pardeamiento no enzimático, betacaroteno, azúcares y contenido de cafeína), color y cambios físicos en diferentes alimentos vegetales.</li> <li>3. Modelación</li> </ol>	Discutir, analizar y evaluar los avances recientes en la investigación de secado transitorio con la eficiencia energética y la calidad del producto como punto de vista	

			4. Tecnologías aplicadas al secado transitorio como ultrasonidos, infrarrojo, microondas, convectivo.		
12. (Golmohammadi, Assar, Rajabi-Hamaneh, & Hashemi, 2015)	Irán	Energy efficiency investigation of intermittent paddy rice dryer: Modeling and experimental study	Arroz con cáscara  Secado transitorio en un secador de lecho fluidizado a escala de laboratorio	<p>Establecieron un modelo matemático para describir la distribución de humedad dentro de un grano para las etapas de secado y templado.</p> <p>El modelo se resuelve analíticamente en base a la segunda ley de difusión de Fick dentro de una esfera.</p> <p>Los efectos de la temperatura y la velocidad del aire, se investigan experimentalmente utilizando un secador de lecho fluidizado a escala de laboratorio.</p> <p>La difusividad de humedad se estima con la ecuación de Arrhenius utilizando resultados experimentales.</p> <p>Finalmente, el modelo se utiliza en un problema de optimización para minimizar el consumo total de energía</p>	<p>Presentar un modelo matemático para el proceso de secado transitorio, que incluye las etapas de secado y templado junto con sus soluciones analíticas.</p> <p>Optimizar el proceso desde el punto de vista del consumo de energía y encontrar la combinación óptima de duraciones de tiempo y temperaturas de las etapas de secado / templado</p>
13. (C. Kumar, Joardder, Farrell, Millar, & Karim, 2016)	Estados Unidos	Mathematical model for intermittent microwave convective drying of food materials	Frutas  Secado transitorio por microondas	Se realizó un estudio paramétrico para un biomaterial poroso, sensible al calor como las frutas, evaluando:	Obtener más información, particularmente sobre estos aspectos del secado transitorio por

				<p>1. El tiempo de templado</p> <p>2. Tiempo total del ciclo</p> <p>3. Condiciones de humedad ambiental durante el temperado.</p> <p>Evaluaron el impacto de estos parámetros cuantificando el tiempo total de proceso, el tiempo de residencia efectivo en la secadora, pero también la degradación de la calidad del producto, en función del historial simulado de temperatura</p>	microondas de la fruta.
14. (Dai et al., 2019)	China	Drying characteristics and modeling of apple slices during microwave intermittent drying	<p>Rodajas de manzana</p> <p>Secado transitorio por microondas a diferentes densidades de potencia de microondas (2.2, 3.5, 4.8 y 6.1 W / g), espesor de muestra (3, 5, 7 y 9 mm) y tiempo de calentamiento en cada ciclo (4, 5, 6 y 7 s).</p>	<p>Se determinaron las curvas características de secado mediante el modelo de distribución de Weibull.</p> <p>Análisis sensorial con factores como sabor, textura y aceptabilidad en general.</p>	Explorar los efectos del tiempo de calentamiento en el secado transitorio por microondas (MID), la densidad de potencia y el grosor de la muestra sobre las características de secado y los atributos de calidad de las rodajas de manzana.
15. (Cao, Chen, Islam, Xu, & Zhong, 2019)	China	Effect of Intermittent Microwave Volumetric Heating on Dehydration, Energy Consumption, Antioxidant Substances, and Sensory Qualities of	<p>Fruta Litchi</p> <p>Secado al vacío por microondas</p>	Se evaluaron las propiedades fisicoquímicas tales como contenido de humedad, vitamina C, fenoles totales, color y evaluación sensorial de	Presentar la cinética de secado y el consumo de energía del secado transitorio por microondas y

		Litchi Fruit during Vacuum Drying	<p>Secado transitorio por microondas (Tiempo calentamiento/tiempo de temperado):</p> <p>(1) 5 min/5 min</p> <p>(2) 5 min/10 min</p> <p>(3) 5 min/15 min</p>	productos seco y el consumo de energía.	evaluar la calidad de las frutas de litchi secas.
16. (Pham, Khan, & Karim, 2020)	Australia	A mathematical model for predicting the transport process and quality changes during intermittent microwave convective drying	<p>Papaya Red Flesh (variedad Red Hill).</p> <p>Secado estacionario</p> <p>Secado transitorio por microondas</p>	<p>Evaluaron un modelo (IMCD) junto con una cinética de degradación de calidad integrando un modelo simultáneo de transferencia de calor y masa con las ecuaciones de Maxwell para calentamiento por microondas y el modelo de cinética de reacción química.</p>	<p>Desarrollar un modelo de secado convectivo transitorio por microondas (IMCD) avanzado utilizando las ecuaciones de Maxwell para el calentamiento volumétrico y la cinética de reacción para la predicción de la calidad.</p>
17. (Szadzińska et al., 2020)	Alemania	Ultrasound- and microwave-assisted intermittent drying of red beetroot	<p>Remolacha roja (<i>Beta vulgaris L.</i>) var. 'Patrik'</p> <p>Se realizaron 6 variaciones de secado transitorio:</p> <p>Secado convectivo estacionario</p> <p>Secado transitorio microondas (MW)</p> <p>Secado transitorio ultrasonido (US)</p>	<p>Los procesos de secado se evaluaron en términos de tiempo de secado, velocidad de secado y consumo de energía.</p> <p>La cinética de secado se determinó mediante el modelo Midilli-Kucuk.</p> <p>Se presenta la evaluación de ciertas características de calidad, tales como las propiedades sensoriales</p>	<p>Investigar el efecto del secado transitorio en la cinética del proceso y varios indicadores de calidad de la remolacha roja</p>

			Secado transitorio combinado MW-US <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1 min-30 min</li> <li>• 3 min-30min</li> <li>• 5min-30min</li> </ul>	(apariciencia, color y textura), valor nutricional / biológico (colorante natural - retención de betanina), propiedades microestructurales (porosidad y volumen total de poros), así como actividad biológica (actividad del agua)	
18. (Akhilesh, Jahar, & Rashmi Rekha, 2022)	India	Experimentation and Performance Analysis of Solar Assisted Heat Pump Dryer for Intermittent Drying of Food Chips	Rodajas de rábano Energía solar para el secado intermitente  Diferentes relaciones de intermitencia ON/OFF: de 1, 0,66, 0,33 y 0,2 para el secado de rábanos	Se investiga que método de secado es más efectivo si el continuo o el intermitente, para una mayor eficiencia energética y rendimiento económico	Encontrar método de secado para ahorrar energía y hacer mas eficiente el secado intermitente

## 4.4 Investigaciones en Latinoamérica

**Tabla 4- 3:** Investigaciones relevantes sobre secado y compuestos fenólicos en el cacao en Latinoamérica, desde 2001 hasta 2022

Autor	País	Título	Matriz y Tipo de secado	Metodología	Propósito
1. (De Brito et al., 2001)	Brasil	Structural and chemical changes in cocoa ( <i>Theobroma cacao</i> L)	Granos de cacao forastero fermentados, secos y tostados	Determinación de azúcares, aminoácidos, péptidos en dos momentos de fermentación (0h y 72h), secado y tostado	Evaluar algunos cambios estructurales y químicos en el cacao durante la fermentación, el secado y

		during fermentation, drying and roasting	Secado natural 72 h		el tostado con énfasis en precursores del flavor
2. (García-Alamilla et al., 2007)	México	Moisture, acidity and temperature evolution during cacao drying	Granos de cacao fermentados y secos  Secado artificial con aire caliente	El modelo se resolvió mediante el método de líneas usando un esquema longitudinal con diferencias finitas centrales para derivadas espaciales como lo sugieren Ruiz-Lopez et al. (2004).	Construir un modelo general que tenga en cuenta el contenido de agua, la acidez y la transferencia de calor durante el secado del cacao y validarlo experimentalmente.
3. (Efraim et al., 2010)	Brasil	Influência da fermentação e secagem de amêndoas de cacau no teor de compostos fenólicos e na aceitação sensorial	Granos de cacao fermentados y secos, licor de cacao  Secado solar y secado artificial a 35°C	Contenido total de compuestos fenólicos, flavan-3-ols y Procianidinas.  Contenido de polifenoles totales, realizados según el método espectrofotométrico UV/Vis a 765nm.  Compuestos como flavan-3-ols (monómeros) y procianidinas (dímeros a pentámeros), se cuantificaron en un espectrómetro de masas Q-Trap con una interfaz de ionización por electrospray	Evaluar la influencia del tiempo de fermentación (durante 3 y 7 días) y el tipo de secado (artificial y natural) en la pérdida de compuestos fenólicos totales y flavonoides (de monómeros a pentámeros), así como en las características físico-químicas y efectos sensoriales de los productos obtenidos
4. (Albertini et al., 2015)	Ecuador	Effect of Fermentation and Drying on Cocoa Polyphenols	Granos de cacao  Secado solar (5días)	catequina, epicatequina, galato de catequina, galato de epicatequina, epigalocatequina, galato de epigalocatequina, galocatequina, galato de galocatequina  Contenido de compuestos fenólicos totales (TPC) se determinó por el método espectrofotométrico a 765nm.  La capacidad antioxidante se determinó por FRAP y ABTS	Identificar el impacto de la fermentación y el secado en el contenido fenólico total (TPC), catequinas y epicatequinas y su capacidad antioxidante total (TAC).

				Catequinas y epicatequinas se determinaron por HPLC/ESI-MS, detector de diodos (DAD)	
5. (Herman et al., 2018a)	Brasil	Convective drying of fermented Amazonian cocoa beans ( <i>Theobroma cacao</i> var. Forasteiro). Experiments and mathematical modeling	Granos de cacao amazónicos fermentados  Secado convectivo	Se utiliza un enfoque combinado, que incluye el análisis de las características físicas del grano, la determinación de las isotermas de sorción del grano <b>frijoles</b> , la realización de experimentos de secado en un secador convectivo (para diferentes condiciones de operación) y el desarrollo de un modelo matemático, basado en los diferentes fenómenos de transporte (calor y masa) involucrados dentro y fuera de los granos durante su secado.  Se analizó la influencia de las condiciones de operación de secado (temperatura y velocidad del aire) en el contenido de polifenoles de los granos de cacao amazónicos mediante el método de Folin Ciocalteau (Singleton and Rossi, 1965). Además se cuantificaron Proantocianinas mediante la hidrólisis acida con butanol a 90°C.	Contribuir a la caracterización y la modelización matemática del secado por convección de los granos de cacao amazónicos fermentados ( <i>Theobroma cacao</i> var. Forastero)
6. (Deus et al., 2018)	Brasil	Influence of drying methods on cocoa ( <i>Theobroma cacao</i> L.): Antioxidant activity and presence of ochratoxin A	Granos de cacao forastero seco  Tipos de secado:  • Secadora con plataforma de acero inoxidable y techo de plástico con protección UV (DP)  • Secador artificial con plataforma de madera y	La identificación de compuestos fenólicos (catequina y epicatequina) y metilxantinas (teobromina y cafeína) se realizó por cromatografía líquida de alto rendimiento con detector ultravioleta (HPLC-UV) a 280nm  La ocratoxina se determinó por cromatografía líquida de ultra rendimiento con detector de fluorescencia (UPLC-FLR) a 335nm	Evaluar la actividad antioxidante, los compuestos fenólicos, el contenido de metilxantina, y la presencia de ocratoxina A en el cacao seco utilizando diferentes métodos.

			<p>fuelle de calor, a través de circulación de aire forzado y calentado a 60 ° C (AD)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Secadora tradicional en barcaza con plataforma de madera y secado por luz solar directa (TD)</li> <li>• Secadora mixta con plataforma de acero inoxidable y techo de plástico móvil con protección UV para cobertura de secado y exposición a la luz solar (MD)</li> </ul>	<p>El sistema β-caroteno - ácido linoleico se analizó mediante el método espectrofotométrico a 470nm (absorbancia)</p> <p>La actividad antioxidante se determinó con DPPH, FRAP y ORAC</p>	
--	--	--	---	--	--

**Tabla 4- 4:** Investigaciones relevantes sobre secado transitorio en matrices alimentarias en Latinoamérica, desde 2014 hasta 2022.

<b>Autor</b>	<b>País</b>	<b>Título</b>	<b>Matriz y Tipo de secado</b>	<b>Metodología</b>	<b>Propósito</b>
1. (Vega-Valencia, Cruz Y Victoria, Vizcarra Mendoza, & Sosa, 2014)	México	Intermittent drying of nopal ( <i>Opuntia Ficus Indica</i> ) in a fluidized bed pilot dryer adapted with revolving chambers	<p>nopal (<i>O. ficus indica</i>)</p> <p>Se evaluaron tres condiciones a escala de laboratorio a 60°C, 70°C, 80°C con intermitencia de ¼, 1/3 y ½ respectivamente para un tiempo efectivo de secado de 60min.</p> <p>Para el secado a escala piloto, la intermitencia seleccionada fue de 1/3 a 70°C por un tiempo efectivo de 60min</p>	<p>Se determinó las condiciones de intermitencia a escala de laboratorio y piloto. Se desarrolla el diseño del secador de lecho fluidizado y las curvas de secado y el modelamiento matemático.</p> <p>Se evaluó la calidad química en termino de actividad enzimática (invertasa) y el porcentaje de humedad que fue absorbido por las muestras deshidratadas</p>	<p>Evaluar el rendimiento de un novedoso secador de lecho fluidizado, adaptado con una disposición de cámaras giratorias especialmente diseñadas para aumentar la eficiencia del secado transitorio a escala de planta piloto.</p>

2.(Franco, de Lima, Farias, & da Silva, 2019)	Brasil	Modeling and experimentation of continuous and intermittent drying of rough rice grains	Arroz ( <i>Oryza sativa</i> L.)  Secado transitorio a diferentes temperaturas del aire de secado (40, 50, 60 y 70 ° C) y los tiempos de temperado (30, 60, 120, 180 y 240 min).	El secado transitorio se simuló mediante un nuevo modelo de difusión de fick basado en una geometría esferoide prolada. Para validar el modelo, la solución se ajustó a los datos experimentales para las temperaturas del aire de secado de 40 y 70 ° C y períodos de templado que varían de 0 a 180 min.  El coeficiente de difusión de masa efectivo se obtuvo mediante la optimización en cada período de secado estacionario, considerando una geometría esferoide prolada.	Estudiar el secado estacionario y transitorio (con un período de templado) de una nueva variedad de granos de arroz en bruto (variedad BRSMG-CONAI) a diferentes condiciones de operación.
3. (Maldaner et al., 2021)	Brasil	Effects of intermittent drying on physicochemical and morphological quality of rice and endosperm of milled brown rice	Arroz blanco e integral  tiempo de intermitencia y la temperatura del secado intermitente para minimizar los efectos del proceso sobre la calidad del grano	El secado intermitente de granos de arroz se evaluó con diferentes tiempos de intermitencia y se determinó su efecto sobre las propiedades fisicoquímicas y morfológicas de los granos de arroz	evaluar los efectos acumulativos del secado intermitente en función del número de ciclos y tiempo de exposición de los granos a altas temperaturas en el secador y sus correlaciones con la física

## 4.5 Investigaciones a nivel nacional

**Tabla 4- 5:** Investigaciones relevantes sobre secado y compuestos fenólicos en el cacao a nivel nacional, desde 2016 hasta 2022

Autor	Dpto.	Título	Matriz y Tipo de secado	Metodología	Propósito
1. (Jader Alean et al., 2016)	Antioquia	Degradation of polyphenols during the cocoa drying process	Granos de cacao CCN51  Secado artificial usando un secador de túnel (temperaturas 40-60°C)	Los compuestos fenólicos totales (Singleton and Rossi, 1965).	Modelar la evolución de la temperatura y la concentración de las dos especies (agua y polifenoles) durante el secado, considerando efectos convectivo, difusivos y cinéticos.  Evaluar el efecto de la temperatura, la humedad y los tiempos de secado en la concentración de polifenoles.
2. (Barrientos, Oquendo, Garzón, & Álvarez, 2019)	Antioquia	Effect of the solar drying process on the sensory and chemical quality of cocoa ( <i>Theobroma cacao L.</i> ) cultivated in Antioquia, Colombia	Granos fermentados y secos de cacao, mezcla de clones: CCN-51, ICS-1, FEC-2, FLE-2 y FSV41.	El contenido de compuestos fenólicos se determinó por el método espectrofotométrico a 760nm  Las antocianinas totales se determinaron mediante la metodología propuesta por (Gourieva & Tserrevitinov, 1979; Hinneh et al., 2018).  Se realizaron pruebas como: análisis proximal, sensorial, acidez y pH.  Se determinaron azúcares como sacarosa, glucosa, fructosa y manitol.	Evaluar el efecto del proceso de secado solar utilizando un secador solar de techo de plástico sobre la calidad sensorial y química de una mezcla de cacao hecha de cinco materiales (CCN51, ICS1, FSV41, FEC-2, FLE-2), cultivados en una región de Antioquia (Colombia).

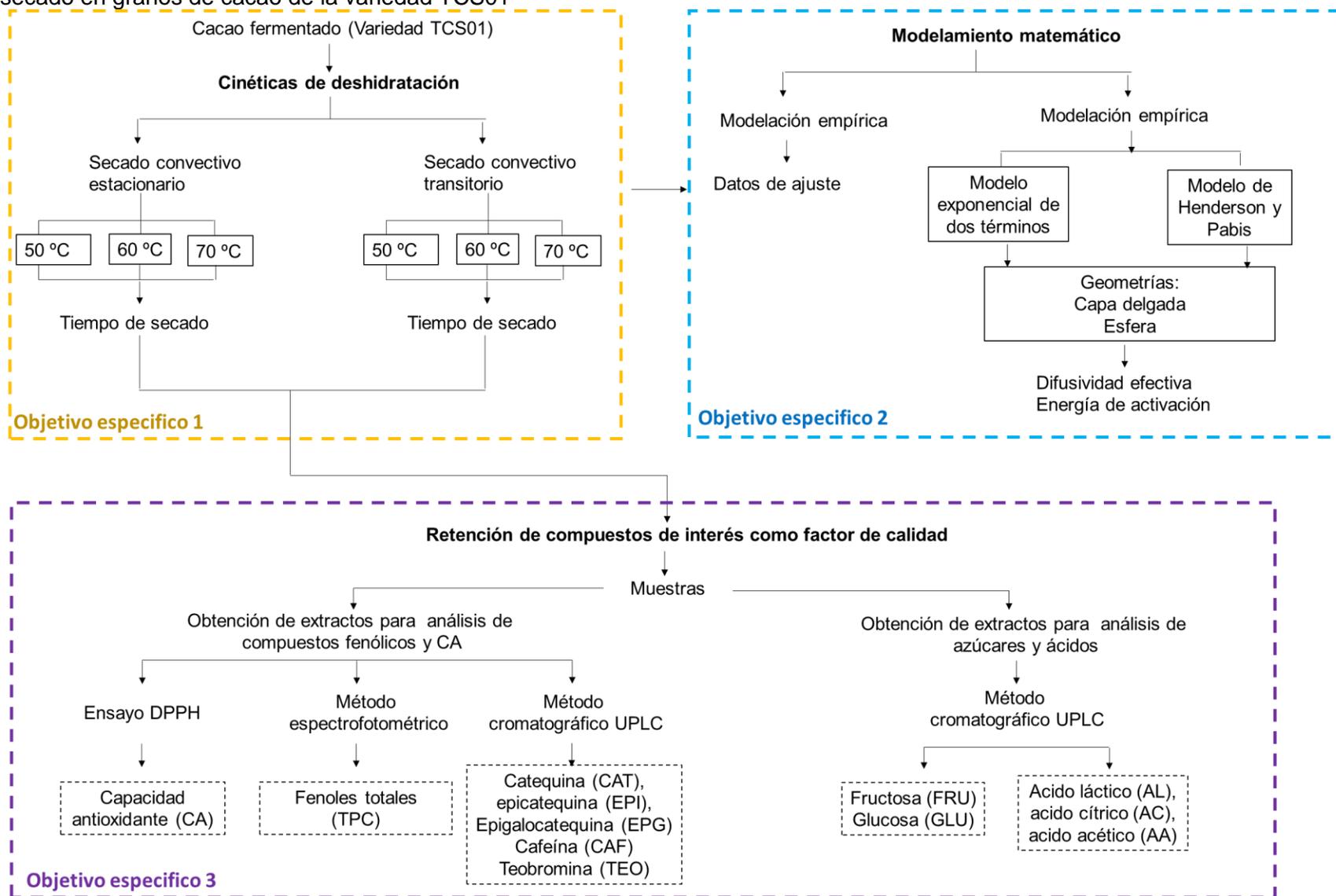
**Tabla 4- 6:** Investigaciones relevantes sobre secado transitorio en matrices alimentarias a nivel nacional, desde 2009 hasta 2022

Autor	Dpto.	Título	Matriz y Tipo de secado	Metodología	Propósito
1. (Váquiro et al., 2009)	Tolima	Enthalpy-driven optimization of intermittent drying of <i>Mangifera indica</i> L.	Mango ( <i>Mangifera indica</i> L. cv. Tommy Atkins)  Secado estacionario y transitorio con 1 y 2 ciclos, ambos tipos de secado a temperaturas de 45°C, 50°C, 55°C, 60°C y 65°C.	El proceso de secado estacionario y transitorio se evaluó con un modelo de difusión. Los parámetros del modelo se identificaron por ajuste de datos experimentales (contenido promedio de humedad y temperatura en el centro) a cinco temperaturas de calentamiento para ambos tipos de secado.	Analizar y optimizar la aplicación de la tecnología de secado transitorio en mango ( <i>Mangifera indica</i> L. cv. Tommy Atkins) para diferentes temperaturas y ciclos de secado.
2. (Jader Alean et al., 2020)	Antioquia	Proposal of a method to evaluate the in-situ oxidation of polyphenolic during the cocoa drying	Granos de cacao fermentados de clon CCN51, (Colección Castro Naranjal), del departamento del Cesar (norte de Colombia)  Secado convectivo transitorio, mediante el uso de microondas modo ON/OFF	El contenido de fenoles totales se analizó con espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y cromatografía líquida de rendimiento (HPLC)  Cuantificación colorimétrica de polifenoles in Situ	proponer un método para evaluar la oxidación in-situ de polifenoles durante el secado de granos de cacao mediante método innovador de tinción celular

## **5. Materiales y métodos**

En la Figura 5-1 se presenta el esquema general de la metodología a desarrollar en esta investigación.

**Figura 5- 1:** Diagrama general sobre la metodología para alcanzar el objetivo de investigación sobre efecto de las condiciones de secado en granos de cacao de la variedad TCS01



## 5.1. Lugar de ejecución

El desarrollo de la investigación se llevó a cabo en el laboratorio de poscosecha y química analítica del Centro de Investigación Tibaitata (Mosquera, Bogotá) de la Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria (AGROSAVIA) y en las instalaciones de la Universidad Nacional de Colombia sede Palmira.

## 5.2. Material de estudio

Se trabajó con granos de cacao TCS01 fermentados homogéneamente (eliminar frase repetida). La masa de granos de cacao fermentadas tenía un pH promedio de  $4.56 \pm 0.01$  y un rendimiento de 65.8% masa de cacao fermentado/ masa de cacao en fresco.

