

Cambios de las propiedades físico-químicas y perfil de ácidos grasos en cacao de Chuao, durante el beneficio

Physicochemical changes and fatty acids profile of cocoa grown in Chuao, throughout post harvest process

Mary Lares Amaiz¹, Elevina Pérez Sira², Clímaco Álvarez Fernández³, José Perozo González³ y Sandra El Khori⁴

Profesoras. ¹Universidad Central de Venezuela (UCV). ¹Facultad de Medicina. Escuela de Nutrición y Dietética, ²Facultad de Ciencias. Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos. Apdo. postal 47.097. Caracas. Venezuela.

³Investigadores. Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas (INIA Miranda). Apdo. postal 1246. Estado Miranda

⁴Profesor. Instituto Superior San Isidro. Cuenca, Ecuador.

Correo electrónico: marylares@hotmail.com, sandraelkhori@hotmail.com, perezee@hotmail.com, clalvarez@inia.gob.ve, climacoa@hotmail.com

RESUMEN

El beneficio del cacao *Theobroma cacao*, en Venezuela, cambia de una región a otra y está influenciado por las condiciones ambientales de la región, lo cual trae consigo variaciones en la calidad de los productos finales y poco se ha reportado en relación a esto. Es por ello, que el objetivo del presente trabajo fue caracterizar las propiedades físicoquímicas y el perfil de ácidos grasos de los granos de cacao de la cosecha denominada "San Juanera" en la región de Chuao y en diferentes etapas del beneficio. La tipificación de los granos, composición proximal y perfil de ácidos grasos se determinaron según las metodologías AOACI y COVENIN. Los datos indican una disminución del peso del grano con testa y el porcentaje de testa por efecto de la fermentación, así como diferencias estadísticamente significativas ($P \leq 0,05$) en la composición química, pero no en el perfil de ácidos grasos. La humedad fue drásticamente aumentada por efecto de la fermentación y los otros constituyentes (proteína, grasa y ceniza), disminuyeron ligeramente. El pH disminuyó y la acidez aumentó por efecto del proceso de fermentación, el perfil de ácidos grasos se vio afectado por el proceso de secado y tostado; disminuyendo las concentraciones de ácido palmítico, esteárico y oleico con respecto al cacao fresco.

Palabras clave: *Theobroma cacao* L., postcosecha, fermentación, composición proximal, procesamiento.

ABSTRACT

At Venezuela the cocoa *Theobroma cacao* L., post-harvest treatment is quite variable and it is function of the region and environment, this variability in the post harvest bring high losses of quality in the cocoa derivatives. Despite of this there are few reported studies in literature. Then the objective of the study was to evaluate the physicochemical properties and fatty acids profile in different conditions of the cacao postharvest process of the San Juanera crop from the Chuao region. Grain samples were collected in different postharvest stages. The physical characteristics, chemical composition and fatty acid profile of cocoa grains were determined according to the methodologies described in the AOACI and COVENIN. Data are showing a diminution of weight of the grain with peel and the peel percent by effect of the fermentation. It was also observed statistically significant differences in the chemical composition, but it was not thus for the fatty acid profile. The moisture content was drastically increased as a result of the effect of the fermentation, and the other components (protein, fat and ash) were diminished slightly. pH diminished and the acidity was increasing by the fermentation process, as was expected. Finally, the fatty acids profile was affected by the process of drying and toasting and a diminution was observed of the concentrations of palmitic, oleic estearic and with respect to the fresh cacao.

Key words: *Theobroma cacao* L., postharvest, fermentation, proximate composition, process.

INTRODUCCIÓN

Los cacaos *Theobroma cacao* L., “tipo criollo” tradicionales cultivados en Chuao, estado Aragua, Venezuela, gozan de un enorme prestigio en los mercados mundiales debido a la calidad de sus almendras claras, en contraste con el sabor amargo de las semillas color violeta de otras variedades, principalmente las de los cacaos “tipo forastero” (Álvarez *et al.*, 2012).

El cacao de Chuao se recolecta principalmente en dos cosechas: la “*San Juanera*” comprendida entre los meses de junio y agosto y la “*Decembrina*” que se inicia en octubre para terminar en el mes de diciembre. Por tradición de la región, el beneficio de este cacao es totalmente artesanal. Estos dos factores, cosecha y beneficio artesanal, influyen en la variación de la calidad postcosecha de este producto, tan reconocido a nivel internacional; sin embargo, ha sido poco investigado en el país.