## Metodología para objetivo específico 1

A continuación se presenta la metodología que se utilizó para evaluar el efecto combinado de la temperatura (50°C, 60°C y 70°C) y el tipo de secado (estacionario y transitorio) con una velocidad de aire de secado constante de 1m/s, sobre la tasa de deshidratación de los granos de cacao TCS01, mediante el diseño de 24 experimentos presentados en la Tabla 5-1.

## 5.3. Tasa de deshidratación y tiempo de secado para los granos de cacao

En la primera etapa, se desarrollaron 12 experimentos para determinar las cinéticas de deshidratación durante el secado de los granos de cacao, se calculó los tiempos de secado tanto para estacionario como transitorio. Además, se calculó las tasas de remoción de agua, es decir, la relación entre la humedad o el agua pérdida de los granos de cacao sobre el tiempo total de proceso. La relación de remoción de humedad (TRH) se calculó con la Ecuación (5-1) y la tasa de remoción de masa de agua retirada (TRM) mediante la Ecuación (5-2).

$$TRX = \frac{X_i - X_d}{t} \quad (5-1)$$

Donde los términos  $X_i$  y  $X_d$  se refieren a la humedad inicial y a la humedad final, respectivamente.  $t$  es el tiempo total de proceso para secado convectivo estacionario y para el secado transitorio, se usó el tiempo efectivo de secado (tiempo total de secado - tiempo de reposo).

$$TRM = \frac{m_i - m_d}{t} \quad (5-2)$$

Donde los términos  $m_i$  y  $m_d$  se refieren a la masa inicial y a la masa final, respectivamente.  $t$  es el tiempo total de proceso para secado convectivo estacionario y para el secado transitorio, se usó el tiempo efectivo de secado (tiempo total de secado - tiempo de reposo).

Teniendo en cuenta los tiempos totales promedios de secado de la primera etapa, se decidió tomar el tiempo mayor de secado y se estableció cortes del 33 y 66% del tiempo para hacer el muestreo para la etapa siguiente que fue la fase de retención de los metabolitos de interés. Esta etapa es importante, y se catalogó como la base de la investigación porque se determinan los tiempos de secado, los tiempos de muestreo para el análisis de retención de metabolitos de interés y los datos experimentales para el objetivo de modelamiento.

**Tabla 5- 1:** Diseño de experimentos para determinar las tasas de remoción de agua, tiempo de secado de deshidratación y retención de metabolitos de interés en los granos de cacao TCS01.

Cinética de secado		Cinética de degradación	
tto	réplica	tto	réplica
CSE50	1	DSE50	1
CSE50	2	DSE50	2
CSE60	1	DSE60	1
CSE60	2	DSE60	2
CSE70	1	DSE70	1
CSE70	2	DSE70	2
CST50	1	DST50	1
CST50	2	DST50	2
CST60	1	DST60	1
CST60	2	DST60	2
CST70	1	DST70	1
CST70	2	DST70	2
total	12	total	12

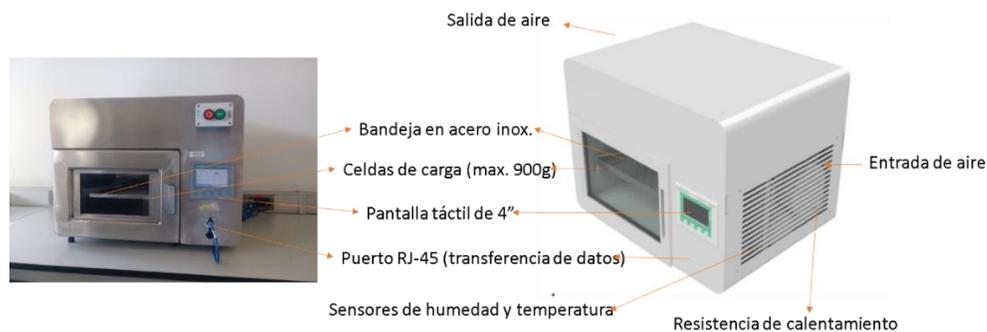
\*CSE: Cinética de secado estacionario y CST: Cinética de secado transitorio. DSE: Cinética de degradación de secado estacionario y DST: Cinética de degradación de secado transitorio.

### 5.3.1. Secado de granos de cacao

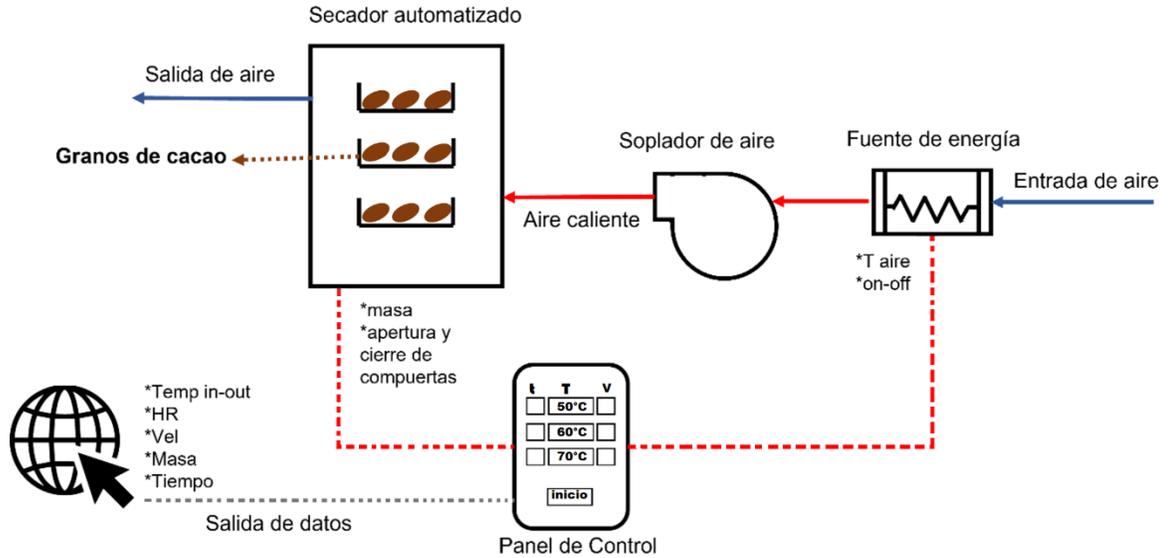
#### ▪ Cinéticas de deshidratación para secado convectivo estacionario y transitorio

Tanto el secado convectivo estacionario como el transitorio se realizaron en un secador convectivo a escala de laboratorio, de funcionamiento automatizado para el control de las variables del proceso como la temperatura y la velocidad del aire. Se usó un horno secador de acero inoxidable 304 calibre 16, con una única bandeja soportada por cuatro celdas de carga con capacidad máxima de 900 g cada una (incluido el peso de la bandeja), un panel táctil de 4" a color con resolución de 480\*272 pixeles y unas compuertas ubicadas a los laterales para aislar el sistema durante el proceso de toma de datos. Dicho sistema de recolección de datos se conectó al programa SIEMENS SIMATIC HMI vía internet en donde se registraron los datos de peso cada 5 min. El horno de secado tiene una resistencia de 1500W a 220 VAC, con una corriente aproximada de 7 amperios y un motor de paso de 3N-m de torque con controlador (Figura 5-2). El diagrama de equipos con los flujos de entrada y de salida, se presentan en la Figura 5-3.

**Figura 5- 2:** Partes del horno automatizado de secado. Fotografía horno laboratorio de química analítica (Agrosavia) en relación al esquema general de sus componentes



**Figura 5- 3:** Diagrama de equipo del horno de secado convectivo usado para secar cacao de la variedad TCS01.



Los valores de temperatura seleccionados para el diseño de experimentos (50, 60 y 70°C), se basaron en las investigaciones desarrolladas por Alean et al., 2016; Daud et al., 2007; Herman et al., 2018b; Hii, Law, Cloke, & Suzannah, 2009b, quienes evaluaron la variación de temperatura entre 40°C y 80°C y su efecto en compuestos fenólicos en el cacao seco. Las condiciones de secado estacionario y transitorio se presentan en la Tabla 5-2.

**Tabla 5- 2:** Condiciones de operación del equipo para el secado convectivo estacionario y transitorio.

Velocidad del aire de secado	1m/s
Humedad relativa promedio del entorno	64.57±3.22%
Temperatura promedio del entorno	18.65±0.96 °C
Temperatura del aire de secado	50°C, 60°C y 70°C
Reposos*	1 reposo de 2 h
Réplicas	2 por cada tratamiento

\*solo aplica para secado transitorio

Una vez realizados ensayos preliminares para secado convectivo estacionario (SCE) a cada temperatura se definió un periodo de reposo de 2 h a la mitad del proceso de secado, como ciclo de intermitencia, similar a lo reportado por Faborode *et al.* (1995), quienes según la revisión de la literatura realizada hasta la actualidad, son los únicos que han evaluado el método de secado transitorio en granos de cacao. En el horno secador automatizado se programan los ciclos de intermitencia para cada tratamiento y se recolectan los mismos datos que el secado estacionario. El secador permitió variar la velocidad deseada, sin embargo, se manejó una velocidad constante de 1m/s, este valor se seleccionó como velocidad promedio de estudios realizados por (Daud et al., 1996; Faborode et al., 1995; Hii, Law, Cloke, et al., 2009).

- **Contenido de humedad en granos de cacao secos**

El contenido final de humedad ( $X_f$ ) de los granos de cacao se determinó con referencia al peso seco de los granos usando la ecuación (5-3) (Hii, Law, Cloke, et al., 2009).

$$X_f = \frac{w_i - w_d}{w_d} * 100 \quad (5-3)$$

Donde los términos  $w_i$  y  $w_d$  se refieren al peso inicial y al peso seco, respectivamente.

El contenido de humedad durante el proceso de secado de granos de cacao se determinó mediante el uso de un sistema integrado de sensores de masa en el equipo, que reporta en la web cada 5 min los resultados de masa del lote de cacao dispuestos en la bandeja del equipo durante el tiempo de secado. Los contenidos de humedad de equilibrio ( $M_e$ ) se determinaron por secado hasta que no se observaron cambios adicionales en la masa de los granos en cada tratamiento. Lo anterior, se determinó tanto para el secado estacionario como para el secado transitorio.

## Metodología para objetivo específico 2

Para lograr el objetivo de modelamiento se evaluaron tres modelos matemáticos, un modelo teórico y dos modelos empíricos denominados exponencial de dos términos y el modelo de Henderson y Pabis, aplicados a dos geometrías: 1. Se asumió una sección transversal (lámina) del grano de cacao y 2. Se tomó el grano como una esfera por aproximación a su forma.

### 5.4. Modelamiento cinético para secado convectivo de granos de cacao

#### 5.4.1. Modelación empírica

Para la modelación empírica se usó el modelo exponencial de dos términos (ver Ecuación (5-4)) y el modelo de Henderson y Pabis (ver Ecuación (5-5)) propuesto por Rodríguez et al. (2014) para analizar el comportamiento de la humedad en el tiempo de secado, tanto para el secado estacionario como el transitorio.

$$\frac{dX}{dt} = a * e^{b*t} + c e^{d*t} \quad (5-4)$$

$$\frac{dX}{dt} = a * e^{(-b*t)} \quad (5-5)$$

A partir de la aplicación de las ecuaciones (5-4) y (5-5) se modelaron los datos en Matlab (versión R2017b, 2017) y se encontraron los datos de ajuste:  $R^2$ , SSE y RSME para todos los tratamientos.

La suma de cuadrados debidos al error (SSE) se determinó con la ecuación (5-6).

$$SSE = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (5-6)$$

Un valor más cercano a 0 indica que el modelo tiene un componente de error aleatorio menor y que el ajuste será más útil para predecir.

R-cuadrado se definió como la relación entre la suma de cuadrados de la regresión (SSR) y la suma total de cuadrados (SST). Como se muestra a continuación en las ecuaciones (5-7) y (5-8).

$$SSR = \sum_{i=1}^n w_i (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (5-7)$$

$$SST = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - \bar{y})^2 \quad (5-8)$$

Entonces  $R^2$  se define en la ecuación (5-9).

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (5-9)$$

R-cuadrado con valores entre 0 y 1. Valores más cercanos a 1 indica que el modelo explica una mayor proporción de varianza respecto a la media.

### Grados de libertad

Los grados de libertad residuales se definieron como el número de valores de respuesta  $n$  menos el número de coeficientes ajustados  $m$  estimados a partir de los valores de respuesta. Se determinó mediante la ecuación (5-10).

$$v = n - m \quad (5-10)$$

El valor de raíz del error cuadrático medio (RSME) es una estimación de la desviación estándar del componente aleatorio de los datos y se definió en la ecuación (5-11).

Entonces, RSME se definió como:

$$RSME = \sqrt{MSE} \quad (5-11)$$

Donde,

$$MSE = \frac{SSE}{v}$$

Un valor MSE más cercano a 0 indica un ajuste más útil para la predicción.

### 5.4.2. Modelación teórica

La modelación empírica permite ajustar las cinéticas de secado a modelos que ya han sido previamente ensayados y validados por otros autores. Sin embargo, para la presente investigación se aplicó un modelo teórico para analizar mejor el comportamiento sobre la transferencia de masa en el grano, para ello se aplicó el modelo planteado por Teh et al., (2016) para una geometría esférica.

### Difusividad efectiva ( $D_{eff}$ )

Se determinó utilizando la solución general de La ley de Fick para objetos esféricos (Teh et al., 2016), como se muestra en la ecuación (5-12).

$$MR = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[-\frac{n^2 \pi^2 D_{eff} t}{r^2}\right] \quad (5-12)$$

Donde MR es la relación de humedad, que se puede calcular a partir de la ecuación (5-13).

$$MR = \frac{M_i - M_e}{M_o - M_e} \quad (5-13)$$

Donde, los subíndices  $i$ ,  $e$  y  $o$  denotan en el momento  $t_i$ , equilibrio e inicial, respectivamente. Solo se usó el primer término de la ecuación (5-12) y después de la linealización aplicando un logaritmo natural en ambos lados, se puede trazar un gráfico de línea recta ( $\ln MR$  vs  $t$ ) usando la ecuación (5-14). La pendiente del gráfico se utilizó para obtener los valores de  $D_{eff}$  (Hii et al., 2009).

$$\ln MR = \ln\left(\frac{6}{\pi^2}\right) - \left(\frac{\pi^2 D_{eff} t}{r^2}\right) \quad (5-14)$$

La difusividad efectiva para lámina se determinó mediante la ecuación (5-15), establecida por (Borrero & Hernandez, 2006).

$$MR = \frac{M_i - M_e}{M_o - M_e} = e^{[-m * (P_{vs} - P_v)^n * t^q]} \quad (5-15)$$

Donde,  $P_{vs} - P_v$  es el deficit de presión de vapor de agua en  $\text{kg/m}^2$  y los parametros  $n, m, q$  fueron determinados por regresión lineal.

Una vez determinadas las curvas características de secado, el contenido de compuestos fenólicos para cada experimento tanto para secado estacionario como transitorio se determinó la cinética de degradación en función de la temperatura con la ecuación de Arrhenius y la difusividad efectiva calculada anteriormente, como lo reporta Teh et al., (2016).

La dependencia de la difusividad efectiva de la temperatura se puede describir con más detalle utilizando la ecuación de Arrhenius como se muestra en la ecuación (5-16):

$$D_{eff} = D_e \exp\left[\frac{E_a}{R(T+273.15)}\right] \quad (5-16)$$

Donde,  $D_e$  es constante de Arrhenius,  $E_a$  es energía de activación y R es constante de gas (8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>). Esta ecuación se puede linealizar aplicando un logaritmo natural en ambos lados de  $\ln D_{eff}$  versus  $1 / T$  producirá una línea recta. La energía de activación y la constante de Arrhenius se determinaron a partir de la pendiente y la intersección en y respectivamente.

La ecuación linealizada y con la cual se determinó la energía de activación se presenta en la ecuación (5-17).

$$\ln D_{eff} = \ln D_e - \left[ \frac{E_a}{R} \right] \left( \frac{1}{T+273.15} \right) \quad (5-17)$$

El proceso de secado transitorio evaluó el comportamiento del contenido de humedad y la temperatura en el tiempo de secado, incluido el tiempo de calentamiento y el tiempo de temperado con un modelo de difusión como lo propone (Váquiro et al., 2009).

## Metodología para objetivo específico 3

Para determinar las condiciones de temperatura (50°C, 60°C y 70°C) y tipo de secado (convectivo estacionario y transitorio) favorables para el secado de los granos de cacao de la variedad TCS01, sobre metabolitos de interés y su capacidad antioxidante en granos de cacao se planteó el diseño experimental propuesto en la Tabla 5-3. El contenido de fenoles totales, contenido de epicatequina, catequina y epigallocatequina, la capacidad antioxidante potencial, el contenido de azúcares y el contenido de ácido acético, láctico y cítrico, se evaluaron bajo un diseño factorial 3\*2, tres temperaturas y dos tipos de secado con dos réplicas para cada tratamiento para un total de 6 experimentos.

**Tabla 5- 3:** Diseño experimental bifactorial para evaluar el efecto del tipo y temperatura de secado sobre metabolitos de interés en los granos de cacao TCS01.

Variables independientes	
Factores	Niveles
Tipo de secado	Secado estacionario Secado transitorio
Temperatura	50°C 60°C 70°C
Variables dependientes	
✓	Contenido de fenoles totales
✓	Contenido de epicatequina, catequina y epigallocatequina
✓	Capacidad antioxidante
✓	Contenido de ácido acético, láctico y cítrico
✓	Contenido de glucosa y fructuosa

### 5.5. Retención de compuestos de interés como factor de calidad en granos de cacao

A continuación, se presentan las metodologías de análisis para evaluar la retención de compuestos de interés en los granos de cacao TCS01, como: el contenido de fenoles totales mediante espectrofotometría y específicos mediante cromatografía líquida de ultra rendimiento (UPLC), la capacidad antioxidante potencial mediante el ensayo DPPH, el contenido de azúcares y ácidos mediante cromatografía líquida de ultra rendimiento (UPLC)

#### 5.5.1. Extracción de compuestos fenólicos

Previo a la determinación de compuestos fenólicos totales y capacidad antioxidante se debe obtener los extractos para los análisis espectrofotométricos. En primera instancia, las muestras secas de granos de cacao TCS01 se descascarillaron manualmente y se trituraron con un molino

de cuchillas. A continuación, las muestras se sometieron al procedimiento descrito en la investigación de Mayorga-Gross, Quirós-Guerrero, Fourny, & Vaillant (2016) con algunas modificaciones. Se pesó una masa (m) de aproximadamente 0,5 g del material de cacao molido y se siguieron las etapas. Se desengrasó con 80 mL de hexano durante 1.5 h por Soxhlet. La extracción sobre el material de cacao desengrasado se realizó con 2.5 mL de una mezcla de acetona-agua-ácido fórmico (70: 29.9: 0.1), agitando durante 30 min a 250 rpm a temperatura ambiente. Luego se llevó a cabo sonicación en un baño ultrasónico (CPX2800H, Branson) con una frecuencia de 12 kHz y una temperatura de 35°C durante 5 min. Este procedimiento de extracción se repitió tres veces más. Los sobrenadantes colectados se centrifugaron a 5000 rpm durante 5 min y se concentraron con un flujo de nitrógeno hasta alcanzar un volumen menor a 2,0 mL. Finalmente, los extractos se llevaron a una masa constante de 3.5 g con agua Milly-Q y se filtraron con filtros de 0,22 µm (PVDF) antes del análisis.

### **5.5.2. Determinación capacidad antioxidante mediante ensayo DPPH**

La capacidad antioxidante se estimó de acuerdo con el método propuesto por Batista et al., (2016) con algunas modificaciones. Se pipetearon 60 µL de muestra diluida de extracto en una placa de 96 pozos. Se añadieron a cada pozo 140 µL de 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo (DPPH) a una concentración de 100ppm, se incubó la placa por 30 min. Posteriormente, se agitó por un min y se determinó la absorbancia a 515nm usando un espectrofotómetro UV (Thermo Fisher Scientific, Synergy HTX S1LF, USA). Los valores de capacidad antioxidante (DPHH) se calcularon mediante una curva de calibración con la siguiente ecuación:  $-0.0013x + 0.7355$  y un  $R^2: 0.777$  (Anexo1), obtenida con concentraciones crecientes de trolox (16-512 ppm), y los resultados se expresaron en micromoles equivalentes de trolox por g de cacao seco (µmolesET/g).

### **5.5.3. Método espectrofotométrico para estimación de compuestos fenólicos totales**

La cantidad de fenoles solubles totales se determinó de acuerdo con el método espectrofotométrico propuesto por Singleton et al., (1999). Se pipetearon 60 µL de muestra diluida de extracto en una placa de 96 pozos. Se añadieron a cada pozo 60 µL de reactivo Folin-Ciocalteu, diluido 1:5 con agua miliQ y 180 µL de solución de carbonato de sodio en una concentración de 0.17N, la placa se mantuvo durante 2 h a temperatura ambiente en la oscuridad. Posteriormente, se agitó por un min y se determinó el desarrollo del color a 740 nm usando un

espectrofotómetro UV (Thermo Fisher Scientific, Synergy HTX S1LF, USA). Los valores de fenoles totales se calcularon mediante curva de calibración con la siguiente ecuación:  $0.0136x - 0.011$  y un  $R^2$ : 0.9977 (ver anexo A2), obtenida con concentraciones crecientes de ácido gálico (4-128ppm), y los resultados se expresaron en mg de equivalentes de ácido gálico (GAE) por g de cacao seco.

#### **5.5.4. Método de análisis de compuestos fenólicos por cromatografía (UPLC)**

Se usó un sistema UPLC-ESI-QTOF-MS. La separación cromatográfica se realizó usando una columna CSH<sub>18</sub> 1.7  $\mu$ m, de 2.1\* 100 mm, acoplada a una pre-columna Vanguard CSH<sub>18</sub> de 1.7  $\mu$ m en un equipo UPLC (Waters, ACQUITY UPLC M, USA) con un muestreador automático, una bomba cuaternaria, un desgasificador de vacío, un detector de arreglo de diodos y un compartimento de columna con control de temperatura. Se empleó un gradiente de elución empleando agua (solvente A) y acetonitrilo (solvente B), ambos se ajustaron con ácido fórmico al 0,1%. La elución inició a 0% de B y continuó de la siguiente manera: (tiempo en min; concentración de B en %): (7;10); (22; 95); (22.1; 0) y finalizó con una etapa de reequilibrio (26;0). La velocidad de flujo se ajustó a 0.4 mL/min con un tiempo total de análisis de 26 min. La temperatura de la columna fue de 30°C. Se inyectó volúmenes de muestra de 2  $\mu$ L y antes de la inyección se controló la temperatura de las muestras a 15°C. Los valores de fenoles específicos se calcularon mediante las curvas de calibración con las siguientes ecuaciones:  $5052.6x + 13397$  y un  $R^2$ : 0.9994 para catequina,  $4875.6x + 11219$  y un  $R^2$ : 0.9999 para epicatequina (ver anexo A3). Para epigallocatequina se usó la curva de calibración con ecuación  $1281.8x - 20519$  y un  $R^2$ : 0.9990 (ver anexo A4). Los valores de metilxantinas se evaluaron mediante las curvas de calibración presentadas en el anexo A5.

En la Tabla 5-4 se presentan las condiciones de análisis de compuestos fenólicos por UPLC.

**Tabla 5- 1:** Condiciones generales de operación del equipo de cromatografía líquida de ultra rendimiento (UPLC) para el análisis de compuestos fenólicos específicos (catequina, epicatequina y epigallocatequina) en granos de cacaoTCS01.