El beneficio contempla todo el tratamiento aplicado a las almendras, desde la recolección de los frutos maduros hasta los procesos de fermentación, secado, almacenamiento y tostado; siendo la fermentación, el factor más importante mediante el cual se desarrollan los componentes del aroma y sabor. En el país, este tratamiento postcosecha varía dándole al cacao una calidad ligada a la región de beneficio, en consecuencia es posible suponer que habrá variaciones en su calidad.

La calidad aromática de los productos del cacao, como el chocolate, está relacionada con el origen de las almendras, con la fermentación, secado y con el proceso de tostado (Cross y Jean-Jean, 1997). Este aroma está constituido por una fracción constitutiva (presente en la almendra fresca), una fracción desarrollada durante la fermentación y secado, y por último, una fracción formada durante el tostado (Cross, 2000).

El presente trabajo consistió en evaluar las características fisicoquímicas y el perfil de ácidos grasos de las almendras de cacao frescas, fermentadas y secadas con métodos artesanales en la región de Chuao y sometidas a tostado en condiciones experimentales y controladas de laboratorio.

MATERIALES Y MÉTODOS

Material vegetal

Las muestras de los granos de cacao, en diferentes etapas del beneficio, se recolectaron aleatoriamente en la época *San Juanera* de la hacienda de Chuao, en la región centro norte costera del estado Aragua.

Granos frescos (Gf)

Se tomó una muestra al azar de 9 kg aproximadamente, de granos de cacao fresco en el primer día de cosecha (día 0), al momento del desgrane de los frutos maduros y sanos de cacao.

Los lotes de granos frescos (masa fermentante) fueron depositados inmediatamente en los dos fermentadores localizados en el cuarto de beneficio de Chuao. Se tomó un total de 20 muestras por mes (mayo, junio y julio) de 450 g cada una, de la parte superior e inferior, extremos y centro de los fermentadores, según diseño aleatorio descrito por el Código de Regulaciones Federales Proctor y Meullnet (1998) y AOACI (2011). De estas 20 muestras por mes se obtuvo un lote que fue congelado para su posterior análisis.

Granos fermentados (GF)

Las muestras correspondientes a granos fermentados a 45 ± 2 °C, se tomaron el último día del proceso de fermentación (5 días) en la región de Chuao, bajo el mismo protocolo señalado anteriormente.

Granos fermentados y secados al sol (GFS)

El secado se efectuó durante 5 días con remociones de dos veces al día y recogiendo en cesta para protegerlo de la humedad nocturna. Las muestras del cacao fermentado y secado al sol (9 kg aproximadamente) se tomaron siguiendo el mismo procedimiento anterior, pero en el patio de cemento (plaza de Chuao) el día de secado.

Granos fermentados, secados al sol y tostados (GFST)

Del lote de 9 kg de GFS, se tomaron 4,5 kg para el tostado experimental en condiciones controladas

de laboratorio. El tostado se realizó según las consideraciones de Hashim y Chaveron (1994) y Mermet *et al.* (1995), en relación con la intensidad de temperatura y tiempo óptimo de tostado (135 °C x 30 min).

Preparación de las muestras para análisis

Las muestras codificadas como Gf y GF fueron tratadas, previas a su análisis, eliminándose la pulpa o mucílago con aserrín, para luego caracterizar los granos enteros.

Propiedades físicas

Las muestras Gf y GF (sin pulpa); como GFS y GFST con testa fueron caracterizadas en sus dimensiones promedio de largo, ancho y espesor, según las metodologías descritas por Stevenson *et al.* (1993). Las correspondientes a granos con testa fueron pesadas antes y después de descascaradas con la finalidad de establecer el peso y porcentaje de la testa (PT). Posteriormente, fueron descascaradas manualmente para la determinación de las dimensiones promedio del grano sin testa. Las muestras de granos sin testa fueron pulverizadas hasta una granulometría de 60 mesh para los respectivos análisis físicos y químicos.

Características químicas, físicas y fisico-químicas

La composición química para todas las muestras de granos Gf, GF, GFS GFST sin testa, se basó en las determinaciones del contenido de humedad, cenizas, proteína cruda (%N x 6,25) y grasa cruda, pH y acidez titulable (expresado como ácido acético) y se determinaron de acuerdo a los métodos descritos por el AOACI (2011).