Variable	Condición
Columna	UPLC Aquity HSS T3 2.1 x 100 mm
Temperatura columna	30°C
Detector	PDA ó UV-VIS
Absorbancia	280 nm
Temperatura del detector	45°C
Fase móvil A	Ácido fórmico 0.1 % en Agua
Fase móvil B	Ácido fórmico 0.1 % en acetonitrilo
Flujo	0.4 mL/min. En gradiente, ver tabla 5-5
Volumen de inyección	2 µL
Tiempo de corrida	14 min

**Tabla 5- 2:** Gradiente de flujo de las fases móviles A y B, aplicado en la operación del equipo de cromatografía líquida de ultra rendimiento (UPLC) para análisis de compuestos fenólicos.

Tiempo (min)	%A	%B
0	95	5
10	65	35
10.10	20	80
11	20	80
11.10	95	5
13	95	5

### 5.5.5.Extracción de azúcares y ácidos orgánicos

Inicialmente, se obtuvieron los extractos para análisis de azúcares y ácidos mediante la siguiente metodología. Se tomó una muestra de cacao fermentado variedad TCS01 de 1 g, la cual se mezcló con 12 ml de agua MilliQ y se homogenizó en el vortex. Luego, se centrifugó la solución a 15000 rpm durante 20 min a 4°C, se lavó el precipitado con 4 ml de agua y se repitió el proceso dos veces. Posteriormente, se combinaron los sobrenadantes y se filtraron a través de una membrana de PVDF de 0,22 µm.

Nota: Las muestras para análisis de ácidos se acidificaron con una solución de ácido sulfúrico 5mM hasta alcanzar un pH aproximado entre 2-3. Se determinó pH con cinta indicadora.

### 5.5.6. Determinación de azúcares y ácidos por cromatografía (UPLC)

La determinación se llevó a cabo en un sistema de cromatografía líquida de alta resolución (UPLC). La muestra (10 µL) se inyectó en una columna Aminex HPX-87H (Biorad, Hercules, CA), de dimensiones 300 x7.8 mm. Se usó un eluyente de ácido sulfúrico 5 mM con una velocidad de flujo de 0.6 mL / min en modo isocrático. La temperatura de la columna se ajustó a 65 ° C y el detector a 45 ° C basándose en la metodología propuesta por Kongor et al., (2016). El tiempo de análisis es de 25 min. Las concentraciones de ácidos orgánicos se determinaron mediante comparación con curvas estándar construidas a partir de soluciones estándar de glucosa, fructuosa, ácido acético, cítrico y láctico. Las curvas se presentan en anexos A6 y A7. Los análisis de muestras individuales se realizaron por duplicado y se informaron los valores promedio. Las condiciones de análisis para azúcares y ácidos se presentan en la Tabla 5-6.

**Tabla 5- 3:** Condiciones generales de operación del equipo de cromatografía líquida de ultra rendimiento (UPLC) para el análisis de azúcares (glucosa y fructuosa) y ácidos orgánicos (ácido láctico, acético y cítrico) en granos de cacaoTCS01.

Variable	Condición
Columna	Aminex HPX87H 300 x7.8 mm
Temperatura columna	65°C
Detector	Índice de refracción
Temperatura del detector	45°C
Fase móvil	Ácido sulfúrico 5mM
Flujo	0.6 mL/min, isocrático
Volumen de inyección	10 µL
Tiempo de corrida	25 min

## 5.6. Análisis estadístico para metabolitos de interés

Todos los tratamientos experimentales se realizaron por duplicado y se analizaron usando un Análisis de Varianza (ANOVA). Además, se realizó una comparación de medias usando la prueba de rango múltiple de Duncan con un nivel de confianza del 95% ( $p < 0.05$ ). El software estadístico utilizado fue InfoStat para Windows (InfoStat, Versión libre 2018).

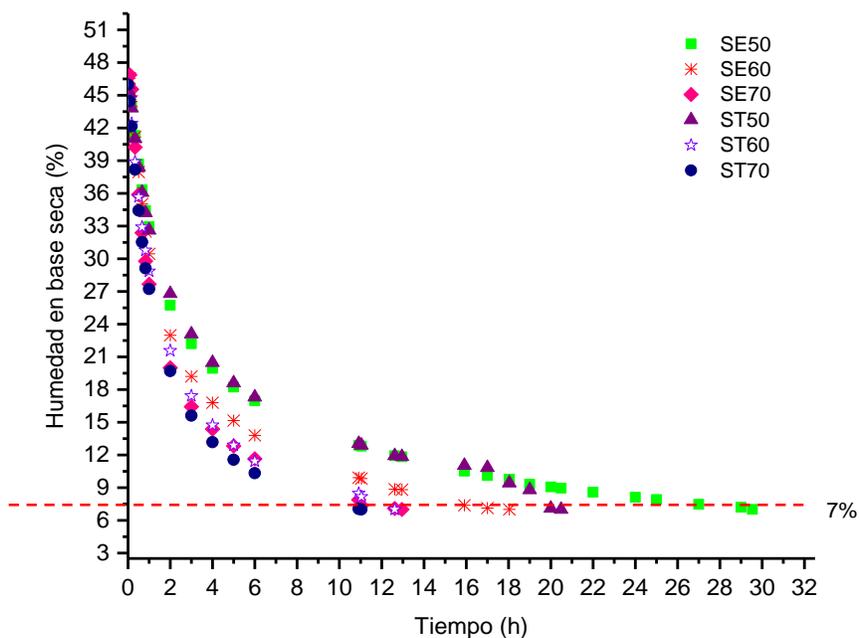
## **6. Resultados y análisis**

### **Resultados para objetivo específico 1**

#### **6.1. Tasa de deshidratación y tiempo de secado para los granos de cacao**

En la Figura 6-1 se presentan las cinéticas de deshidratación de los granos de cacao TCS01 durante el tiempo de secado para cada tipo de secado (estacionario y transitorio), bajo el efecto de las tres temperaturas (50°C, 60°C y 70°C). El contenido inicial de humedad en los granos de cacao fue de 48% (en base seca). Sin embargo, en todos los tratamientos de secado convectivo tanto estacionario como transitorio el contenido de humedad en los granos de cacao disminuye en el tiempo y tienden a volverse constante, alcanzando valores alrededor del 7% (Jader Alean et al., 2016). Lo anterior, nos permite afirmar que el proceso de secado fue exitoso porque se logró reducir el contenido de humedad en los granos y por tanto, la actividad de agua, permitiendo estabilizar el producto ante los ataques de microorganismos (Martin et al., 2009).

**Figura 6- 1:** Cinética de deshidratación en base seca para secado estacionario y transitorio de los granos de cacao TCS01 bajo efecto de las tres temperaturas de operación (50°C, 60°C y 70°C)



En la Tabla 6-1, se evidencia que, tanto para secado transitorio como para secado estacionario, cuando aumenta la temperatura del aire caliente sobre los granos de cacao, el tiempo disminuye y por tanto, aumenta la tasa de remoción de agua. El tratamiento con mejor tasa de remoción de agua fue el ST70 con un valor de  $3.73 \pm 0.34$  (%Xbs/h) y el tratamiento con menor tasa de retención fue SE50 con un valor de  $1.39 \pm 0.11$  (%Xbs/h). De acuerdo con lo anterior, se podría inferir que el secado convectivo transitorio es una operación con potencial de mejorar el rendimiento del secado, en comparación con el secado estacionario. Otros autores recientemente han reportado este comportamiento, Van Engeland, Spreutels, Legros, & Haut. (2022) evaluaron el efecto de las condiciones de operación y las propiedades del producto sobre el rendimiento del secado y encontraron que la variación de la relación de intermitencia, generalmente con ciclos pequeños de intermitencia se logra mejorar la cinética de secado y se puede obtener alta eficiencia energética en el mismo.

**Tabla 6- 1:** Tasa se remoción de agua y tiempo de proceso para el secado convectivo estacionario y transitorio de granos de cacao TCS01

Tratamiento	tiempo de secado promedio	Tasa de remoción de agua (TRH)	Tasa de remoción de agua (TRM)
	h	(%Xbs/h)	(g/h)
<b>ST50</b>	20.49±0.53	2.00±0.05	4.39±0.11
<b>ST60</b>	12.62±1.70	3.28±0.44	6.89±0.93
<b>ST70</b>	11.04±1.00	3.73±0.34	8.14±0.74
<b>SE50</b>	29.54±2.42	1.39±0.11	3.06±0.25
<b>SE60</b>	18.04±1.59	2.28±0.20	4.31±0.38
<b>SE70</b>	12.96±2.42	3.22±0.60	6.82±1.27

TRH: Tasa de remoción de agua (contenido de humedad) (dX/dt). TRM: Tasa de remoción de agua (masa)(dm/dt)

## Resultados para objetivo específico 2

### 6.2. Modelamiento cinético para secado convectivo de granos de cacao

El análisis de las cinéticas de secado planteado anteriormente nos permite corroborar el comportamiento del contenido de agua durante el secado y analizar los tiempos de éste. Sin embargo, es necesario revisar modelos matemáticos que nos permitan describir el proceso mediante modelos empíricos los cuales nos brindan una idea general sobre el proceso y nos permiten evaluar otros factores como la geometría, así como modelos teóricos que tienen mayor alcance en la comprensión de los fenómenos que ocurren al interior y exterior del grano.

#### 6.2.1. Modelación empírica

Teniendo en cuenta los resultados de la modelación empírica para secado de granos de cacao, y evaluando su comportamiento estadístico se evidencia que en ambos tipos de secado el modelo que mejor se ajusta es el exponencial de dos términos con un ajuste ( $R^2$ ) cercano a uno (0.99) y un error SSE inferior al 12% para secado estacionario y menor al 4.8% para secado transitorio (Tabla 6-2). Resultados similares se encontraron en la investigación realizada por Daud et al., (2007).

**Tabla 6- 2:** Parámetros estadísticos y de ajuste de los modelos empíricos exponencial de dos términos y Henderson y Pabis en la simulación de las cinéticas de secado estacionario y transitorio, asumiendo una geometría esférica para el grano de cacao TCS01

TTO	Modelo Exponencial de dos términos			Modelo de Henderson y Pabis		
	$R^2$	SSE (%)	RSME (%)	$R^2$	SSE (%)	RSME (%)
50E	0.999 <sup>a</sup>	2.372 <sup>a</sup>	0.363 <sup>a</sup>	0.896 <sup>a</sup>	4.42 <sup>a</sup>	4.701 <sup>a</sup>
60E	0.998 <sup>a</sup>	4.873 <sup>a</sup>	0.666 <sup>a</sup>	0.930 <sup>a</sup>	18.3 <sup>a</sup>	3.748 <sup>a</sup>
70E	0.995 <sup>a</sup>	12.340 <sup>a</sup>	1.111 <sup>a</sup>	0.928 <sup>a</sup>	18.07 <sup>a</sup>	3.881 <sup>a</sup>
50T	0.999 <sup>b</sup>	4.860 <sup>b</sup>	0.493 <sup>b</sup>	0.895 <sup>b</sup>	47.89 <sup>b</sup>	4.666 <sup>b</sup>
60T	0.999 <sup>b</sup>	1.402 <sup>b</sup>	0.374 <sup>b</sup>	0.945 <sup>b</sup>	12.32 <sup>b</sup>	3.204 <sup>b</sup>
70T	1.000 <sup>b</sup>	0.357 <sup>b</sup>	0.199 <sup>b</sup>	0.950 <sup>b</sup>	9.95 <sup>b</sup>	3.008 <sup>b</sup>

\*Letras similares no hay diferencias significativas

Adicionalmente, cuando se analizaron los datos de las cinéticas y datos simulados presentados en las Figuras 6-2 y 6-3 se observó que el modelo exponencial de dos términos para secado transitorio con la geometría de esfera presentó los mejores resultados gráficos de ajuste. Teniendo en cuenta esta geometría y el modelo se podrá simular la transferencia de masa de agua en los granos de cacao y predecir el comportamiento cinético de secado del producto. Además, en futuros estudios se podrían validar estos modelos con otras condiciones ya sean variedades, métodos de secado e incluso otras geometrías como la ovoide, dependiendo de las necesidades de los investigadores.

**Figura 6- 2:** Cinéticas experimentales y simuladas de deshidratación, mediante la modelación empírica para secado estacionario bajo las tres temperaturas (50°C, 60°C y 70°C), asumiendo una geometría esférica para los granos de cacao de la variedad TCS01

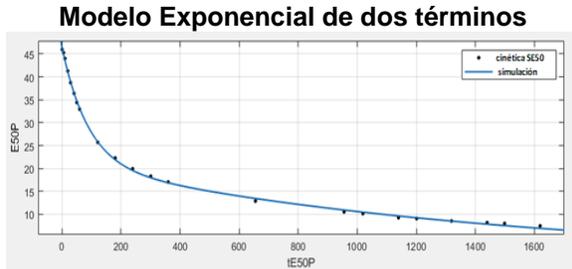


Figura A1. Modelación empírica. Modelo Exponencial de dos términos. SE50

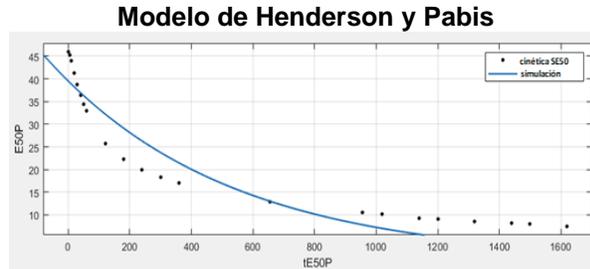


Figura A2. Modelación empírica. Modelo Henderson y Pabis. SE50

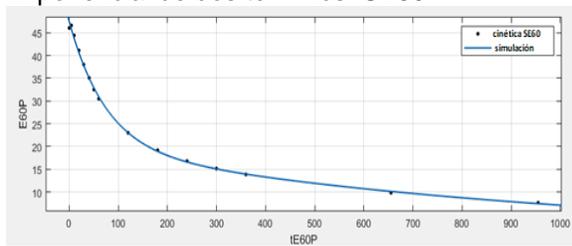


Figura A3. Modelación empírica. Modelo Exponencial de dos términos. SE60

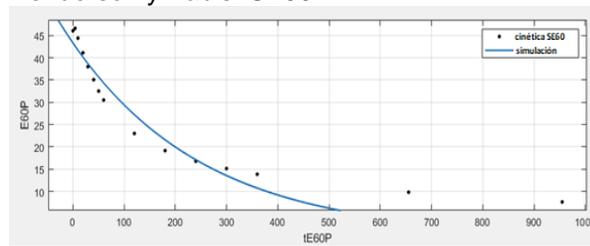


Figura A4. Modelación empírica. Modelo Henderson y Pabis. SE60

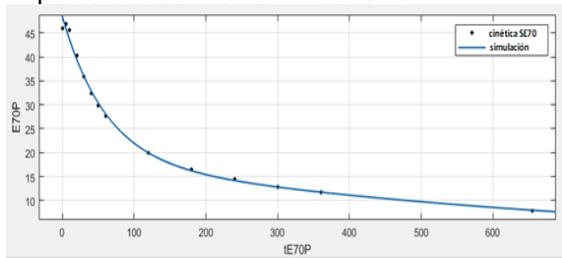


Figura A5. Modelación empírica. Modelo Exponencial de dos términos. SE70

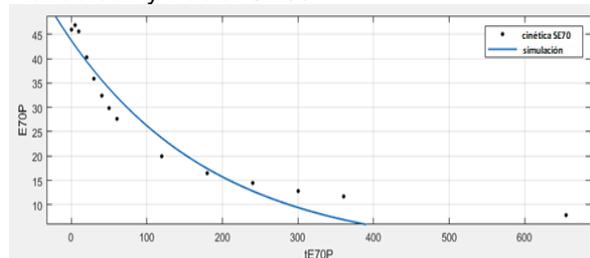


Figura A6. Modelación empírica. Modelo Henderson y Pabis. SE70

**Figura 6- 3:** Cinéticas experimentales y simuladas de deshidratación, mediante la modelación empírica para secado transitorio bajo las tres temperaturas (50°C, 60°C y 70°C), asumiendo una geometría esférica para los granos de cacao de la variedad TCS01

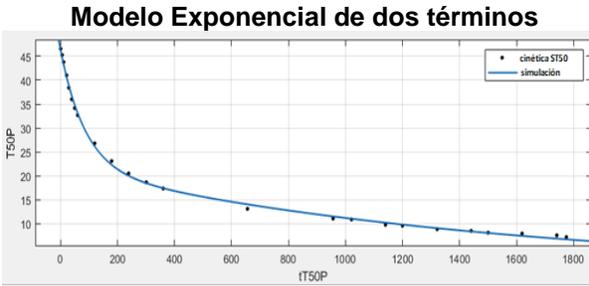


Figura A7. Modelación empírica. Modelo Exponencial de dos términos. SE50

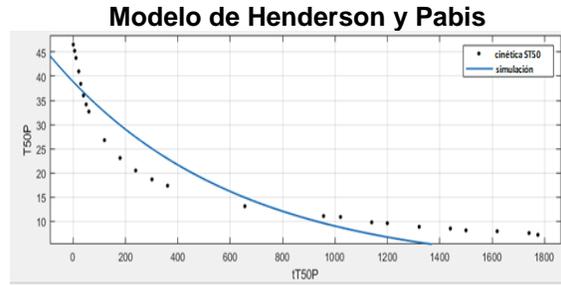


Figura A8. Modelación empírica. Modelo Henderson y Pabis. SE50

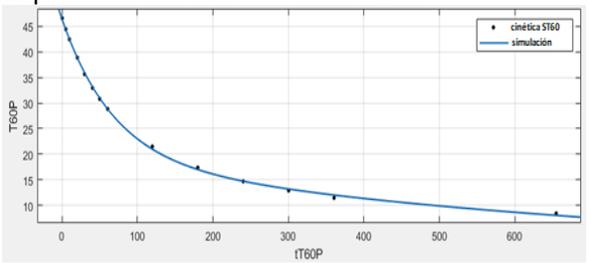


Figura A9. Modelación empírica. Modelo Exponencial de dos términos. SE60

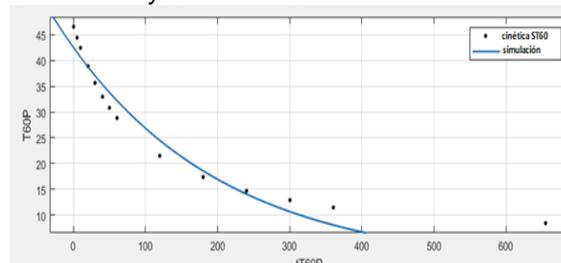


Figura A10. Modelación empírica. Modelo Henderson y Pabis. SE60

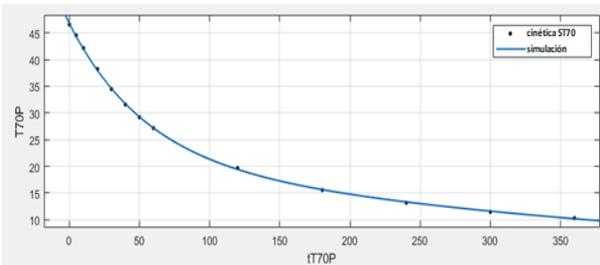


Figura A11. Modelación empírica. Modelo Exponencial de dos términos. SE70

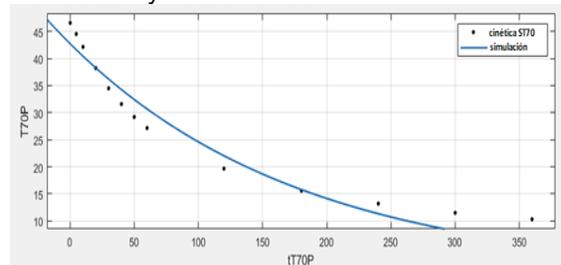


Figura A12. Modelación empírica. Modelo Henderson y Pabis. SE70

## 6.2.2. Modelación teórica

Para la modelación teórica para la geometría esférica, se usó la ecuación (5-10) y para la geometría de lámina se usó la ecuación (5-13). De acuerdo con la Tabla 6-3, se observó que en general existen diferencias significativas entre secado transitorio y estacionario tanto para la geometría de esfera como para lámina. Sin embargo, en todos los tratamientos el modelo teórico para una esfera se ajusta mejor que para una lámina, se infiere que esto ocurre por la similitud del grano a esta geometría. También, se obtuvo que independientemente de la geometría, la difusividad efectiva para secado estacionario

a 50°C es similar a la difusividad para secado transitorio a la misma temperatura. Sin embargo, para el secado transitorio a 60 y 70°C es mayor que en secado estacionario, lo cual podría relacionarse con una mayor eficiencia en cuanto a transferencia de masa de agua y compuestos de interés presentes en el grano. La difusividad efectiva estimada durante el secado se encontró dentro del orden de magnitud ( $10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s) informado en la mayoría de las publicaciones sobre secado (Teh et al., 2016). La determinación de la difusividad efectiva es importante, debido a que permite describir el proceso de transferencia de masa para materiales porosos como se describe en la Ley de Fick, la cual establece que a medida que aumenta la temperatura la difusividad del agua sobre la superficie del grano aumenta (Besnier, 2019).

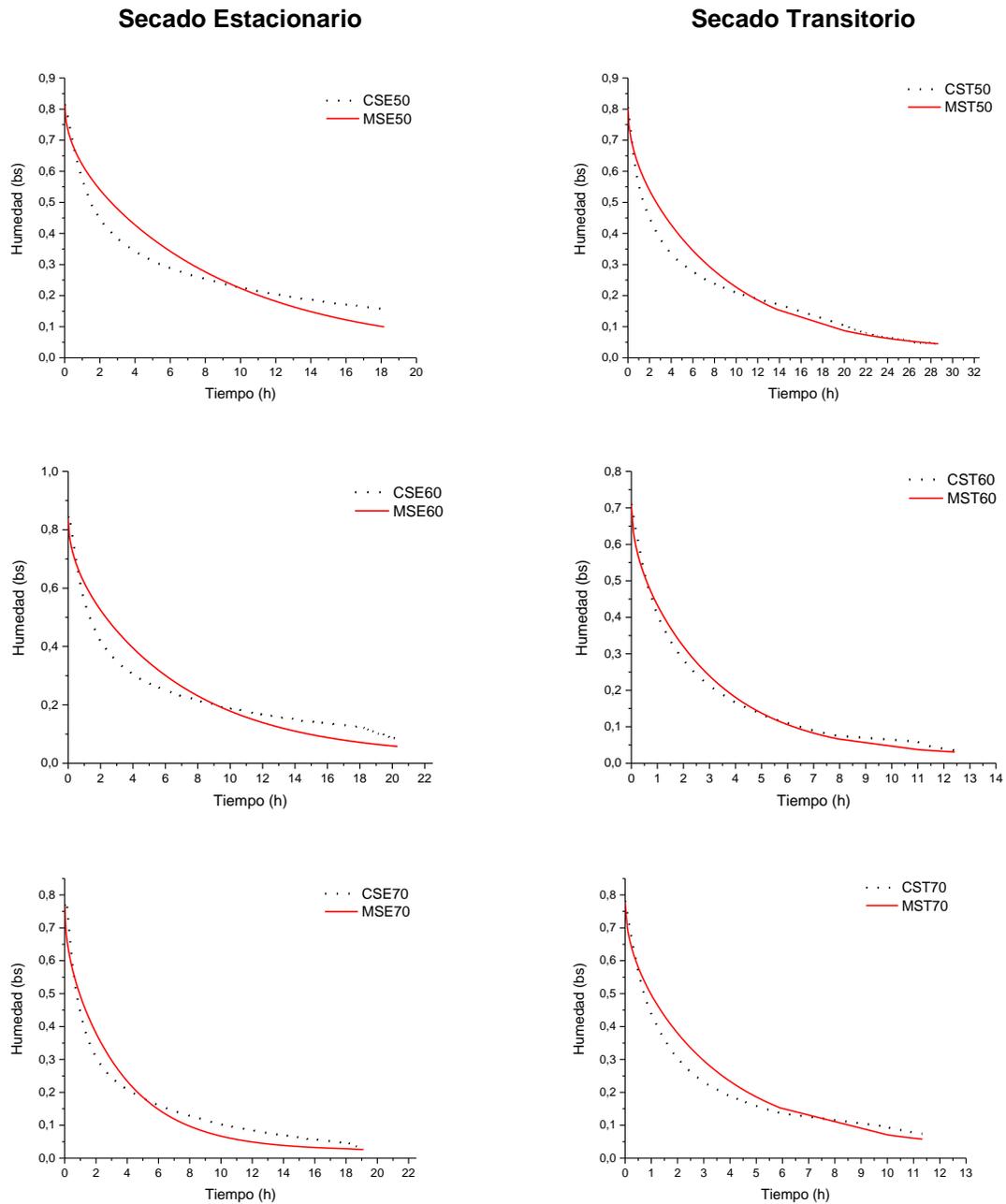
**Tabla 6- 3:** Difusividad efectiva de los granos de cacao TCS01 y datos estadísticos y de ajuste del modelo teórico aplicado tanto para secado estacionario como para secado transitorio bajo efecto de las tres temperaturas (50°C, 60°C y 70°C), teniendo en cuenta las dos geometrías de estudio (lámina y esfera).