Perfil de ácidos grasos de la manteca

La composición de ácidos grasos de los lípidos totales de la manteca de cacao, fue determinada según el método de Folch *et al.* (1958) y su cuantificación en un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard, modelo 5880-A, previa extracción de los lípidos totales y preparación de los ésteres metílicos de los ácidos grasos, utilizando el procedimiento descrito por la Norma COVENIN N° 2281 (1985).

Análisis estadístico

El análisis estadístico de los resultados se realizó con los valores promedio de tres réplicas (n=3), en base seca, y se aplicó un análisis de varianza (ANAVAR) de una vía según statistical package for the social sciences (SPSS) categories 13.0 (2004), a un nivel de probabilidad de $P \leq 0,05$ para establecer las diferencias estadísticamente significativas entre los promedios de los parámetros obtenidos en cada uno de los procesos evaluados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Propiedades físicas

Se observan diferencias estadísticamente significativas ($P \leq 0,05$) en los valores del peso con testa y porcentaje de testa por efecto de los procesos de fermentación, secado, y tostado. En el Cuadro 1, se observa que los valores promedio para el peso del grano y el porcentaje de testa en el cacao fresco son 2,14 g y 19,16%. El peso del grano y el contenido de testa disminuyen con la fermentación a valores promedio de 1,87 y 17,11%; lo cual puede ser atribuido a las reacciones químicas y microbiológicas responsables de la descomposición del mucílago que envuelve a las almendras, el cual es drenado. Cuando se somete el cacao fermentado al proceso de secado al sol, tanto el peso del grano como el porcentaje de testa disminuyen de 1,29 a 15,50%, respectivamente, debido a que ocurre evaporación de agua, componentes volátiles y de la acidez.

Varios investigadores señalan que conjuntamente con la pérdida de agua que se produce durante el secado, ocurre una merma de la acidez, específicamente de los ácidos volátiles y libres (Días y Ávila, 1993). Esta disminución de la acidez es favorecida cuando el secado ocurre lentamente, según los autores anteriores, y se establece un balance entre las velocidades de evaporación del líquido en la testa y de la difusión de los líquidos del cotiledón (Jipan y Thien, 1994).

El promedio de peso de semillas (1,26 g) y la proporción de cascarilla o testa (14,3%) coinciden con los reportados por Reyes (1978); Pérez *et al.* (2002, 2006); Lares (2006), para la misma época *San Juanera* y las mismas condiciones de secado y tostado.

Cuadro 1. Características físicas de los granos de cacao de Chuao en diferentes etapas del beneficio.

Parámetros	Peso CT (g)	Peso ST (g)	Largo (CT) (cm)	Ancho (CT) (cm)	Espesor (CT) (cm)	Testa (%)
Gf	2,14±0,93 a	1,73±0,71 a	1,87±0,62 a	2,59±1,32 a	0,72±0,53 a	19,16 a
GF	1,87±0,52 b	1,55±0,82 a	1,91±0,50 a	2,30±0,78 a	0,72±0,53 a	17,11 b
GFS	1,29±0,46 b	1,09±0,30 a	1,68±0,68 a	1,92±1,47 b	0,55±0,20 b	15,50 c
GFST	1,26±0,32 b	1,08±0,29 a	1,71±0,87 a	1,87±1,23 b	0,42 ±0,31 b	14,29 d

CT = Con Testa; ST = Sin Testa; Gf = Granos frescos; GF = Granos fermentados; GFS = Granos fermentados y secados al sol; GFST = Granos fermentados, secados al sol y tostados.

Los resultados expresan como el promedio \pm la desviación estándar (n=300).

Letras distintas en la misma columna indican diferencias significativas ($P \leq 0,05$).

En cuanto al largo (cm) de los granos con testa, este no se vio afectado significativamente ($P \leq 0,05$) por los procesos de secado y tostado. Sin embargo, se observó una ligera disminución estadísticamente significativa ($P \leq 0,05$) en el ancho (cm) y espesor (cm) del grano con testa.

Los criterios de calidad más importantes exigidos por las empresas procesadoras de los granos de cacao son el tamaño promedio del grano, el porcentaje de cáscara o testa, el contenido de humedad, la pureza y la dureza de la manteca de cacao (Powell, 1981; Manual de Productos Básicos, 1991).

Para los fabricantes o pequeños procesadores artesanales, el tamaño del grano es importante porque afecta los porcentajes de testa o cáscara, y por ende el contenido graso de las almendras, determinando de esta manera variaciones en el tiempo de tostado.