Tipo de Secado	Geometría	Temperatura (°C)	Deff (x10 <sup>-10</sup> ) (m <sup>2</sup> /s)	Error	R <sup>2</sup>
<b>Secado estacionario</b>	Lámina	50	1.30	0.68	0.97
		60	1.63	0.91	0.97
		70	2.96	0.31	0.98
	Esfera	50	2.36	0.00	0.98
		60	2.93	0.37	0.98
		70	4.94	0.16	0.99
<b>Secado transitorio</b>	Lámina	50	1.26	0.87	0.98
		60	3.50	0.18	0.98
		70	3.21	0.53	0.96
	Esfera	50	2.30	0.39	0.98
		60	5.36	0.29	0.97
		70	5.88	0.12	0.98

\*Letras similares no hay diferencias significativas

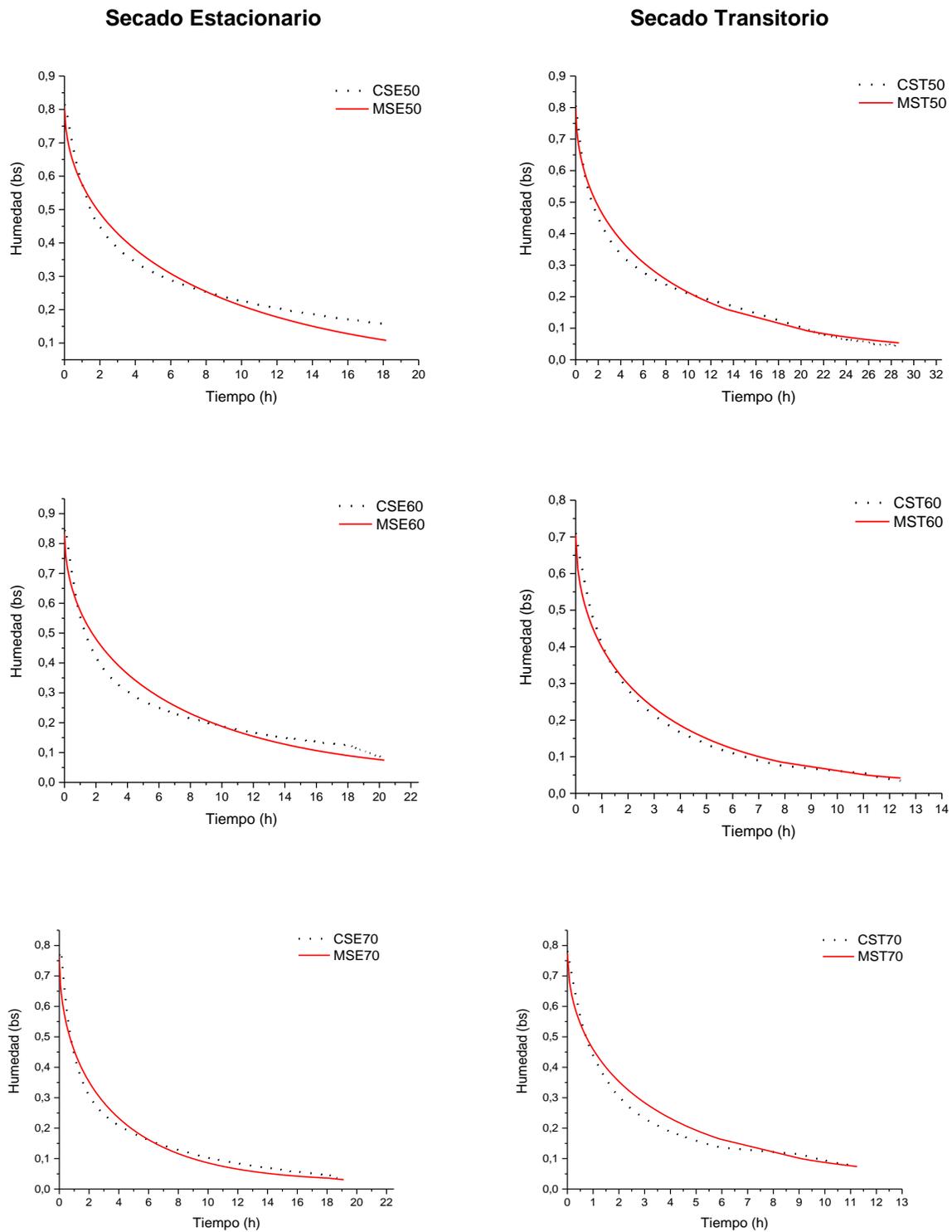
Las gráficas de los datos de las cinéticas y datos modelados se presentan en las Figuras 6-4 y 6-5 y con ello se corrobora que el modelo teórico se ajusta mejor para la geometría de esfera.

**Figura 6- 4:** Cinéticas experimentales y simuladas de deshidratación, mediante la modelación teórica para secado estacionario y transitorio bajo las tres temperaturas (50°C, 60°C y 70°C), asumiendo una geometría laminar para los granos de cacao de la variedad TCS01



\*C: Cinética, M: Modelación, SE: Secado estacionario, ST: Secado transitorio

**Figura 6- 5:** Cinéticas experimentales y simuladas de deshidratación, mediante la modelación teórica para secado estacionario y transitorio bajo las tres temperaturas (50°C, 60°C y 70°C), asumiendo una geometría esférica para los granos de cacao de la variedad TCS01



\*C: Cinética, M: Modelación, SE: Secado estacionario, ST: Secado transitorio

Por otro lado, se determinó la energía de activación con la ecuación (5-15), para secado estacionario ( $E_a = 33.95$  kJ/mol) y para secado transitorio ( $E_a = 46.61$  kJ/mol). Dicha ecuación se puede usar para predecir la variación en las difusividades efectivas dentro de la condición de operación de 50–70°C. La energía de activación determina la barrera de energía mínima, que se debe superar para que el proceso de difusión del agua en los granos durante el secado inicie, y con ello, la difusividad de todos los compuestos fenólicos y ácidos orgánicos evaluados en esta investigación. Los datos resultados de energía de activación son superiores a los reportados en literatura, para secado estacionario con un valor de 11.8 kJ/mol (Teh et al., 2016). Esto implica, que bajo las condiciones de secado planteadas en la investigación se requiere mayor energía para que agua en los granos de cacao empiece a difundirse hacia el exterior, en comparación con lo reportado en literatura.

## Resultados para objetivo específico 3

### 6.3. Retención de compuestos de interés como factor de calidad en granos de cacao

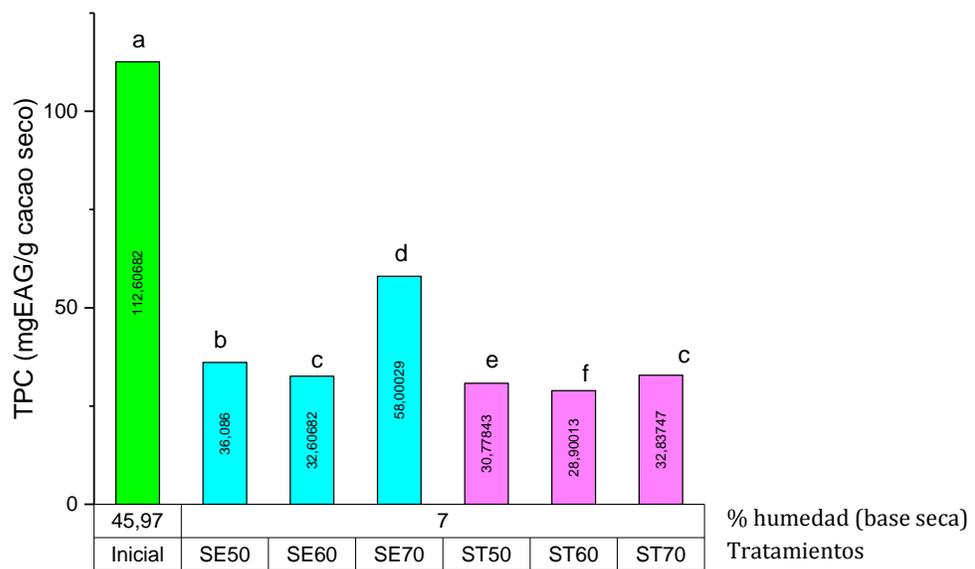
#### 6.3.1. Compuestos fenólicos totales (TPC)

En la Figura 6-6, se presentan los resultados de compuestos fenólicos totales promedio en cacao fermentado (muestra inicial de secado) y cacao seco para los diferentes tratamientos de secado (SE50, SE60, SE70, ST50, ST60 y ST70). Analizando los valores obtenidos (Tabla 6-4), se obtuvo un valor en cacao fermentado de 112.607 mgEAG/g de cacao, siendo superior al valor de 71.42 mgEAG/g cacao reportado por Efraim et al., (2010) para cacao fermentado durante 72h. Los resultados muestran valores entre 36.1 y 58 mgEAG/g cacao seco para secado estacionario y valores entre 28.9 y 30.8mgEAG/g cacao seco para secado transitorio. En todos los tratamientos se observa que los datos de TPC disminuyen en comparación con la muestra inicial. Otros autores también han reportado este comportamiento, Delgado-Ospina et al., (2020), evaluaron el contenido de fenoles totales para 18 muestras de cacao de diferentes regiones del sur occidente de Colombia, bajo condiciones naturales de secado (energía solar) con una temperatura promedio en el día de 29°C y en la noche de 19°C durante un promedio de 5 días, lo cual generó una disminución del contenido de fenoles en todas las muestras. Herman et al. (2018) por su parte, argumentaron que estos cambios en la concentración de compuestos fenolico puede ocurrir debido a los fenomenos internos y externos de transporte que ocurren durante el proceso de secado en los granos, como es la difusión de agua y componentes hidrofílicos. Fundamentos similares se presentaron en la investigación reportada por Teh et al. (2016).

Por otra parte, se encontró que el secado estacionario en general presenta valores de TPC superiores al secado transitorio. Lo anterior se debe a que los compuestos fenólicos durante la operación de secado pueden verse afectados especialmente por la temperatura, la velocidad de secado y el tiempo de secado (Alean et al., 2016). El tratamiento ST60 presenta el menor contenido de compuestos fenólicos en comparación con los demás tratamientos, con un valor de 28.90 mgEAG/g cacao seco, se infiere que cuando la temperatura aumenta el contenido de compuestos fenólicos disminuye lo que se puede atribuir a su naturaleza termolábil. Además, a altas temperaturas y largos tiempos de secado, la degradación también puede verse afectada

por la destrucción celular (Alean et al., 2016). Sin embargo, si analizamos por tipo de secado se evidencia que a 60°C el contenido de fenoles totales es inferior que a 70°C esto se podría explicar porque al aumentar la temperatura a niveles superiores a 65°C, se reduce la actividad enzimática de las enzimas polifenol oxidasas y ayuda a retener un mayor contenido de compuestos fenólicos en el grano de cacao seco (Santhanam Menon et al., 2017), como es el caso del tratamiento SE70 con un porcentaje de retención de 58% superior a los demás tratamientos (Tabla 6-5). Se puede deducir que, lo anterior ocurre porque los compuestos fenólicos solo estarían sometidos a una degradación térmica y no a la influencia de los dos tipos de degradación: térmica y enzimática. Además, se encuentra que el tratamiento que mayor contenido de fenoles totales presenta es SE50, esto es acorde con lo reportado en la investigación realizada por Abhay et al., (2016). De acuerdo con los análisis estadísticos existen diferencias significativas entre los tratamientos, excepto para SE60 y ST70.

**Figura 6- 6:** Contenido de fenoles totales solubles en granos de cacao de la variedad TCS01 obtenidos mediante secado convectivo estacionario y transitorio bajo tres temperaturas de operación (50°C, 60°C y 70°C) para el tiempo cero (inicial) y tiempo final cuando alcanzan una humedad del 7%



\*Letras similares no hay diferencias significativas (pvalue< 0.05)

**Tabla 6- 4:** Concentraciones de retención de los metabolitos de interés como parámetros de calidad en granos de cacao TCS01 en los tiempos 0% (inicial), 33%, 66% y 100% del proceso de secado tanto estacionario como transitorio

Tto	Tiempo (h)	TPC (mgEAG/g cacao seco)	DPPH (mgTE/g cacao seco)	CAT (mg/g cacao seco)	EPI (mg/g cacao seco)	EPIGAL (mg/g cacao seco)	TEO (mg/g cacao seco)	CAF (mg/g cacao seco)	Fructuosa (mg/g cacao seco)	Glucosa (mg/g cacao seco)	Ac. Láctico (mg/g cacao seco)	Ac. Cítrico (mg/g cacao seco)	Ac. Acético (mg/g cacao seco)
<b>Secado estacionario</b>													
inicial	0	112.61±0.04	852.71±0.20	1.28±0.05	1.40±0.03	2.32±0.05	7.53±0.05	4.25±0.04	30.42±0.04	32.94±0.03	16.86±0.05	8.27±0.05	26.85±0.06
SE50	10	70.86±0.03	763.41±0.15	0.99±0.04	1.20±0.05	2.20±0.04	7.04±0.02	3.88±0.06	17.41±0.06	23.80±0.16	11.92±0.04	4.98±0.06	21.68±0.05
SE50	20	55.26±0.02	725.49±0.21	0.63±0.03	0.62±0.03	1.72±0.04	6.69±0.04	3.46±0.04	17.23±0.05	22.80±0.05	11.86±0.04	4.51±0.07	14.51±0.05
<b>SE50</b>	<b>31</b>	<b>36.09±0.11</b>	<b>657.32±0.18</b>	<b>0.41±0.04</b>	<b>0.40±0.05</b>	<b>1.50±0.07</b>	<b>6.10±0.07</b>	<b>3.38±0.09</b>	<b>17.04±0.07</b>	<b>22.11±0.06</b>	<b>8.28±0.05</b>	<b>4.46±0.05</b>	<b>12.62±0.05</b>
inicial	0	112.61±0.04	852.71±0.20	1.28±0.05	1.40±0.03	2.32±0.05	7.53±0.05	4.25±0.04	30.42±0.04	32.94±0.03	16.86±0.05	8.27±0.05	26.85±0.06
SE60	6	80.99±0.09	735.75±0.16	0.72±0.03	1.39±0.03	1.51±0.06	6.79±0.06	3.50±0.05	21.90±0.13	31.34±0.08	11.33±0.04	5.57±0.05	10.46±0.02
SE60	12	59.08±0.08	715.96±0.14	0.59±0.05	0.67±0.05	1.29±0.02	6.72±0.06	3.42±0.03	21.22±0.03	25.83±0.06	11.68±0.03	5.09±0.05	9.78±0.05
<b>SE60</b>	<b>19</b>	<b>32.61±0.05</b>	<b>678.28±0.16</b>	<b>0.23±0.03</b>	<b>0.54±0.07</b>	<b>0.78±0.04</b>	<b>5.91±0.03</b>	<b>2.67±0.03</b>	<b>19.15±0.03</b>	<b>23.20±0.04</b>	<b>7.53±0.02</b>	<b>4.15±0.03</b>	<b>10.00±0.03</b>
inicial	0	112.61±0.04	852.71±0.20	1.28±0.05	1.40±0.03	2.32±0.05	7.53±0.05	4.25±0.04	30.42±0.04	32.94±0.03	16.86±0.05	8.27±0.05	26.85±0.06
SE70	5	82.61±0.03	696.84±0.15	1.15±0.03	1.29±0.04	2.23±0.02	7.47±0.03	3.94±0.05	22.70±0.04	30.86±0.03	11.51±0.04	4.94±0.04	16.61±0.04
SE70	10	69.14±0.04	673.09±0.12	1.07±0.02	1.11±0.02	2.17±0.04	7.25±0.01	3.69±0.06	19.41±0.03	24.55±0.04	9.50±0.04	4.72±0.02	16.63±0.04
SE70	15	58.00±0.04	657.97±0.18	0.51±0.04	0.52±0.03	1.51±0.04	6.97±0.05	3.50±0.04	17.90±0.05	22.37±0.05	9.54±0.02	3.89±0.03	9.28±0.06
<b>Secado transitorio</b>													
inicial	0	112.61±0.04	852.71±0.20	1.28±0.05	1.40±0.03	2.32±0.05	7.53±0.05	4.25±0.04	30.42±0.04	32.94±0.03	16.86±0.05	8.27±0.05	26.85±0.06
ST50	7	79.83±0.03	655.45±0.16	0.27±0.06	1.39±0.04	1.30±0.03	7.50±0.02	3.51±0.02	21.72±0.03	26.99±0.11	11.25±0.03	4.28±0.04	11.15±0.05
ST50	14	56.61±0.03	640.11±0.17	0.23±0.02	0.38±0.02	1.21±0.02	7.09±0.04	3.04±0.02	18.93±0.04	24.11±0.04	8.43±0.03	3.93±0.03	10.19±0.01
<b>ST50</b>	<b>21</b>	<b>30.78±0.10</b>	<b>626.70±0.19</b>	<b>0.11±0.03</b>	<b>0.27±0.03</b>	<b>0.75±0.04</b>	<b>6.33±0.04</b>	<b>2.40±0.04</b>	<b>15.98±0.05</b>	<b>22.41±0.04</b>	<b>8.24±0.05</b>	<b>3.52±0.04</b>	<b>5.24±0.04</b>
inicial	0	112.61±0.04	852.71±0.20	1.28±0.05	1.40±0.03	2.32±0.05	7.53±0.05	4.25±0.04	30.42±0.04	32.94±0.03	16.86±0.05	8.27±0.05	26.85±0.06
ST60	5	68.90±0.13	605.83±0.12	0.37±0.03	1.33±0.03	1.22±0.03	7.30±0.06	3.23±0.02	18.39±0.05	25.74±0.04	6.82±0.03	4.49±0.03	11.27±0.04
ST60	10	52.00±0.11	578.68±0.29	0.27±0.03	0.94±0.04	0.95±0.04	6.63±0.04	2.66±0.05	17.89±0.05	23.05±0.04	6.69±0.05	3.71±0.04	10.71±0.23
<b>ST60</b>	<b>14</b>	<b>28.90±0.14</b>	<b>560.33±0.19</b>	<b>0.12±0.02</b>	<b>0.50±0.07</b>	<b>0.72±0.04</b>	<b>5.90±0.04</b>	<b>2.37±0.06</b>	<b>13.58±0.06</b>	<b>20.80±0.05</b>	<b>5.43±0.04</b>	<b>3.07±0.04</b>	<b>4.47±0.05</b>
inicial	0	112.61±0.04	852.71±0.20	1.28±0.05	1.40±0.03	2.32±0.05	7.53±0.05	4.25±0.04	30.42±0.04	32.94±0.03	16.86±0.05	8.27±0.05	26.85±0.06
ST70	4	87.33±0.05	718.93±0.21	0.81±0.01	1.19±0.01	0.18±0.01	7.47±0.05	3.70±0.03	16.84±0.04	24.82±0.04	12.63±0.03	4.88±0.06	13.57±0.03
ST70	8	57.33±0.12	686.90±0.15	0.40±0.01	1.05±0.02	1.42±0.11	6.58±0.02	0.26±0.03	16.29±0.02	22.62±0.02	9.32±0.02	4.18±0.02	11.88±0.05
<b>ST70</b>	<b>12</b>	<b>32.84±0.10</b>	<b>653.59±0.23</b>	<b>0.18±0.02</b>	<b>0.65±0.05</b>	<b>0.94±0.04</b>	<b>6.37±0.03</b>	<b>2.48±0.03</b>	<b>16.06±0.06</b>	<b>20.29±0.05</b>	<b>6.12±0.04</b>	<b>3.50±0.06</b>	<b>7.81±0.05</b>

\*TPC: Contenido de fenoles totales, DPPH: Ensayo de capacidad antioxidante DPPH, CAT: Catequina, EPI: Epicatequina, EGC: Epigallocatequina, TEO: Teobromina, CAF: Cafeína.