El lote debe ser homogéneo en cuanto a tamaño de grano para óptima calidad, ya que la heterogeneidad en el tamaño de los granos induce a quemado de los granos o tostado incompleto. De allí la importancia de tener tamaños de granos uniformes que disminuyan los riesgos durante el proceso de tostado. Generalmente, los usuarios prefieren comprar granos con sus cáscaras, ya que los protege de la contaminación de microorganismos y porque ofrecen, al mismo tiempo, un mayor rendimiento en el contenido de manteca.

La cantidad de testa o cutícula es un índice del rendimiento de la materia prima disponible para el procesamiento; a mayor peso de testa o cutícula, menor cantidad de materia prima aprovechable. Asimismo, el contenido de humedad que retenga la testa incidirá en los costos por peso del producto.

De Witt (1953), citado por Hardy (1961) también reportó una relación aproximada entre el peso del grano y el contenido de testa; con un rango de porcentaje de testa comprendidos entre 10 a 12% para los granos grandes; y de 12 a 16% para granos de menor y mediano tamaño, respectivamente.

En el presente estudio se observó un rango entre 14,29 a 15,50%, para el porcentaje de testa en las muestras secadas, fermentadas y tostadas; similares a los reportados por Lares *et al.* (2012).

En las muestras tomadas en las diferentes etapas del beneficio de secado y tostado se encontraron promedios de peso que varían de 1,26 a 1,29 g. Estos valores son relativamente altos y coinciden con las recomendaciones del Manual de productos básicos (1991); el cual expresa que los valores promedios del peso de grano deben ser mayores a 1 g; ya que si son inferiores, rendirán altos porcentajes de cascarilla con bajos niveles en el contenido graso, lo cual no es rentable para el procesador del cacao.

Composición química, pH y acidez total titulable de los granos de cacao en diferentes etapas del beneficio

En el Cuadro 2, se observan diferencias con respecto al contenido de humedad, donde los valores de esta variable, están en un rango amplio comprendido entre 2,96 a 46,32%. La humedad en los granos de cacao fresco es de 32,50% y aumenta a 46,32% por efecto de la fermentación, lo cual se atribuye a las reacciones inherentes a la biomasa y al hinchamiento del grano. Durante este proceso, se produce agua en la biomasa, con el subsecuente aumento de la humedad (Fondo Nacional del Cacao 1998; Hashim *et al.*, 1999; Reyes y De Reyes, 2000).

Cuando se somete el cacao fermentado al proceso de secado al sol, la humedad disminuye dramáticamente hasta un nivel de 6,68%. Este nivel de humedad es seguro para almacenamiento, ya que tiene como fin completar el proceso de beneficio (deteniendo el proceso fermentativo) y eliminar la humedad del grano, que al final de la fermentación se estima entre 45 a 60% y luego descender a valores comprendidos entre 7 a 8% por efecto del secado. Este rango fue establecido por COVENIN (1995) como parámetro de calidad

y es requerido por los mercados internacionales para la comercialización del cacao.

Debido a que durante el secado continúan sucediendo los procesos bioquímicos de carácter enzimático, necesarios para la aparición de las sustancias precursoras del sabor y aroma deseables en el cacao de buena calidad, el mismo debe realizarse lentamente, pues un mal secado la deteriora. Si las almendras se secan muy rápido, la cutícula exterior lo hace primero, quedando internamente húmedas, presentando una apariencia “engrinchada”, con mayor nivel de acidez, perdiendo valor comercial (Jipan y Thien, 1994).

El proceso de tostado se realizó a 150 °C sobre el producto fermentado y seco; se obtuvo un valor promedio de 2,96% de humedad, el cual es mucho más bajo que el obtenido con el proceso de secado al sol, lo cual es más seguro para almacenamiento y transformación.

Ortiz de Bertorelli *et al.* (2009) reportaron valores de humedad de 39,69% para el grano fresco, de 44,58% para el fermentado y de 4,55% para el seco; valores que difieren a los que se presentan en este estudio, debido posiblemente al tipo de cacao usado y a la aplicación de metodologías distintas en el beneficio.

Cuadro 2. Composición química (g/100 g, expresado en base seca), pH y la acidez titulable de los granos de cacao de Chuao en diferentes etapas del beneficio.