**Tabla 6- 5:** Porcentajes de retención de los metabolitos de interés como parámetros de calidad en granos de cacao TCS01 en los tiempos 0% (inicial), 33%, 66% y 100% del proceso de secado tanto estacionario como transitorio

Tratamiento	Tiempo (h)	%TPC	%DPPH	%CAT	%EPI	%EGC	%TEO	%CAF	%FRU	%GLU	%AL	%AC	%AA
<b>Secado estable</b>													
SE50	0	100±0.04	100±0.02	100±4.27	100±2.49	100±1.96	100±0.67	100±0.91	100±0.12	100±0.10	100±0.27	100±0.57	100±0.22
SE50	10	62.92±0.03	89.53±0.02	77.34±3.01	85.71±3.23	94.83±1.69	93.49±0.33	91.29±1.43	57.23±0.19	72.25±0.48	70.70±0.21	60.22±0.75	80.74±0.18
SE50	20	49.07±0.02	85.08±0.03	49.22±1.98	44.29±2.19	74.14±1.65	88.84±0.57	81.41±1.03	56.64±0.16	69.22±0.16	70.34±0.23	54.53±0.81	54.04±0.19
<b>SE50</b>	<b>31</b>	<b>32.05±0.10</b>	<b>77.09±0.03</b>	<b>32.03±3.01</b>	<b>28.57±3.36</b>	<b>64.66±2.84</b>	<b>81.01±0.93</b>	<b>79.53±2.04</b>	<b>56.02±0.22</b>	<b>67.12±0.19</b>	<b>49.11±0.32</b>	<b>53.93±0.59</b>	<b>47.00±0.18</b>
SE60	0	100±0.04	100±0.02	100±4.27	100±2.49	100±1.96	100±0.67	100±0.91	100±0.12	100±0.10	100±0.27	100±0.57	100±0.22
SE60	6	71.93±0.08	86.28±0.02	56.25±2.72	99.29±2.43	65.09±2.39	90.17±0.75	82.35±1.06	71.99±0.43	95.14±0.25	67.20±0.22	67.35±0.57	38.96±0.08
SE60	12	52.46±0.07	83.96±0.02	46.09±4.00	47.86±3.49	55.60±1.06	89.24±0.75	80.47±0.73	69.76±0.08	78.42±0.18	69.28±0.18	61.55±0.62	36.42±0.20
<b>SE60</b>	<b>19</b>	<b>28.96±0.05</b>	<b>79.54±0.02</b>	<b>17.97±2.33</b>	<b>38.57±4.83</b>	<b>33.62±1.79</b>	<b>78.49±0.46</b>	<b>62.82±0.59</b>	<b>62.95±0.10</b>	<b>70.43±0.14</b>	<b>44.66±0.13</b>	<b>50.18±0.32</b>	<b>37.24±0.10</b>
SE70	0	100±0.04	100±0.02	100±4.27	100±2.49	100±1.96	100±0.67	100±0.91	100±0.12	100±0.10	100±0.27	100±0.57	100±0.22
SE70	5	73.36±0.02	81.72±0.02	89.84±2.25	92.14±3.04	96.12±1.04	99.20±0.42	92.71±1.13	74.62±0.13	93.69±0.10	68.27±0.23	59.73±0.44	61.86±0.15
SE70	10	61.4±0.04	78.94±0.01	83.59±1.34	79.29±1.37	93.53±1.58	96.28±0.19	86.82±1.43	63.81±0.09	74.53±0.13	56.35±0.24	57.07±0.24	61.94±0.13
<b>SE70</b>	<b>15</b>	<b>51.51±0.03</b>	<b>77.16±0.02</b>	<b>39.84±2.84</b>	<b>37.14±2.44</b>	<b>65.09±1.53</b>	<b>92.56±0.62</b>	<b>82.35±0.90</b>	<b>58.84±0.15</b>	<b>67.91±0.15</b>	<b>56.58±0.14</b>	<b>47.04±0.36</b>	<b>34.56±0.21</b>
<b>Secado transitorio</b>													
ST50	0	100±0.04	100±0.02	100±4.27	100±2.49	100±1.96	100±0.67	100±0.91	100±0.12	100±0.10	100±0.27	100±0.57	100±0.22
ST50	7	70.89±0.03	76.87±0.02	21.09±4.37	99.29±3.19	56.03±1.28	99.60±0.32	82.59±0.52	71.40±0.08	81.94±0.32	66.73±0.19	51.75±0.45	41.53±0.17
ST50	14	50.27±0.03	75.07±0.02	17.97±1.74	27.14±1.49	52.16±0.83	94.16±0.56	71.53±0.55	62.23±0.12	73.19±0.12	50.00±0.16	47.52±0.36	37.95±0.05
<b>ST50</b>	<b>21</b>	<b>27.33±0.9</b>	<b>73.50±0.02</b>	<b>8.59±1.98</b>	<b>19.29±3.26</b>	<b>32.33±1.59</b>	<b>84.06±0.52</b>	<b>56.47±1.00</b>	<b>52.53±0.17</b>	<b>68.03±0.11</b>	<b>48.87±0.27</b>	<b>42.56±0.52</b>	<b>19.52±0.14</b>
ST60	0	100±0.04	100±0.02	100±4.27	100±2.49	100±1.96	100±0.67	100±0.91	100±0.12	100±0.10	100±0.27	100±0.57	100±0.22
ST60	5	61.19±0.11	71.05±0.01	28.91±2.55	95.00±1.98	52.59±1.09	96.95±0.73	76.00±0.56	60.45±0.15	78.14±0.13	40.45±0.17	54.29±0.40	41.97±0.40
ST60	10	46.18±0.10	67.86±0.03	21.09±2.59	67.14±2.92	40.95±1.54	88.05±0.54	62.59±1.19	58.81±0.18	69.98±0.12	39.68±0.28	44.86±0.54	39.89±0.54
<b>ST60</b>	<b>14</b>	<b>25.66±0.12</b>	<b>65.71±0.02</b>	<b>9.38±1.47</b>	<b>35.71±4.71</b>	<b>31.03±1.89</b>	<b>78.35±0.51</b>	<b>55.76±1.44</b>	<b>44.64±0.20</b>	<b>63.15±0.15</b>	<b>32.21±0.27</b>	<b>37.12±0.48</b>	<b>16.65±0.48</b>
ST70	0	100±0.04	100±0.02	100±4.27	100±2.49	100±1.96	100±0.67	100±0.91	100±0.12	100±0.10	100±0.27	100±0.57	100±0.57
ST70	4	77.55±0.04	84.31±0.02	63.28±1.13	85.00±1.06	7.76±0.64	99.20±0.64	87.06±0.75	55.36±0.12	75.35±0.11	74.91±0.16	59.01±0.77	50.54±0.77
ST70	8	50.91±0.10	80.55±0.02	31.25±1.06	75.00±1.76	61.21±4.58	87.38±0.31	6.12±0.64	53.55±0.05	68.67±0.06	55.28±0.10	50.54±0.20	44.25±0.20
<b>ST70</b>	<b>12</b>	<b>29.16±0.09</b>	<b>76.65±0.03</b>	<b>14.06±1.35</b>	<b>46.43±3.68</b>	<b>40.52±1.72</b>	<b>84.59±0.44</b>	<b>58.35±0.72</b>	<b>52.79±0.18</b>	<b>61.60±0.15</b>	<b>36.30±0.25</b>	<b>42.32±0.72</b>	<b>29.09±0.72</b>

\*Porcentajes de compuestos de interés. %TPC: Contenido de fenoles totales, %DPPH: Ensayo de capacidad antioxidante DPPH, %CAT: Catequina, %EPI: Epicatequina, %EGC: Epigallocatequina, %TEO: Teobromina, %CAF: Cafeína, %FRU: Fructuosa, %GLU: Glucosa, %AL: Ácido láctico, %AC: Ácido cítrico y %AA: Ácido acético

NOTA: los porcentajes de retención de los compuestos en granos de cacao seco se determinaron con respecto a los valores iniciales de cacao fermentado, lo cual se toma como valor inicial

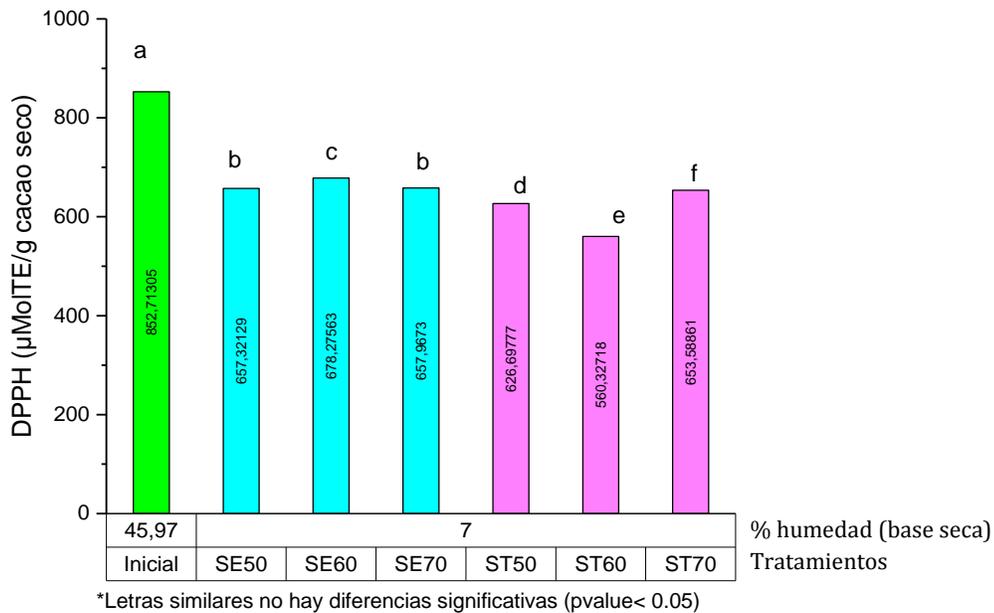


### 6.3.2. Capacidad antioxidante (DPPH)

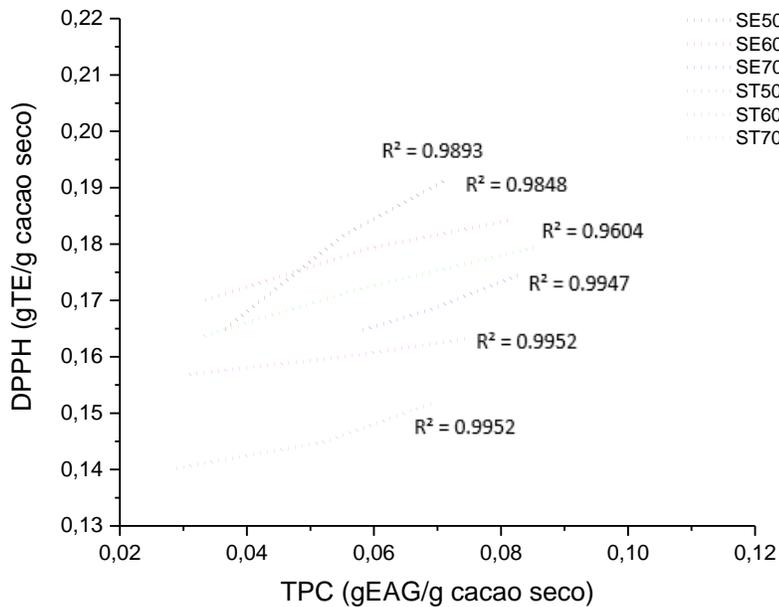
En la Figura 6-7, se presentan los resultados de capacidad antioxidante de los granos de cacao secos de la variedad TCS01 para los tratamientos. Teniendo en cuenta el tipo de secado y la temperatura al final del proceso. Analizando, la capacidad antioxidante potencial en las muestras iniciales de cacao fermentado fue de 852.71  $\mu\text{MTE/g}$  cacao seco, lo cual es superior a lo reportado por Pallares et al. (2017) con un valor de 783.77  $\mu\text{MTE/g}$  cacao. En la Tabla 6-4 se reportan valores entre 657.30 y 678.30  $\mu\text{MTE/g}$  cacao seco para secado estacionario y valores inferiores entre 560.30 y 653.60  $\mu\text{MTE/g}$  cacao seco para secado transitorio, similar a lo que ocurre para TPC. La capacidad antioxidante disminuye para todos los tratamientos de secado en comparación con el valor inicial de cacao fermentado. SE60 presenta el valor estimado de capacidad antioxidante más alto con un porcentaje de retención del 79.5% con respecto al valor inicial de cacao fermentado (Tabla 6-5). En contraste, ST60 presenta el valor más bajo. De acuerdo con el análisis estadístico se encuentra que no existen diferencias significativas entre el tratamiento SE50 y SE70. Lo anterior, puede estar relacionado con la correlación directa que existe entre TPC y DPPH con un buen ajuste de 0.99 ( $R^2$ ) para todos los tratamientos (Figura 6-8). Esto implica que la capacidad antioxidante aumenta de forma proporcional con la cantidad compuestos fenólicos, dado que son dichos compuestos quienes reaccionan ante el ensayo de DPPH y por tanto, otorgan el poder antioxidante de los granos de cacao.

En general, se podría decir que el secado estacionario proporciona granos de cacao secos con mayor capacidad antioxidante, esta propiedad le confiere un potencial funcional beneficioso sobre la salud humana para tratar patologías relacionadas con los sistemas cardiovascular-circulatorio, neurológico-nervioso, endocrino, linfático e inmunológico, respiratorio, reproductivo, dermatológico e incluso en la salud bucal (Araujo et al., 2016).

**Figura 6- 7:** Capacidad antioxidante por el ensayo DPPH en granos de cacao de la variedad TCS01 obtenidos mediante secado convectivo estacionario y transitorio bajo tres temperaturas de operación (50°C, 60°C y 70°C) para el tiempo cero (inicial) y tiempo final cuando alcanzan una humedad del 7%



**Figura 6- 8:** Contenido de compuestos fenólicos totales (TPC) vs capacidad antioxidante (ensayo DPPH) en granos de cacao de la variedad TCS01, obtenidos mediante secado convectivo estacionario y transitorio bajo tres temperaturas de operación (50°C, 60°C y 70°C) para el tiempo cero (inicial) y tiempo final cuando alcanzan una humedad del 7%



### 6.3.3. Análisis de Compuestos fenólicos específicos

En la Figura 6-9 se presentan los resultados para secado estacionario y transitorio de catequina, epicatequina y epigallocatequina respectivamente. Para secado estacionario se obtuvieron resultados con valores entre 0.23-0.51 mg de catequina/g cacao seco, 0.40-0.54 mg de epicatequina/g cacao seco y 0.78-1.51 mg de epigallocatequina/g cacao seco; para secado transitorio se obtuvieron valores entre 0.11-0.18 mg de catequina/g cacao seco, 0.23 -0.65 mg de epicatequina/g cacao seco y 0.72-0.94 mg de epigallocatequina/g cacao seco (Tabla 6-4). En todos los tratamientos el contenido de fenoles disminuyó con el tiempo en comparación con el inicial, esto se justifica por el mismo principio de degradación de dichos compuestos explicado en el ítem de fenoles totales sumado a que existe una sinergia entre los compuestos fenólicos y el agua, debido a la polaridad que les permite disolverse y luego ser transportados a la superficie celular y posteriormente, fuera de la superficie del grano (Alean et al., 2016). Adicionalmente, en el anexo 3 se presentan evidencias fotográficas de los granos de cacao antes y después de cada tipo de secado: estacionario y transitorio, en ellas se observa que existen cambios de color de marrón claro a marrón oscuro en todos los casos. Este cambio de color perceptible a simple vista evidencia que hubo una oxidación de compuestos fenólicos e incluso podría deberse a la formación y oxidación de complejos proteína-fenoles (E. O. Afoakwa et al., 2013; Eyamo Evina et al., 2016; Misnawi, 2008; Nazaruddin, Seng, Hassan, & Said, 2006). Además, esta variación de color podría atribuirse a reacciones de condensación de proteína a quinona, las cuales sufren una mayor condensación con grupos amina y sulfhidrilo libres, causando la síntesis de polímeros marrón (Mcevilly, Iyengar, & Gross, 1992). Otra reacción que contribuye a la producción del color marrón característico de los granos fermentados y secos es la oxidación enzimática de compuestos fenólicos tales como: leucocianidinas y epicatequinas, causada por la enzima polifenoloxidasas (Sánchez, 2017).

Por otro lado, para catequina el mayor valor se obtuvo con el tratamiento SE70 con una concentración de 0.512 mg/g y un porcentaje de retención del 39.84% (tabla 6-5). Resultados similares se reportan para cacao proveniente del Valle del Cauca, seco en bandejas de metal bajo una temperatura promedio de 26°C (Delgado-Ospina et al., 2020). Por otra parte, analizando los resultados para epicatequina se obtuvo la concentración más alta para ST70 con un valor de 0.648 mg/g representando un porcentaje de retención del 46.43% (Tabla 6-5). Estos resultados son similares a los reportados para granos de cacao

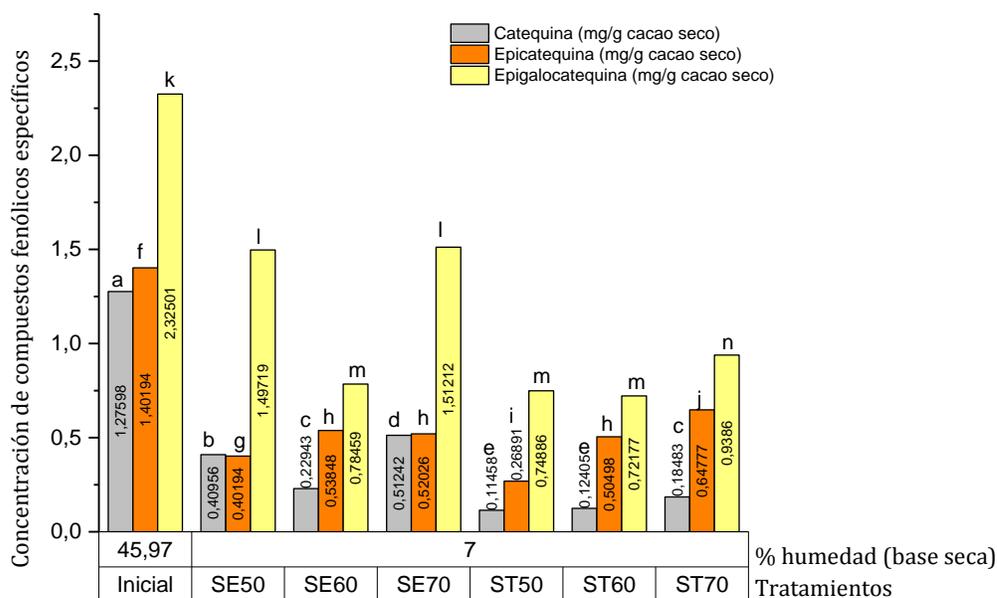
provenientes del Valle del Cauca, secos sobre concreto a una temperatura promedio de 29°C. Finalmente, para el contenido de epigallocatequina se obtuvo que el tratamiento que mayor concentración presenta es el SE50 con un valor de 1.497mg/g, lo cual representa un porcentaje de retención del 65.09% (Tabla 6-5). De acuerdo con lo reportado por Mazor Jolić et al., (2011), el valor encontrado en este estudio está por encima del valor reportado con una concentración de 0.18mg/g. Lo anterior, indica que el secado estacionario permitió retener un alto porcentaje de epigallocatequina en comparación con el secado transitorio. Sin embargo, Efraim et al. (2010) en su investigación sobre secado convectivo (35°C) y solar para granos de cacao secos porcentajes de retención del 41.6% y 48.1% respectivamente, esto sugiere que el secado convectivo causó mayor degradación que el secado solar. Por lo anterior, sería interesante evaluar los tres tipos de secado para evaluar que método conserva en mayor medida este compuesto fenólico específico. Las diferencias en los resultados pueden ser posibles porque los monómeros (CAT, EPI y EGC) son más susceptibles a degradación que los dímeros, trímeros, cuatrímeros y pentámeros dada la complejidad de sus estructuras y por tanto, la concentración de compuestos fenólicos disminuye a medida que aumenta la exposición de los granos de cacao al calor y por periodos extenso de proceso.

Los análisis estadísticos muestran que para catequina no hay diferencias significativas entre los tratamientos SE60 y ST70, de igual forma ocurre para ST50 y ST60. Para epicatequina se encontró que no existe diferencia significativa entre SE60, SE70 y ST60. Por último, para epigallocatequina no hay diferencias significativas entre SE50 y SE70, igual ocurre entre SE60, ST50 y ST60.

En general se podría decir que el tratamiento que brinda mejor contenido de catequina es SE70, por tanto tiene un potencial en la quimio prevención, en productos con propiedades antialérgicas, para la reducción de la presión arterial, vasodilatación y aterosclerosis (Coșarcă, Tanase, & Muntean, 2019). Por otra parte, se observa que independientemente del tipo de secado, las temperaturas que mejores resultados presentan para epicatequina son 60 y 70°C, esto implica que estos tratamientos tengan potencial en el uso de alimentos funcionales con beneficios sobre el sistema vascular tal como lo reporta (Schroeter et al., 2006) quienes realizaron ensayos in vivo e in vitro con ayuda de una bebida enriquecida con epicatequina. SE70 y ST70 tendrían potencial en productos enriquecidos con catequina y epicatequina para la reducción de apoptosis miocárdica (Ahmed et al., 2020). Finalmente, la epigallocatequina se retiene en mayor proporción con el secado estacionario

a 50°C. tienen potencial contra enfermedades degenerativas y cardiovasculares (Schroeter et al., 2006).

**Figura 6- 9:** Contenido de catequina, epicatequina y epigalocatequina en granos de cacao de la variedad TCS01, obtenidos mediante secado convectivo estacionario y transitorio bajo tres temperaturas de operación (50°C, 60°C y 70°C) para el tiempo cero (inicial) y tiempo final cuando alcanzan una humedad del 7%



\*Letras similares no hay diferencias significativas (pvalue < 0.05)

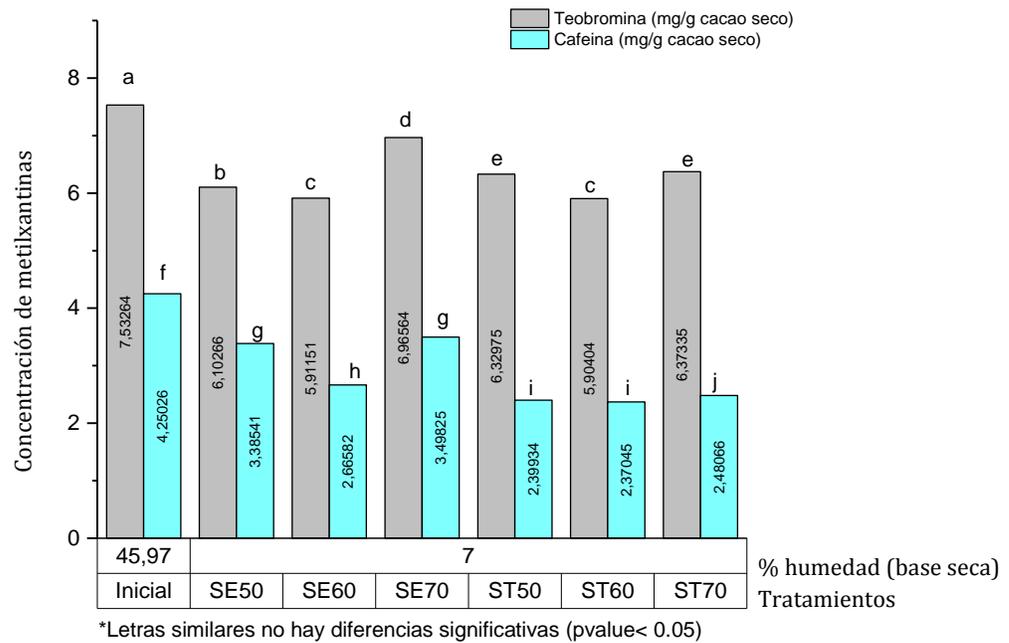
### 6.3.4. Análisis de Metilxantinas

En la Figura 6-10 se presentan los resultados para secado estacionario se obtuvo concentraciones entre 5.9 y 6.9 mg/g para teobromina y entre 2.66 y 3.49 mg/g para cafeína. Para secado transitorio se obtuvieron concentraciones entre 5.9 y 6.37 mg/g para teobromina y entre 2.37 y 2.48 mg/g para cafeína (tabla 6-4). Comparando estos resultados con lo reportado en literatura (1.6-2.33 mg/g para cafeína y 10.12-14.96 mg/g para teobromina) se tiene que para cafeína los valores obtenidos en este estudio son superiores, en cambio para teobromina están por debajo (Deus et al., 2018). Además, se observa que todos los tratamientos tienen comportamientos similares tanto para

teobromina como para cafeína, dado que disminuye en comparación a los valores de estos compuestos en cacao fermentado. Aunque los alcaloides no se someten a transformaciones durante la fermentación y el secado, aproximadamente el 21% y 60%, de estos compuestos se pierde por difusión y migración acuosa respectivamente (Urbańska, Derewiaka, Lenart, & Kowalska, 2019). Analizando los resultados estadísticos encontramos que para teobromina no hay diferencias significativas entre SE60 y ST60, igualmente entre ST50 y ST70. Para cafeína no hay diferencias significativas entre SE50 y SE70, igual que sucede al comparar ST50 y ST60.

Por otra parte, se destaca que para ambos compuestos la mayor concentración se presenta con el tratamiento de SE70 con un porcentaje de retención de 92.56% y 82.35% para teobromina y cafeína respectivamente (Tabla 6-5), porcentajes de recuperación similares se presentan para productos derivados del cacao (Ramli et al., 2001). Esto le confiere potencial de uso en productos funcionales porque tanto la cafeína como la teobromina tienen un efecto estimulante sobre el cerebro y algunos trabajos relacionan la presencia de estos compuestos en los chocolates con algunos efectos, como la reducción de la presión arterial (Leite, Maciel, Opretzka, Soares, & Bispo, 2013). En contraste, se puede analizar que el tratamiento ST60 tendría potencial de uso en productos con bajo amargor, dado que presenta los valores más bajos para ambas metilxantinas. El sabor en el cacao es determinante cuando este es la materia prima principal para otros productos derivados, en el cacao el sabor amargo está influenciado principalmente por el contenido de teobromina y cafeína (Urbańska et al., 2019).

**Figura 6- 10:** Contenido de teobromina y cafeína en granos de cacao de la variedad TCS01, obtenidos mediante secado convectivo estacionario y transitorio bajo tres temperaturas de operación (50°C, 60°C y 70°C) para el tiempo cero (inicial) y tiempo final cuando alcanzan una humedad del 7%

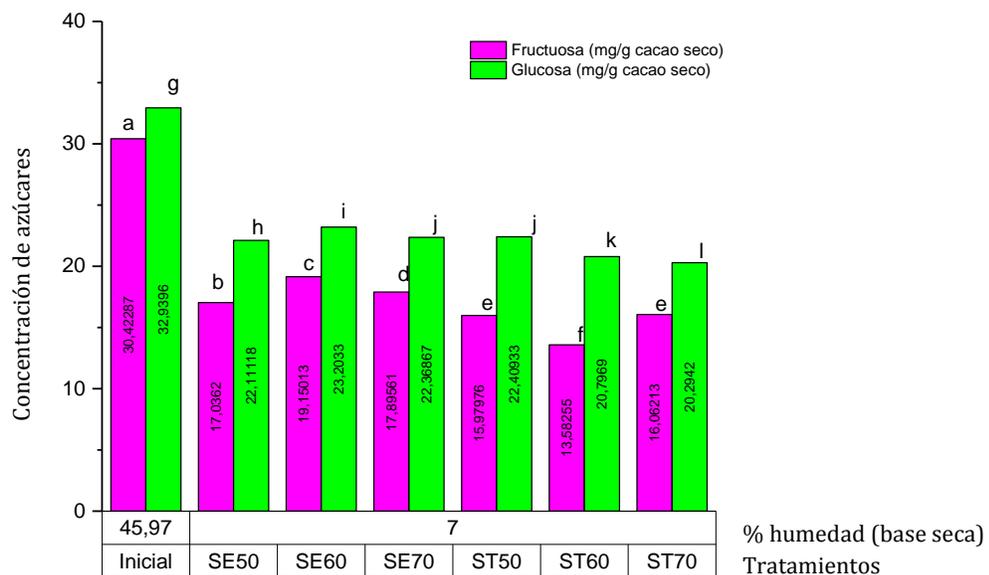


### 6.3.5. Análisis de Azúcares

Teniendo en cuenta los resultados de azúcares presentados en la Tabla 6-4, para secado estacionario se encontraron valores entre 17.04 y 19.1 mg de fructuosa/g cacao seco y valores entre 22.1 y 23.2 mg de glucosa/g cacao seco; para secado transitorio se encontraron valores entre 13.6 y 16.1 mg de fructuosa/g cacao seco y valores entre 20.3 y 22.4 mg de glucosa/g cacao seco (Tabla 6-4). Además, en la Figura 6-11 para fructuosa y glucosa se obtuvo que en comparación con la muestra inicial disminuyen. Sin embargo, no hay una tendencia creciente o decreciente al igual que los anteriores análisis de compuestos fenólicos. Analizando entre tipos de secado se observa que el SE60 tiene la mayor concentración para fructuosa y glucosa con porcentajes de retención de 62.95% y 70.43% respectivamente (Tabla 6-5). El alto contenido de azúcares durante el secado es importante dado que son los precursores del flavor, junto con aminoácidos libres y péptidos, se convierten en un aroma específico del cacao a través de las reacciones de Maillard durante el tostado (Misnawi, Jinap, Jamilah, & Nazamid, 2004). Por lo anterior, el tratamiento SE60 tiene mayor potencial para obtener granos de cacao con características finas de aroma y sabor, esto proporciona a los productores de cacao mejores beneficios monetarios y no monetarios que el cacao a granel (Escobar et al., 2021).

Analizando el secado transitorio para fructuosa la mayor concentración se obtiene a una temperatura de 70°C, y para glucosa a una temperatura de 50°C con valores de 16.06 y 22.40 mg/g respectivamente (tabla 6-4). En cacao fermentado se obtuvieron concentraciones de 30.4 y 32.9 mg/g para fructuosa y glucosa respectivamente, siendo mayores que los resultados encontrados por Lefeber et al. (2011) para cacao con similares condiciones de fermentación (72h) con una concentración de 12.4 y 7.77mg/g de fructuosa y glucosa respectivamente. Los resultados estadísticos mostraron que para fructuosa no hay diferencias significativas entre ST50 y ST70 y para glucosa no hay diferencias entre SE70 y ST50. Esto indica que entre los tratamientos de secado transitorio, se podrían considerar el tratamiento ST50, dado que la diferencia con los otros tratamientos no sería significativa y por el contrario, se aprovecha el ahorro energético asociado a la cantidad de calor que se requiere para alcanzar temperaturas de proceso más altas como son 70°C.

**Figura 6- 11:** Contenido de fructuosa y glucosa en granos de cacao de la variedad TCS01, obtenidos mediante secado convectivo estacionario y transitorio bajo tres temperaturas de operación (50°C, 60°C y 70°C) para el tiempo cero (inicial) y tiempo final cuando alcanzan una humedad del 7%



\*Letras similares no hay diferencias significativas (pvalue< 0.05)

### 6.3.6. Análisis de ácidos orgánicos

En la Figura 6-12 se presentan los resultados para secado estacionario con valores entre 7.5 y 9.5 mg ácido láctico/g cacao seco, entre 4.1 y 4.5 mg de ácido cítrico/g cacao seco y valores entre 9.28 y 12.62 g ácido acético/g cacao seco; para secado transitorio se obtuvieron valores entre 5.4 y 8.2 mg ácido láctico/g cacao seco, entre 3.1 y 3.5 mg de ácido cítrico/g cacao seco y valores entre 5.2 y 8.5 g ácido acético/g cacao seco (tabla 6-4). En especial, el tratamiento ST60 proporciono las menores concentraciones de ácidos orgánicos en granos de cacao con valores de 5.43, 3.07 y 8.47 mg/g cacao seco respectivamente (Tabla 6-4).

En general, todos los tratamientos mostraron disminución del contenido de ácidos orgánicos con respecto al valor inicial, estos resultados van acorde con lo reportado por Rodríguez-Campos et al., (2011). Lo anterior implica que se logró el propósito de liberar los ácidos orgánicos presentes en el grano para evitar un producto con alta acidez. Por lo tanto, durante el proceso de secado no hubo problemas de incrustación, debido a las altas temperaturas de secado (superiores a 60 °C) las cuales pueden generar una capa superficial seca mientras que el interior aún estaría húmedo, impidiendo la liberación de ácidos principalmente el ácido acético al tiempo que inactiva las enzimas responsables del sabor a chocolate (García & Macías, 2020).

Por otra parte, el secado transitorio presenta concentraciones de ácidos inferiores en comparación con el secado estacionario. Resultados similares reportan otros autores, por ejemplo Guehi et al., (2010) evaluaron diferentes tipos de secado convectivo y solar sobre la calidad química de los granos de cacao y encontró que el pH del cacao menos fermentado es más alto que el del cacao bien fermentado. Lo anterior, indicaría que los granos de cacao tratados con secado transitorio tienen mayor pH en comparación con los granos secos de manera estacionaria. Tener en cuenta el pH es importante en la degradación de compuestos fenólicos, dado que es parte de las condiciones óptimas de la polifenol oxidasa (PPO), principal enzima responsable de la degradación enzimática, con un rango de pH óptimo entre 4-7 y una temperatura entre 30-50°C (Srinivasan, Kirk, & Owen R, 2007).

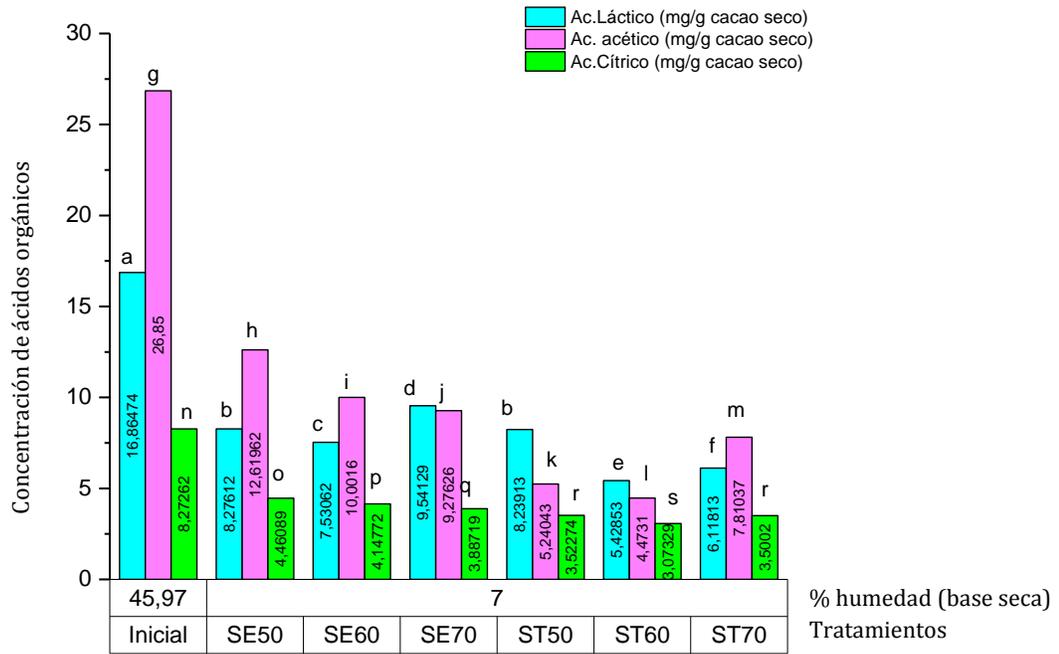
En la Figura 6-12, se presenta las concentraciones de ácido láctico, cítrico y acético para cacao fermentado (inicial) con valores de 16.865, 8.273 y 26.850 mg/g para ácido láctico,

cítrico y acético respectivamente. Lefeber et al. (2011) evaluó la concentración de ácidos orgánicos en cacao fermentado y reportó una concentración de ácido láctico de 12.4 mg/g, ácido cítrico de 0.42 mg/g y ácido acético de 6.89 mg/g, representando valores inferiores en comparación con lo encontrado en el presente estudio.

El secado estacionario presentó un efecto protector sobre los compuestos fenólicos, dado que su concentración fue mayor que el secado transitorio. Otros autores reportan resultados similares, Eyamo Evina et al. (2016) evaluaron el efecto del ácido láctico sobre la retención de compuestos fenólicos y encontraron que las muestras que tenían mayor contenido de ácido láctico presentaron menor degradación de dichos compuestos.

Finalmente, revisando los resultados estadísticos para ácido láctico y acético hay diferencias significativas entre todos los tratamientos. En cambio, para ácido cítrico los tratamientos ST50 y ST70 no presentan diferencias significativas, esto sugiere que entre estos tratamientos nos podríamos inclinar hacia el secado transitorio a 50°C dado que los resultados de contenido de ácidos en los granos de cacao no varían mucho y se podría generar disminución de costos por gasto energético.

**Figura 6- 12:** Contenido de ácido láctico, acético y cítrico en granos de cacao de la variedad TCS01, obtenidos mediante secado convectivo estacionario y transitorio bajo tres temperaturas de operación (50°C, 60°C y 70°C) para el tiempo cero (inicial) y tiempo final cuando alcanzan una humedad del 7%



\*Letras similares no hay diferencias significativas (pvalue< 0.05)

## 7. Conclusiones

Las condiciones controladas de operación en el secado convectivo estacionario en granos de cacao variedad TCS01 permitieron influir positivamente sobre la retención de compuestos fenólicos, la capacidad antioxidante potencial, el contenido de azúcares y metilxantinas, y la disminución de los ácidos orgánicos, como características determinantes de su calidad, resaltando los resultados del tratamiento SE60. Ninguno de los tratamientos provocó que la testa se adhiriera a los cotiledones evitando problemas de incrustación y favoreciendo la liberación de ácidos orgánicos, siendo granos bajos en acidez. Lo anterior, abre camino a la exportación y valorización de los granos de cacao TCS01 hacia mercados de cacao especial en el exterior.

Las condiciones controladas de operación en el secado transitorio en granos de cacao variedad TCS01 tuvieron un efecto favorable ante la disminución del tiempo de secado y por tanto, mejor tasa de remoción de agua en los granos y mejor rendimiento, en especial el tratamiento ST70.

Se logró modelar las cinéticas de deshidratación para todos los tratamientos y se obtuvo que el modelo empírico exponencial de dos términos presentó mejor ajuste que el modelo de Henderson y Pabis. Sin embargo, la modelación teórica de granos de cacao nos proporciona más información sobre el comportamiento del contenido de humedad en el grano, se ajusta bien y permite analizar diferentes geometrías dando una idea más clara de los procesos de distribución de agua que ocurren al interior y exterior del grano. Por lo tanto, se determinó que el modelo teórico para secado transitorio con geometría esférica presenta mejor difusividad efectiva, lo cual podría relacionarse con una mayor eficiencia en cuanto a los fenómenos de transferencia de agua y compuestos de interés que suceden durante el secado

## 8. Recomendaciones

- De acuerdo con los resultados se podría inducir, que el secado transitorio posee potencial como proceso de secado con alta eficiencia de transferencia de agua y energética en comparación con el secado estacionario, pero no es tan favorable ante la retención de compuestos de interés desde el punto de vista de calidad en grano de cacao. Lo contrario, ocurre con el secado estacionario dado que beneficia la calidad de los granos de cacao y sus potenciales usos en la industria, pero no se conoce que tan rentable es en términos energéticos y económicos. Sin embargo, en este estudio no se evaluó este parámetro, por lo cual se recomienda en próximos estudios, determinar la eficiencia energética de los procesos de secado tanto estacionario como transitorio, para corroborar los resultados encontrados en la presente investigación.
- Se considera interesante profundizar en los resultados de metabolitos de interés según revisión de literatura se encontró los siguientes usos potenciales de los granos de cacao obtenido en esta investigación. Por ejemplo, el tratamiento SE70 presenta los mejores resultados para contenido de catequina y de metilxantinas, presentando el mejor potencial quimiopreventivo y con efectos potenciales sobre el cerebro y la presión arterial. El contenido de epicatequina se ve beneficiado por temperaturas de 60°C y 70°C independientemente del tipo de secado, lo cual implica que se obtuvieron tratamientos con potencial en control de enfermedades cardiovasculares. SE60 mostro los valores más altos para DPPH, fructuosa y glucosa, lo cual permite considerar este tratamiento como el de mejor efecto para obtener un producto con características diferenciadoras del mercado de cacao especiales. Finalmente, ST60 presenta el menor valor de metilxantinas, siendo

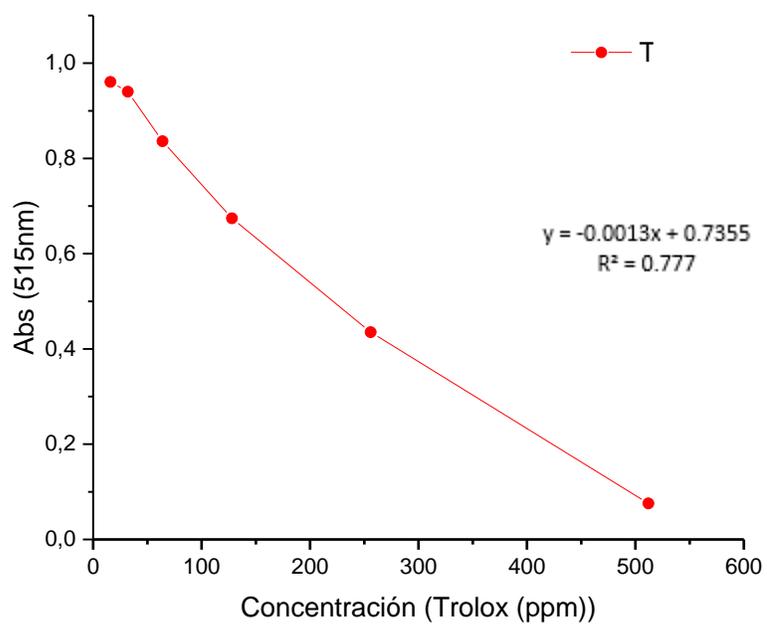
un tratamiento llamativo para la obtención de derivados de cacao con bajos niveles de amargor.

- Por otro lado, se sugiere realizar pruebas fisicoquímicas como la determinación del pH, la actividad de agua y el color para cada muestra antes y después del secado, dado que estas propiedades están relacionadas con el comportamiento de degradación de compuestos fenólicos.
- Se recomienda llevar a cabo el cambio de escala de esta investigación a un equipo de secado de tamaño comercial que permita controlar las variables de proceso durante el secado, y obtener resultados en tiempo real.
- Se sugiere realizar estudios de metabolómica en muestras de granos de cacao secos mediante estos tratamientos de secado con el fin de determinar que concentración se puede retener realmente en el organismo y potencia su posible aprovechamiento en tratamientos de salud. .

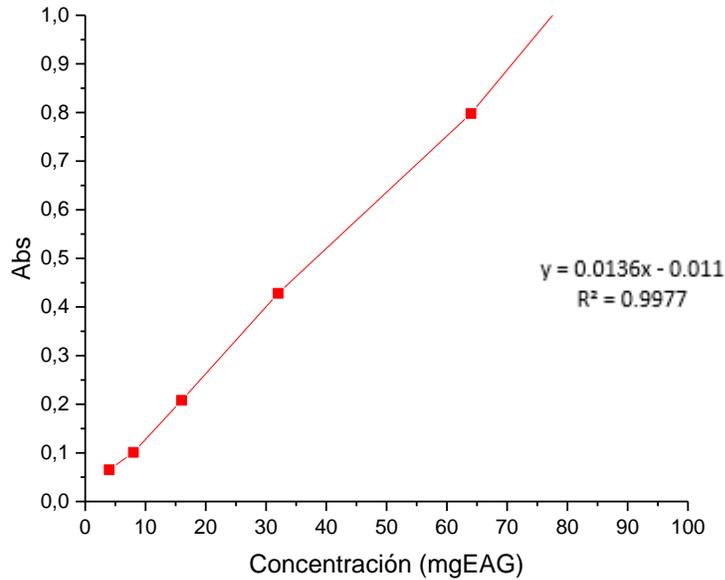
# ANEXOS

**ANEXO A:** Curvas de calibración metabolitos de interés en la calidad de granos de cacao TCS01

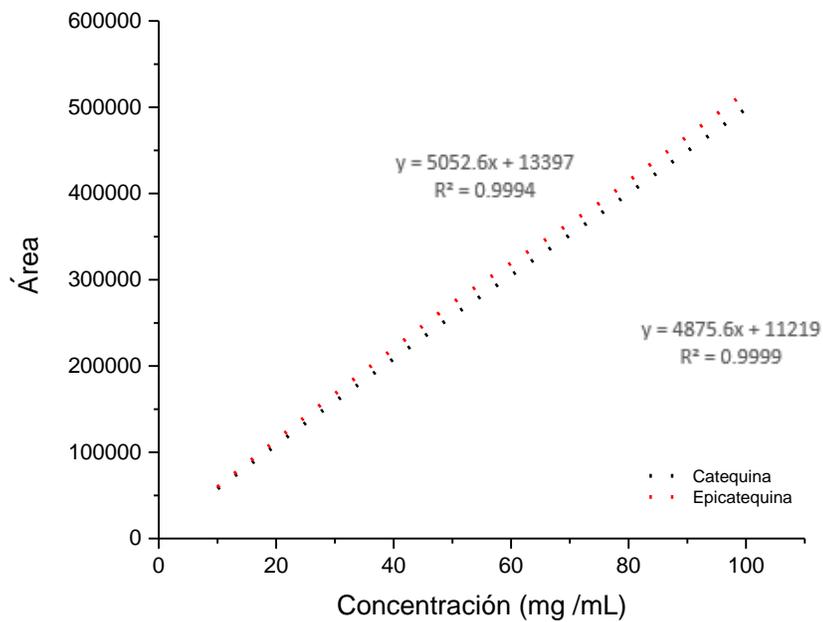
**Figura A1:** Curva de calibración de Trolox para análisis de capacidad antioxidante en granos de cacao de la variedad TCS01 mediante el ensayo DPPH



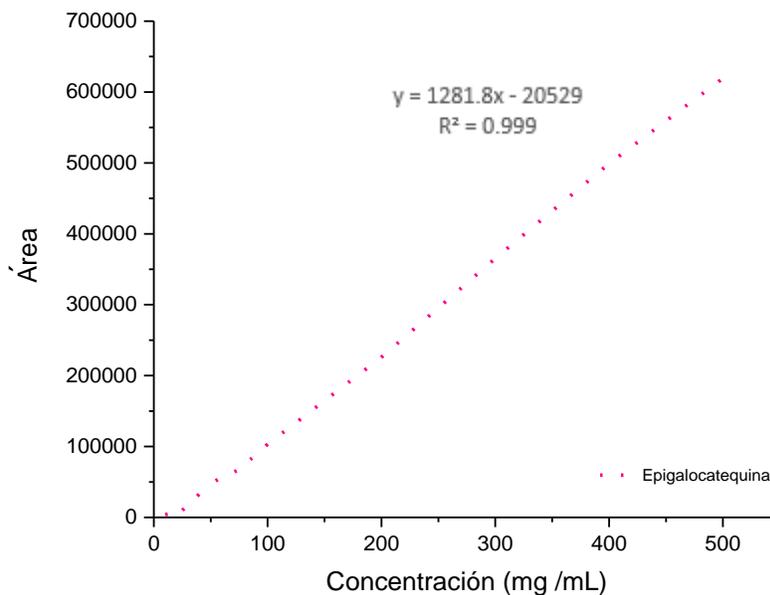
**Figura A2:** Curva de calibración de ácido gálico para análisis de compuestos fenólicos totales en granos de cacao de la variedad TCS01



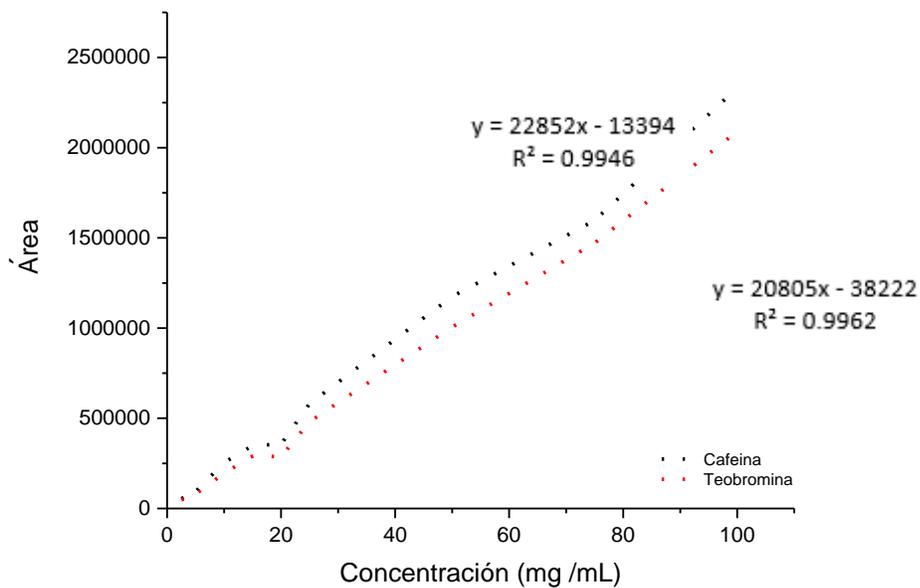
**Figura A3:** Curva de calibración de catequina y epicatequina para análisis de compuestos fenólicos específicos en granos de cacao de la variedad TCS01



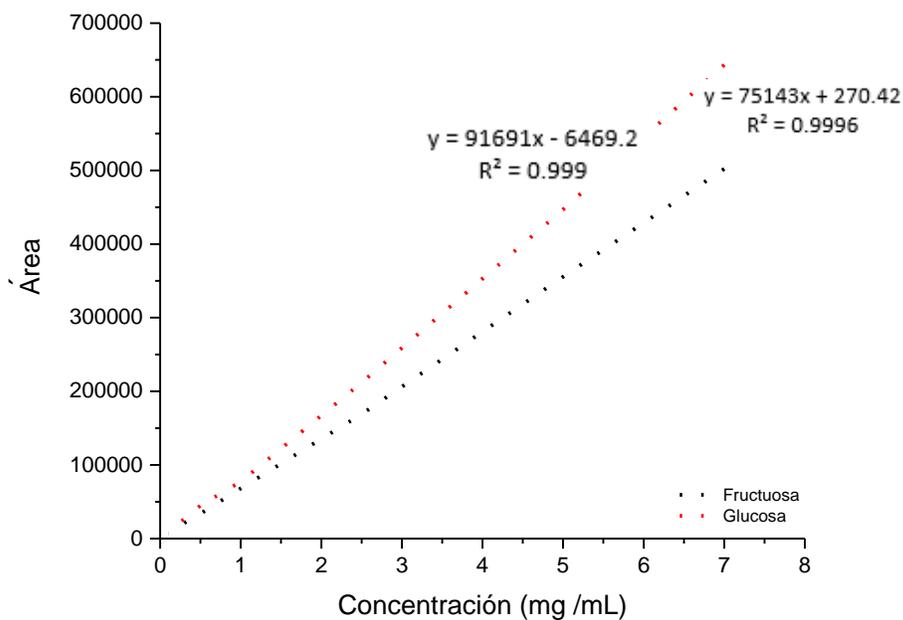
**Figura A4:** Curva de calibración de epigalocatequina para análisis de compuestos fenólicos específicos en granos de cacao de la variedad TCS01



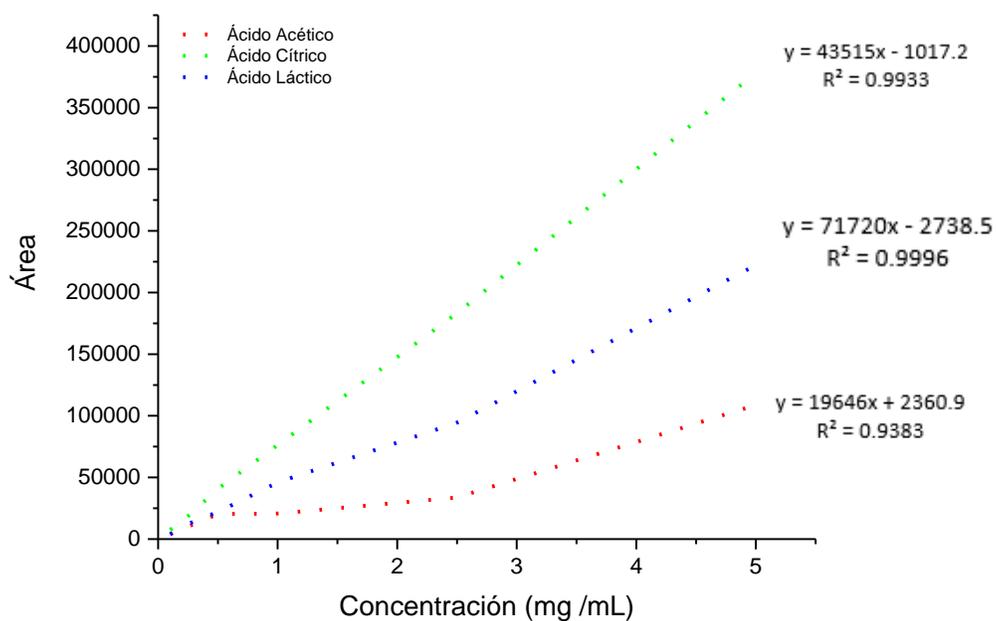
**Figura A5:** Curva de calibración de cafeína y teobromina para análisis de metilxantinas en granos de cacao de la variedad TCS01



**Figura A6:** Curva de calibración de fructuosa y glucosa para análisis de azúcares en granos de cacao de la variedad TCS01



**Figura A7:** Curva de calibración del ácido acético, láctico y cítrico para análisis de ácidos orgánicos en granos de cacao de la variedad TCS01



**ANEXO B:** Coeficientes y términos modelación empírica para secado estacionario y transitorio

**Tabla B1:** Parámetros de modelación empírica en granos de cacao secos para secado estacionario y transitorio bajo efecto de tres temperaturas (50°C, 60°C y 70°C)

TTO	MODELO	CONDICIONES			
50E	Exponencial de dos términos $a \cdot \exp(b \cdot x) + c \cdot \exp(d \cdot x)$	Coefficie...	StartPoint	Lower	Upper
		a	25.9684	-0.2000	100
		b	-0.0055	-0.1000	100
		c	16.7185	-0.2000	100
		d	-5.3684e-04	-0.2000	100
50E	Henderson y Pabis $a \cdot \exp(-b \cdot t)$	Coeffi...	StartP...	Lower	Upper
		a	0	-0.9000	100
		b	0	-0.0500	100
60E	Exponencial de dos términos $a \cdot \exp(b \cdot x) + c \cdot \exp(d \cdot x)$	Coefficie...	StartPoint	Lower	Upper
		a	26.0022	-0.2000	100
		b	-0.0117	-0.1000	100
		c	19.6143	-0.2000	100
		d	-0.0010	-0.2000	100
60E	Henderson y Pabis $a \cdot \exp(-b \cdot t)$	Coeffi...	StartP...	Lower	Upper
		a	0	0.1000	100
		b	0	-0.0200	100
70E	Exponencial de dos términos $a \cdot \exp(b \cdot x) + c \cdot \exp(d \cdot x)$	Coefficie...	StartPoint	Lower	Upper
		a	27.6090	-0.0200	100
		b	-0.0141	-0.0200	100
		c	17.9538	-0.0200	100
		d	-0.0013	-0.0200	100
70E	Henderson y Pabis $a \cdot \exp(-b \cdot t)$	Coeffi...	StartPoint	Lower	Upper
		a	0	0.2000	70
		b	-3.0000e-04	-0.0500	80

**Tabla B1:** Parámetros de modelación empírica en granos de cacao secos para secado estacionario y transitorio bajo efecto de tres temperaturas (50°C, 60°C y 70°C) (continuación)

TTO	MODELO	CONDICIONES			
50T	Exponencial de dos términos $a \cdot \exp(b \cdot x) + c \cdot \exp(d \cdot x)$	Coefficie...	StartPoint	Lower	Upper
		a	26.5582	-0.0200	100
		b	-0.0058	-0.0200	100
		c	17.1036	-0.0200	100
		d	-5.0635e-04	-0.0200	100
50T	Henderson y Pabis $a \cdot \exp(-b \cdot t)$	Coeffi...	StartPoint	Lower	Upper
		a	-0.2551	-0.0200	90
		b	0	-0.0200	90
60T	Exponencial de dos términos $a \cdot \exp(b \cdot x) + c \cdot \exp(d \cdot x)$	Coefficie...	StartPoint	Lower	Upper
		a	32.1202	-0.2000	100
		b	-0.0094	-0.2000	100
		c	12.9411	-0.2000	100
		d	-6.4262e-04	-0.2000	100
60T	Henderson y Pabis $a \cdot \exp(-b \cdot t)$	Coeffi...	StartPoint	Lower	Upper
		a	-0.2551	-0.0200	100
		b	0	-0.0200	100
70T	Exponencial de dos términos $a \cdot \exp(b \cdot x) + c \cdot \exp(d \cdot x)$	Coefficie...	StartPoint	Lower	Upper
		a	27.8351	-0.2000	100
		b	-0.0143	-0.2000	100
		c	17.9046	-0.2000	100
		d	-0.0016	-0.2000	100
70T	Henderson y Pabis $a \cdot \exp(-b \cdot t)$	Coeffi...	StartPoint	Lower	Upper
		a	0.2575	-0.0100	100
		b	0.8407	-0.0100	100

**ANEXO C:** Se adjuntan evidencias fotográficas de los granos de cacao fermentados y secos para cada tipo de secado: estacionario y transitorio bajo efecto de tres temperaturas (50°C, 60°C y 70°C)

**Tabla C1:** Registros fotográficos de los granos de cacao fermentado (inicial) y seco para secado estacionario bajo efecto de tres temperaturas (50°C, 60°C y 70°C)

Tratamiento	Fresco	Seco
SE50-1		
SE50-2		
SE60-1		
SE60-2		
SE70-1		



**Tabla C1:** Registros fotográficos de los granos de cacao fermentado (inicial) y seco para secado transitorio bajo efecto de tres temperaturas (50°C, 60°C y 70°C)

Tratamiento	Fresco	Seco
ST50-1		
ST50-2		
ST60-1		
ST60-2		
ST70-1		



**ANEXO D:** Se adjuntan evidencias fotográficas de las muestras de granos de cacao secos para cada tipo de secado: estacionario y transitorio bajo efecto de tres temperaturas (50°C, 60°C y 70°C)

**Tabla D1:** Muestras de los granos secos de cacao secos para cada tipo de secado estacionario bajo efecto de tres temperaturas (50°C, 60°C y 70°C)

Tratamiento	M1	M2	M3
SE-50-rep1			
SE-50-rep2			
SE-60-rep1			

SE-60-rep2			
SE-70-rep1			
SE-70-rep2			

**Tabla D1:** Muestras de los granos secos de cacao secos para cada tipo de secado transitorio bajo efecto de tres temperaturas (50°C, 60°C y 70°C)

ST-50-rep1			
ST-50-rep2			
ST-60-rep1			

ST-60-rep2			
ST-70-rep1			
ST-70-rep2			

## Bibliografía

- Abhay, S. M., Hii, C. L., Law, C. L., Suzannah, S., & Djaeni, M. (2016). Effect of hot-air drying temperature on the polyphenol content and the sensory properties of cocoa beans. *International Food Research Journal*, 23(4), 1479–1484.
- Adeyemi, S. A., Obayopo, S. O., & Akharume, F. (2020). Evaluation of Intermittent Solar Drying with Seasonal Variation on the Quality of Dried Cocoa Beans. *SDRP Journal of Food Science & Technology*, 5(1), 27–39. <https://doi.org/10.25177/jfst.5.1.ra.10612>
- Afoakwa, E. O., Kongor, J., Budu, A., Mensah-Brown, H., & Takrama, J. (2015). Changes in Biochemical and Physico-chemical Qualities during Drying of Pulp Preconditioned and Fermented Cocoa (*Theobroma cacao*) Beans. *African Journal of Food, Agriculture, Nutrition and Development*, 15(1), 9651–9670. <https://doi.org/10.15226/jnhfs.2014.00121>
- Afoakwa, E. O., Kongor, J. E., Takrama, J., & Budu, A. S. (2013). Changes in nib acidification and biochemical composition during fermentation of pulp pre-conditioned cocoa (*theobroma cacao*) beans. *International Food Research Journal*, 20(4), 1843–1853.
- Afoakwa, E., Paterson, A., Fowler, M., & Ryan, A. (2008). Flavor formation and character in cocoa and chocolate: A critical review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48(9), 840–857. <https://doi.org/10.1080/10408390701719272>
- Ahmed, S., Ahmed, N., Rungtatscher, A., Linardi, D., Kulsoom, B., Innamorati, G., ... Faggian, G. (2020). Cocoa flavonoids reduce inflammation and oxidative stress in a myocardial ischemia-reperfusion experimental model. *Antioxidants*, 9(2), 1–13. <https://doi.org/10.3390/antiox9020167>
- Akhilesh, S., Jahar, S., & Rashmi Rekha, S. (2022). Experimentation and Performance Analysis of Solar- Assisted Heat Pump Dryer for Intermittent Drying of Food Chips. *Journal of Solar Energy Engineering*, 144(2). <https://doi.org/10.1115/1.4052549>
- Albertini, B., Schoubben, A., Guarnaccia, D., Pinelli, F., Della Vecchia, M., Ricci, M., ... Blasi, P. (2015). Effect of Fermentation and Drying on Cocoa Polyphenols. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(45), 9948–9953. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b01062>
- Alean, J., Chejne, F., Ramírez, S., Rincón, E., Alzate-, A. F., Rojano, B., ... Ram, S. (2020). Proposal of a method to evaluate the in-situ oxidation of polyphenolic during the cocoa drying. *Drying Technology*, 0(0), 1–12. <https://doi.org/10.1080/07373937.2020.1817933>
- Alean, J., Chejne, F., & Rojano, B. (2016). Degradation of polyphenols during the cocoa drying process. *Journal of Food Engineering*, 189, 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.05.026>
- Aprotosoai, A. C., Luca, S. V., & Miron, A. (2016). Flavor Chemistry of Cocoa and Cocoa

- Products-An Overview. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15(1), 73–91. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12180>
- Araujo, Q. R. De, Gattward, J. N., Almoosawi, S., Parada Costa Silva, M. das G. C., Dantas, P. A. D. S., & Araujo Júnior, Q. R. De. (2016). Cocoa and Human Health: From Head to Foot—A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 56(1), 1–12. <https://doi.org/10.1080/10408398.2012.657921>
- Arvelo Sánchez, M. A., González León, D., Maroto Arce, S., Delgado López, T., & Montoya López, P. (2017). *Manual técnico del cultivo de cacao-Prácticas Latinoamericanas*. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA).
- Badrie, N., Bekele, F., Sikora, E., & Sikora, M. (2015). Cocoa Agronomy, Quality, Nutritional, and Health Aspects. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55(5), 620–659. <https://doi.org/10.1080/10408398.2012.669428>
- Baini, R., & Langrish, T. A. G. (2007). Choosing an appropriate drying model for intermittent and continuous drying of bananas. *Journal of Food Engineering*, 79(1), 330–343. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.01.068>
- Barbosa de Lima, A. G., Delgado, J. M. P. Q., Neto, S. R. ., & C.M.R, F. (2016). Intermittent Drying: Fundamentals, Modeling and Applications. *Drying and Energy Technologies*, 1, 1–228. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-19767-8>
- Barrientos, L. D. P., Oquendo, J. D. T., Garzón, M. A. G., & Álvarez, O. L. M. (2019). Effect of the solar drying process on the sensory and chemical quality of cocoa (*Theobroma cacao* L.) cultivated in Antioquia, Colombia. *Food Research International*, 115(52), 259–267. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.08.084>
- Batista, N. N., de Andrade, D. P., Ramos, C. L., Dias, D. R., & Schwan, R. F. (2016). Antioxidant capacity of cocoa beans and chocolate assessed by FTIR. *Food Research International*, 90, 313–319. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.10.028>
- Beaudry, C., Raghavan, G. S. V., & Rennie, T. J. (2003). Microwave finish drying of osmotically dehydrated cranberries. *Drying Technology*, 21(9), 1797–1810. <https://doi.org/10.1081/DRT-120025509>
- Besnier, M. (2019). Determinación De Difusividad Efectiva En La Impregnación De Pino Radiata Con Silicato De Sodio, 1–66.
- Bon, J., & Kudra, T. (2007). Enthalpy-Driven Optimization of Intermittent Drying. *Drying Technology: An International Journal*, 25, 523–532. <https://doi.org/10.1080/07373930701226880>
- Borrero, F., & Hernandez, J. (2006). Determinacion de parametres y airnulacion matematica del proceso de secado del cacao ( *Theobroma cacao* ), 12.
- Camu, N., De Winter, T., Verbrugghe, K., Cleenwerck, I., Vandamme, P., Takrama, J. S., ... De Vuyst, L. (2007). Dynamics and biodiversity of populations of lactic acid bacteria and acetic acid bacteria involved in spontaneous heap fermentation of cocoa beans in Ghana. *Applied and Environmental Microbiology*, 73(6), 1809–1824. <https://doi.org/10.1128/AEM.02189-06>
- Cao, X., Chen, J., Islam, M. N., Xu, W., & Zhong, S. (2019). Effect of Intermittent Microwave Volumetric Heating on Dehydration, Energy Consumption, Antioxidant Substances, and Sensory Qualities of Litchi Fruit during Vacuum Drying. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 24(23). <https://doi.org/10.3390/molecules24234291>

- Chaisu, K., & Chiu, C. H. (2019). Antioxidant (flavonoid) in thai cocoa bean. *PIM 9th National and 2nd International Conference 2019 and 2nd Smart Logistics Conferenc*, (July), 1–44.
- Chinè-polito, B. (2015). Modelación del proceso de secado de productos agroindustriales. *Tecnología En Marcha*, 29(506), 62–73.
- Chinenye, N. M. (2009). Effect of Drying Temperature and Drying Air Velocity on the Drying Rate and Drying Constant of Cocoa Bean. *Agricultural Engineering International: CIGR Journal*, 0(0).
- Chou, S. K., Chua, K. J., Mujumdar, A. S., Hawlader, M. N. A., & Ho, J. C. (2000). On the intermittent drying of an agricultural product. *Food and Bioproducts Processing: Transactions of the Institution of of Chemical Engineers, Part C*, 78(4), 193–203. <https://doi.org/10.1205/09603080051065296>
- Chua, K. J., Chou, S. K., Ho, J. C., Mujumdar, A. S., & Hawlader, M. N. A. (2000). Cyclic air temperature drying of guava pieces: Effects on moisture and ascorbic acid contents. *Food and Bioproducts Processing: Transactions of the Institution of of Chemical Engineers, Part C*, 78(2), 72–78. <https://doi.org/10.1205/096030800532761>
- Chua, K. J., Mujumdar, A. S., & Chou, S. K. (2003). Intermittent drying of bioproducts - An overview. *Bioresource Technology*, 90(3), 285–295. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00133-0](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00133-0)
- Chua, K. J., Mujumdar, A. S., Chou, S. K., Ho, J. C., & Crescent, K. R. (2000). CONVECTIVE DRYING OF BANANA , GUAVA AND POTATO PIECES : EFFECT OF CYCLICAL VARIATIONS OF AIR TEMPERATURE ON DRYING KINETICS AND COLOR CHANGE. *Drying Technology*, 18(4–5), 907–936.
- Coșarcă, S., Tanase, C., & Muntean, D. L. (2019). Therapeutic Aspects of Catechin and Its Derivatives – An Update. *Acta Biologica Marisiensis*, 2(1), 21–29. <https://doi.org/10.2478/abmj-2019-0003>
- Dai, J. W., Xiao, H. W., Zhang, L. H., Chu, M. Y., Qin, W., Wu, Z. J., ... Yin, P. F. (2019). Drying characteristics and modeling of apple slices during microwave intermittent drying. *Journal of Food Process Engineering*, 42(6), 1–10. <https://doi.org/10.1111/jfpe.13212>
- Daud, W. R. W., Talib, M. Z. M., & Ibrahim, M. H. (1996). Characteristic drying curves of cocoa beans. *Drying Technology*, 14(10), 2387–2396. <https://doi.org/10.1080/07373939608917211>
- Daud, W. R. W., Talib, M. Z. M., & Kyi, T. M. (2007). Drying with chemical reaction in cocoa beans. *Drying Technology*, 25(5), 867–875. <https://doi.org/10.1080/07373930701370241>
- De Brito, E. S., García, N. H. P., Gallão, M. I., Cortelazzo, A. L., Fevereiro, P. S., & Braga, M. R. (2001). Structural and chemical changes in cocoa (*Theobroma cacao* L) during fermentation, drying and roasting. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81(2), 281–288. [https://doi.org/10.1002/1097-0010\(20010115\)81:2<281::AID-JSFA808>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1097-0010(20010115)81:2<281::AID-JSFA808>3.0.CO;2-B)
- de Melo Pereira, G. V., Magalhães, K. T., de Almeida, E. G., da Silva Coelho, I., & Schwan, R. F. (2013). Spontaneous cocoa bean fermentation carried out in a novel-design stainless steel tank: Influence on the dynamics of microbial populations and physical-chemical properties. *International Journal of Food Microbiology*, 161(2), 121–133. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2012.11.018>
- Delgado-Ospina, J., Di Mattia, C. D., Paparella, A., Mastrocola, D., Martuscelli, M., & Chaves-Lopez, C. (2020). Effect of fermentation, drying and roasting on biogenic amines and other biocompounds in Colombian criollo cocoa beans and shells. *Foods*, 9(4).

<https://doi.org/10.3390/foods9040520>

- Delgado, J. M. P. Q., & Barbosa de Lima, A. G. (2015). Drying and energy technologies. *Drying and Energy Technologies*, 1–228. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-19767-8>
- Deus, V. L., de Cerqueira E Silva, M. B., Maciel, L. F., Miranda, L. C. R., Hirooka, E. Y., Soares, S. E., ... da Silva Bispo, E. (2018). Influence of drying methods on cocoa (*Theobroma cacao* L.): Antioxidant activity and presence of ochratoxin A. *Food Science and Technology*, 38, 278–285. <https://doi.org/10.1590/fst.09917>
- Dzelagha, B. F., Ngwa, N. M., & Bup, D. N. (2020). A Review of Cocoa Drying Technologies and the Effect on Bean Quality Parameters. *International Journal of Food Science*, 2020, 11. <https://doi.org/10.1155/2020/8830127>
- Efraim, P., Pezoa-garcía, N. H., Calil, D., Jardim, P., Nishikawa, A., Haddad, R., & Eberlin, M. N. (2010). Influência da fermentação e secagem de amêndoas de cacau no teor de compostos fenólicos e na aceitação sensorial Influence of cocoa beans fermentation and drying on the polyphenol content and sensory acceptance. *Ciência E Tecnologia De Alimentos*, 30, 142–150.
- Escobar, S., Santander, M., Useche, P., Contreras, C., & Rodríguez, J. (2020). Aligning Strategic Objectives with Research and Development Activities in a Soft Commodity Sector: A Technological Plan for Colombian Cocoa Producers. *Agriculture*, 10(5), 141. <https://doi.org/10.3390/agriculture10050141>
- Escobar, S., Santander, M., Zuluaga, M., Chacón, I., Rodríguez, J., & Vaillant, F. (2021). Fine cocoa beans production: Tracking aroma precursors through a comprehensive analysis of flavor attributes formation. *Food Chemistry*, 365(July). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130627>
- Eyamo Evina, V. J., De Taeye, C., Niemenak, N., Youmbi, E., & Collin, S. (2016). Influence of acetic and lactic acids on cocoa flavan-3-ol degradation through fermentation-like incubations. *LWT - Food Science and Technology*, 68, 514–522. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.12.047>
- Faborode, M. O., Favier, J. F., & Ajayi, O. A. (1995). On the effects of forced air drying on cocoa quality. *Journal of Food Engineering*, 25(4), 455–472. [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(94\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0260-8774(94)00018-5)
- Fatouh, M., Metwally, M. N., Helali, A. B., & Shedid, M. H. (2006). Herbs drying using a heat pump dryer. *Energy Conversion and Management*, 47(15–16), 2629–2643. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.10.022>
- FEDECACAO. (2005). *Caracterización físicoquímica y beneficio del grano de cacao (Theobroma cacao L.) en Colombia*. Retrieved from [http://www.fedecacao.com.co/site/images/recourses/pub\\_doctecnicos/fedecacao-pub-doc\\_09B.pdf](http://www.fedecacao.com.co/site/images/recourses/pub_doctecnicos/fedecacao-pub-doc_09B.pdf)
- FEDECACAO. (2019). Economía Nacional e Internacional. Retrieved May 18, 2020, from <https://www.fedecacao.com.co/porta1/index.php/es/2015-02-12-17-20-59/nacionales#>
- FEDECACAO- Federación Nacional de Cacaoteros. (2021). PRODUCCIÓN ANUAL.
- Franco, C. M. R., de Lima, A. G. B., Farias, V. S. O., & da Silva, W. P. (2019). Modeling and experimentation of continuous and intermittent drying of rough rice grains. *Heat and Mass Transfer/Waerme- Und Stoffuebertragung*. <https://doi.org/10.1007/s00231-019-02773-0>

- García-Alamilla, P., Salgado-Cervantes, M. A., Barel, M., Berthomieu, G., Rodríguez-Jimenes, G. C., & García-Alvarado, M. A. (2007). Moisture, acidity and temperature evolution during cacao drying. *Journal of Food Engineering*, *79*(4), 1159–1165. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.04.005>
- García, I., & Macías, T. (2020). Cocoa drying system using ancestral sliding. *International Journal of Life Sciences*, *4*(1), 42–49. <https://doi.org/10.29332/ijls.v4n1.392>
- Golmohammadi, M., Assar, M., Rajabi-Hamaneh, M., & Hashemi, S. J. (2015). Energy efficiency investigation of intermittent paddy rice dryer: Modeling and experimental study. *Food and Bioprocess Processing*, *94*, 275–283. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2014.03.004>
- Guehi, T. S., Zahouli, I. B., Ban-Koffi, L., Fae, M. A., & Nemlin, J. G. (2010). Performance of different drying methods and their effects on the chemical quality attributes of raw cocoa material. *International Journal of Food Science and Technology*, *45*(8), 1564–1571. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2010.02302.x>
- Herman, C., Spreutels, L., Turomzsa, N., Konagano, E. M., & Haut, B. (2018a). Convective drying of fermented Amazonian cocoa beans (*Theobroma cacao* var. Forasteiro). Experiments and mathematical modeling. *Food and Bioprocess Processing*, *108*, 81–94. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.01.002>
- Herman, C., Spreutels, L., Turomzsa, N., Konagano, E. M., & Haut, B. (2018b). Convective drying of fermented Amazonian cocoa beans (*Theobroma cacao* var. Forasteiro). Experiments and mathematical modeling. *Food and Bioprocess Processing*, *108*, 81–94. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.01.002>
- Hernández Suarez, A. C., & Monroy Olmos, B. (2017). Análisis de la política de sustitución de cultivos de coca por cacao como estrategia de desarrollo local: El caso del municipio de Pauna (Boyaca) años 2005 y 2015. *图书情报工作*, (6), 67–72.
- Hii, C. L., Law, C. L., Cloke, M., & Suzannah, S. (2009a). Thin layer drying kinetics of cocoa and dried product quality. *Biosystems Engineering*, *102*(2), 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2008.10.007>
- Hii, C. L., Law, C. L., Cloke, M., & Suzannah, S. (2009b). Thin layer drying kinetics of cocoa and dried product quality. *Biosystems Engineering*, *102*(2), 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2008.10.007>
- Hii, C. L., Law, C. L., & Suzannah, S. (2012). Drying kinetics of the individual layer of cocoa beans during heat pump drying. *Journal of Food Engineering*, *108*(2), 276–282. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.08.017>
- Hii, C. L., Law, C. L., Suzannah, S., Misnawi, & Cloke, M. (2009). Polyphenols in cocoa (*Theobroma cacao* L.) C.L. *Asian Journal of Food and Agro-Industry*, *2*(4), 702–722.
- Ho, J. C., Chou, S. K., Chua, K. J., Mujumdar, A. S., & Hawlader, M. N. A. (2002). Analytical study of cyclic temperature drying: Effect on drying kinetics and product quality. *Journal of Food Engineering*, *51*(1), 65–75. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(01\)00038-3](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(01)00038-3)
- Horta-Téllez, H. B., Sandoval-Aldana, A. P., Garcia-Muñoz, M. C., & Cerón-Salazar, I. X. (2019). Evaluation of the fermentation process and final quality of five cacao clones from the department of huila, colombia. *DYNA (Colombia)*, *86*(210), 233–239. <https://doi.org/10.15446/dyna.v86n210.75814>
- Hoskin, J. C., & Dimick, P. S. (1994). Chemistry of flavour development in chocolate. *Industrial Chocolate Manufacture and Use*, (2696), 102–116. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2111-1>

- ICCO-INTERNATIONAL COCOA ORGANIZATION. (2022). Quartely Bulletin of Cocoa Statistics. International Cocoa Organization-ICCO. (2022). Fine or Flavour Cocoa.
- Jinap, S., Thien, J., & Yap, T. N. (1994). Effect of drying on acidity and volatile fatty acids content of cocoa beans. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 65(1), 67–75. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740650111>
- John, W. A., Kumari, N., Böttcher, N. L., Koffi, K. J., Grimbs, S., Vrancken, G., ... Ullrich, M. S. (2016). Aseptic artificial fermentation of cocoa beans can be fashioned to replicate the peptide profile of commercial cocoa bean fermentations. *Food Research International*, 89, 764–772. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.10.011>
- Kadow, D., Niemenak, N., Rohn, S., & Lieberei, R. (2015). Fermentation-like incubation of cocoa seeds (*Theobroma cacao* L.) - Reconstruction and guidance of the fermentation process. *LWT - Food Science and Technology*, 62(1), 357–361. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.01.015>
- Kim, H., & Keeney, P. G. (1983). Method of Analysis for (-)-Epicatechin in Cocoa Beans by High Performance Liquid Chromatography. *Journal of Food Science*, 48(2), 548–551. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1983.tb10787.x>
- Kim, H., & Keeney, P. G. (1984). (-)-Epicatechin Content in Fermented and Unfermented Cocoa Beans. *Journal of Food Science*, 49, 1090–1092. <https://doi.org/10.1111/J.1365-2621.1984.TB10400.X>
- 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>
- Kowalski, S. J., & Pawłowski, A. (2011). Energy consumption and quality aspect by intermittent drying. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50(4), 384–390. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.02.012>
- Kowalski, S. J., Szadzińska, J., & Łechtańska, J. (2013). Non-stationary drying of carrot: Effect on product quality. *Journal of Food Engineering*, 118(4), 393–399. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.04.028>
- Kris-Etherton, P. M., Hecker, K. D., Bonanome, A., Coval, S. M., Binkoski, A. E., Hilpert, K. F., ... Etherton, T. D. (2002). Bioactive compounds in foods: Their role in the prevention of cardiovascular disease and cancer. *American Journal of Medicine*, 113(9 SUPPL. 2), 71–88. [https://doi.org/10.1016/s0002-9343\(01\)00995-0](https://doi.org/10.1016/s0002-9343(01)00995-0)
- Kumar, C., Joardder, M. U. H., Farrell, T. W., Millar, G. J., & Karim, M. A. (2016). Mathematical model for intermittent microwave convective drying of food materials. *Drying Technology*, 34(8), 962–973. <https://doi.org/10.1080/07373937.2015.1087408>
- Kumar, C., Karim, M. A., & Joardder, M. U. H. (2014). Intermittent drying of food products: A critical review. *Journal of Food Engineering*, 121(1), 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.08.014>
- Kyi, T. M., Daud, W. R. W., Mohamad, A. B., Samsudin, M. W., Kadhum, A. A. H., & Talib, M. Z. M. (2005). The kinetics of polyphenol degradation during the drying of Malaysian cocoa beans. *International Journal of Food Science and Technology*, 40(3), 323–331.

<https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.00959.x>

- Lasisi, D. (2014). A Comparative Study of Effects of Drying Methods on Quality of Cocoa Beans. *International Journal of Engineering Research and Technology*, 3(1), 991–996. Retrieved from <https://www.ijert.org/research/a-comparative-study-of-effects-of-drying-methods-on-quality-of-cocoa-beans-IJERTV3IS10490.pdf>
- Lefeber, T., Gobert, W., Vrancken, G., Camu, N., & De Vuyst, L. (2011). Dynamics and species diversity of communities of lactic acid bacteria and acetic acid bacteria during spontaneous cocoa bean fermentation in vessels. *Food Microbiology*, 28(3), 457–464. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2010.10.010>
- Leite, P. B., Maciel, L. F., Opretzka, L. C. F., Soares, S. E., & Bispo, E. da S. (2013). Phenolic compounds, methylxanthines and antioxidant activity in cocoa mass and chocolates produced from “witch broom disease” resistant and non resistant cocoa cultivars. *Ciência E Agrotecnologia*, 37(3), 244–250. <https://doi.org/10.1590/s1413-70542013000300007>
- López-Alarcón, C., & Denicola, A. (2013). Evaluating the antioxidant capacity of natural products: A review on chemical and cellular-based assays. *Analytica Chimica Acta*, 763, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.11.051>
- López, B. (2016). Evaluación agronómica de una plantación de cacao tipo CCN-51 en la zona de Balao, provincia del Guayas. Retrieved from <http://repositorio.ucsg.edu.ec/bitstream/3317/6930/1/T-UCSG-PRE-TEC-AGRO-99.pdf%0Ahttp://repositorio.ucsg.edu.ec/bitstream/3317/1608/1/T-UCSG-PRE-TEC-IECA-6.pdf>
- Maldaner, V., Carteri, P., Trojahn, M., Müller, A., Oliveira, L., Eduardo, P., ... Irineu, E. (2021). Effects of intermittent drying on physicochemical and morphological quality of rice and endosperm of milled brown rice. *LWT*, 152(August), 112334. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112334>
- Martin, S., Silva, J., Donzeles, S., Zanatta, F., Cecon, P., & Galvarro, S. (2009). ESTUDO DO EFEITO DO PERÍODO DE REPOUSO NA QUALIDADE DO CAFÉ CEREJA, 4–6.
- Mazor Jolić, S., Radojčić Redovnikovic, I., Marković, K., Ivanec Šipušić, D., & Delonga, K. (2011). Changes of phenolic compounds and antioxidant capacity in cocoa beans processing. *International Journal of Food Science and Technology*, 46(9), 1793–1800. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2011.02670.x>
- Mcevely, A. J., Iyengar, R., & Gross, A. T. (1992). Inhibition of Polyphenol Oxidase by Phenolic Compounds. In *Phenolic Compounds in Food and Their Effects on Health I* (Vol. 506, pp. 318–325). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-1992-0506.ch025>
- Mercado-Mercado, G., de la Rosa Carrillo, L., Wall-Medrano, A., López Díaz, J. A., & Álvarez-Parrilla, E. (2013). Compuestos polifenólicos y capacidad antioxidante de especies típicas consumidas en México. *Nutrición Hospitalaria*, 28(1), 36–46. <https://doi.org/10.3305/nh.2013.28.1.6298>
- Misnawi. (2008). Physico-chemical changes during cocoa fermentation and key enzymes involved. *Review Penelitian Kopi Dan Kakao*, 24(1), 47–64.
- Misnawi, A., Jinap, S., Jamilah, B., & Nazamid, S. (2004). Sensory properties of cocoa liquor as affected by polyphenol concentration and duration of roasting. *Food Quality and Preference*, 15(5), 403–409. [https://doi.org/10.1016/S0950-3293\(03\)00097-1](https://doi.org/10.1016/S0950-3293(03)00097-1)
- Motamayor, J. C., Risterucci, A. M., Heath, M., & Lanaud, C. (2003). Cacao domestication II:

- Progenitor germplasm of the Trinitario cacao cultivar. *Heredity*, 91(3), 322–330.  
<https://doi.org/10.1038/sj.hdy.6800298>
- Motamayor, J. C., Risterucci, A. M., Lopez, P. A., Ortiz, C. F., Moreno, A., & Lanaud, C. (2002). Cacao domestication I: The origin of the cacao cultivated by the Mayas. *Heredity*, 89(5), 380–386. <https://doi.org/10.1038/sj.hdy.6800156>
- Nair, K. P. P. (2010). *Cocoa (Theobroma cacao L.)*. *The Agronomy and Economy of Important Tree Crops of the Developing World*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-384677-8.00005-9>
- Nazaruddin, R., Seng, L. K., Hassan, O., & Said, M. (2006). Effect of pulp preconditioning on the content of polyphenols in cocoa beans (*Theobroma Cacao*) during fermentation. *Industrial Crops and Products*, 24(1), 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2006.03.013>
- Nganhou, J., Njomo, D., Benet, J. C., Augier, F., & Berthomieu, G. (2003). Perfecting a method of micro-analysis of water and acetic acid in a cocoa bean in the course of drying: Applying to determine transportation coefficients. *Heat and Mass Transfer/Waerme- Und Stoffuebertragung*, 39(8–9), 797–803. <https://doi.org/10.1007/s00231-002-0395-7>
- Noguera, L. (2014). *CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES REGIONALES PROMISORIOS DE CACAO COLOMBIANO: FÍSICA, QUÍMICA; FUNCIONAL Y ORGANOLÉPTICA*. UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER.  
<https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Oke, D. O., & Omotayo, K. F. (2012). Effect of forced-air artificial intermittent drying on cocoa beans in South-Western Nigeria. *Journal of Cereals and Oil Seeds*, 3(1), 1–5.  
<https://doi.org/10.5897/JCO11.037>
- Pallares, A., Estupiñán A, M. R., Perea Villamil, J. A., & López Giraldo, L. J. (2017). Impacto de la fermentación y secado sobre el contenido de polifenoles y capacidad antioxidante del clon de cacao CCN-51. *Revista Ion, Investigación, Optimización Y Nuevos Procesos En Ingeniería*, 29(2), 7–21. <https://doi.org/10.18273/revion.v29n2-2016001>
- Pérez, E., & Cañas, I. (2017). *Del cacao al chocolate: Una industria en Auge*. (B. E. técnicas y Científicas, Ed.), *Nesvida* (1st ed., Vol. 6). España.
- Pham, N. D., Khan, M. I. H., & Karim, M. A. (2020). A mathematical model for predicting the transport process and quality changes during intermittent microwave convective drying. *Food Chemistry*, 325, 126932. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126932>
- Porras-Barrientos, L. D., Torres-Oquendo, J. D., Gil-Garzón, M. A., & Martínez Álvarez, O. L. (2018). Effect of the solar drying process on the sensory and chemical quality of cocoa (*Theobroma cacao L.*) cultivated in Antioquia, Colombia. *Food Research International*.  
<https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2018.08.084>
- Putranto, A., Chen, X. D., Xiao, Z., & Webley, P. A. (2011). Mathematical modeling of intermittent and convective drying of rice and coffee using the reaction engineering approach (REA). *Journal of Food Engineering*, 105(4), 638–646.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.03.036>
- Ramli, N., Yatim, A. M., Said, M., & Hok, H. C. (2001). HPLC Determination of Methylxanthines and Polyphenols Levels In Cocoa and Chocolate Products, 7(2), 377–386.
- Reineccius, G. (2005). *Flavour Chemistry and Technology* (segunda).
- Rodriguez-Campos, J., Escalona-Buendía, H. B., Orozco-Avila, I., Lugo-Cervantes, E., & Jaramillo-Flores, M. E. (2011). Dynamics of volatile and non-volatile compounds in cocoa

- (Theobroma cacao L.) during fermentation and drying processes using principal components analysis. *Food Research International*, 44(1), 250–258.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.10.028>
- Rodríguez, J., & Bon, J. (2009). OPTIMIZACIÓN DE LA APLICACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE SECADO INTERMITENTE AL SECADO CONVECTIVO DE PATATA: DESARROLLO DE UNA HERRAMIENTA DE GESTIÓN DE LA TOMA DE DECISIONES, 1–26.
- Rodríguez, J., Clemente, G., Sanjuán, N., & Bon, J. (2014). Modelling drying kinetics of thyme (*Thymus vulgaris* L.): Theoretical and empirical models, and neural networks. *Food Science and Technology International*, 20(1), 13–22. <https://doi.org/10.1177/1082013212469614>
- Ryan, C. M., Khoo, W., Stewart, A. C., O'Keefe, S. F., Lambert, J. D., & Neilson, A. P. (2017). Flavanol concentrations do not predict dipeptidyl peptidase-IV inhibitory activities of four cocoas with different processing histories. *Food and Function*, 8(2), 746–756.  
<https://doi.org/10.1039/c6fo01730d>
- Sánchez, E. (2017). *Efecto de tipos de secado del cacao (Theobroma cacao L) CCN-51 en la preservación de polifenoles totales y antocianinas*. Universidad Nacional de San Martín-Tarapoto Perú. Retrieved from <http://repositorio.unsm.edu.pe/handle/11458/2460>
- Santander Muñoz, M., Rodríguez Cortina, J., Vaillant, F. E., & Escobar Parra, S. (2020a). An overview of the physical and biochemical transformation of cocoa seeds to beans and to chocolate: Flavor formation. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. Taylor & Francis.  
<https://doi.org/10.1080/10408398.2019.1581726>
- Santander Muñoz, M., Rodríguez Cortina, J., Vaillant, F. E., & Escobar Parra, S. (2020b). An overview of the physical and biochemical transformation of cocoa seeds to beans and to chocolate: Flavor formation. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 60(10), 1593–1613. <https://doi.org/10.1080/10408398.2019.1581726>
- Santhanam Menon, A., Hii, C. L., Law, C. L., Shariff, S., & Djaeni, M. (2017a). Effects of drying on the production of polyphenol-rich cocoa beans. *Drying Technology*, 35(15), 1799–1806.  
<https://doi.org/10.1080/07373937.2016.1276072>
- Santhanam Menon, A., Hii, C. L., Law, C. L., Shariff, S., & Djaeni, M. (2017b). Effects of drying on the production of polyphenol-rich cocoa beans. *Drying Technology*, 35(15), 1799–1806.  
<https://doi.org/10.1080/07373937.2016.1276072>
- Schroeter, H., Heiss, C., Balzer, J., Kleinbongard, P., Keen, C. L., Hollenberg, N. K., ... Kelm, M. (2006). (-)-Epicatechin mediates beneficial effects of flavanol-rich cocoa on vascular function in humans. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103(4), 1024–1029. <https://doi.org/10.1073/pnas.0510168103>
- Schwan, R. F., & Wheals, A. E. (2004). The microbiology of cocoa fermentation and its role in chocolate quality. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44(4), 205–221.  
<https://doi.org/10.1080/10408690490464104>
- Singleton, V. L., Orthofer, R., & Lamuela-Raventós, R. M. (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*, 299(1974), 152–178. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(99\)99017-1](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1)
- Srinivasan, D., Kirk, P., & Owen R, F. (2007). *Fennema's Food Chemistry* (4th Editio). CRC Press.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1201/9781420020526>
- Szadzińska, J., Mierzwa, D., Pawłowski, A., Musielak, G., Pashminehazar, R., & Kharaghani, A. (2020). Ultrasound- and microwave-assisted intermittent drying of red beetroot. *Drying*

- Technology*, 38(1–2), 93–107. <https://doi.org/10.1080/07373937.2019.1624565>
- Teh, Q. T. M., Tan, G. L. Y., Loo, S. M., Azhar, F. Z., Menon, A. S., & Hii, C. L. (2016). The Drying Kinetics and Polyphenol Degradation of Cocoa Beans. *Journal of Food Process Engineering*, 39(5), 484–491. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12239>
- Urbańska, B., Derewiaka, D., Lenart, A., & Kowalska, J. (2019). Changes in the composition and content of polyphenols in chocolate resulting from pre-treatment method of cocoa beans and technological process. *European Food Research and Technology*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/s00217-019-03333-w>
- Utrilla-Vázquez, M., Rodríguez-Campos, J., Avendaño-Arazate, C. H., Gschaedler, A., & Lugo-Cervantes, E. (2019). Analysis of volatile compounds of five varieties of Maya cocoa during fermentation and drying processes by Venn diagram and PCA. *Food Research International*, 129, 108834. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108834>
- Van Engeland, C., Spreutels, L., Legros, R., & Haut, B. (2022). Comprehensive analysis of intermittent drying . A theoretical approach. *Food and Bioproducts Processing*, 131, 86–101. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2021.10.009>
- Váquiro, H. A., Clemente, G., García-Pérez, J. V., Mulet, A., & Bon, J. (2009). Enthalpy-driven optimization of intermittent drying of *Mangifera indica* L. *Chemical Engineering Research and Design*, 87(7), 885–898. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.12.002>
- Vega-Valencia, Y., Cruz Y Victoria, M. T., Vizcarra Mendoza, M. G., & Sosa, I. A. (2014). Intermittent drying of nopal (*Opuntia Ficus Indica*) in a fluidized bed pilot dryer adapted with revolving chambers. *Journal of Food Process Engineering*, 37(3), 211–219. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12072>
- Vera, J., Vallejo, C., Párraga, D., Morales, W., Macías, J., & Ramos, R. (2014). Atributos físicos-químicos y sensoriales de las almendras de quince clones de cacao Nacional (*Theobroma cacao* L.) en el Ecuador. *Ciencia Y Tecnología*, 7(2), 21–34. <https://doi.org/10.1079/9780851996622.0639>
- 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(6), 423–447. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(00\)00068-5](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(00)00068-5)
- Yépez-Rivadeneira, J. L. (2017). *CARACTERIZACIÓN DEL CONTENIDO DE POLIFENOLES: CATEQUINA, EPICATEQUINA Y PROCIANIDINAS B1, B2 Y C1; EN CACAO CCN-51 DE LAS PRINCIPALES ZONAS PRODUCTORAS DEL ECUADOR*. UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR. <https://doi.org/10.3975/cagsb.2017.02.15>
- Young, A. M. (2007). *The Chocolate Tree: A Natural History of Cacao*. (University Press of Florida, Ed.).
- Zambrano, A., Gómez, Á., Ramos, G., Romero, C., Lacruz, C., & Rivas, E. (2010). Caracterización de parámetros físicos de calidad en almendras de cacao Criollo, Trinitario y Forastero durante el proceso de secado. *Agronomía Tropical*, 60(4), 389–396.