Parámetros	Humedad (%)	Proteína cruda (%)	Grasa cruda (%)	Cenizas (%)	Acidez (meq. de NaOH /g de muestra)	pH
Gf	32,50±0,42 b	14,42±0,50 a	45,45±0,38 c	4,30±0,04 a	1,72±0,07 b	6,48±0,09 a
GF	46,32±0,28 a	13,03±0,12 b	50,56±0,18 b	3,46±0,17 b	1,83±0,06 a	5,30±0,09 b
GFS	6,68±0,13 c	12,89±0,14 b	52,85±0,21 a	3,02±0,07 b	1,55±0,04 c	5,04±0,02 b
GFST	2,96±0,01 d	12,53±0,01 b	51,40±0,05 b	3,68±0,01 b	1,30±0,01 c	5,18±0,01 b

Gf= Granos frescos; GF= Granos fermentados; GFS= Granos fermentados y secados al sol; GFST= Granos fermentados, secados al sol y tostados.

Los resultados expresan el promedio ± la desviación estándar (n=3).

Letras distintas en la misma columna indican diferencias significativas (P≤0,05).

Se observó variabilidad para el contenido de las proteínas y cenizas en todas las muestras analizadas, con un rango de 12,53 a 14,42% y de 3,02 a 4,30%, respectivamente. La variación en la disminución del contenido de proteínas y cenizas del cacao fresco con respecto al cacao fermentado, y al fermentado y secado al sol, es debida a la gran actividad microbiológica que se desarrolla en el proceso de fermentación y del requerimiento de sustratos (proteínas y minerales) para realizarlo; así como también, al efecto de arrastre de estos constituyentes por el drenado que se produce durante la fermentación.

Estudios recientes han demostrado alteraciones o cambios en los componentes a nivel estructural dentro de los cotiledones durante el transcurso de la fermentación, acompañados a su vez de numerosos cambios subcelulares de importancia en las reacciones químicas ocurridas también en el proceso de secado y tostado (De Brito *et al.*, 2000). Álvarez (1998), señaló que las proteínas de los granos de cacao curados durante el tostado ocasionan productos de bajo peso molecular como aminoácidos libres, amonio, aminos, sulfuro de hidrógeno, mercaptanos metílicos, dimetilsulfuros, entre otros; los cuales participan en la formación de compuestos aromáticos característicos del cacao tostado.

El contenido de grasa cruda de los granos, osciló entre 45,45 a 52,85%, en las diferentes condiciones y procesos. Pérez *et al.* (2002) y Lares (2007) reportaron resultados semejantes al límite superior del rango en cacaos de la región de Chuao en la cosecha *San Juanera*. Diversos estudios han reportado que los granos descascarados de diferentes orígenes tienen un rendimiento promedio entre el 53 y 56% de grasa cruda, dependiendo de la variedad (Manual de productos básicos, 1991).

Se observó aumento en el contenido de grasa después del proceso de fermentación, lo cual podría estar asociado a la actividad microbiana, que haría que esta quede más expuesta, o que por rearrreglos internos de la estructura de las células sea de más fácil extracción; sin embargo deben realizarse estudios a nivel de ultra estructura. Cuando se realizó el proceso de secado, también se evidenció un aumento del contenido relativo de la grasa, por facilitarse el proceso de extracción de agua.

Los valores de pH y acidez en los procesos evaluados estuvieron entre 5,30 a 6,48 y $1,30 \pm 0,06$ meq de NaOH /g de muestra, respectivamente. El pH en el cacao fresco fue de 6,48, disminuyendo significativamente ($P \leq 0,05$) por efecto de la fermentación a $5,30 \pm 0,09$. Las reacciones fermentativas, producto de la acción microbiológica sobre los azúcares presentes en el mucílago genera altos niveles de ácido acético (Quesnel, 1967 y 1965 citado por Voigt *et al.*, 1993), el cual constituye el ácido predominante de las almendras y el causante de su acidificación. Asimismo, se producen procesos proteolíticos que ocurren en el interior de los cotiledones durante el proceso de fermentación (Biehl *et al.*, 1985). Con respecto a la acidez, hubo un aumento significativo al comparar el cacao crudo con el fermentado ($1,72$ a $1,83$ meq. de NaOH /g de muestra).

Al comparar la acidez del cacao fresco ($1,72$ meq de NaOH /g de muestra), con la del cacao secado al sol ($1,55$ meq de NaOH /g de muestra) se observó una disminución significativa ($P \leq 0,05$) de la misma, atribuida a una merma de los componentes volátiles por efecto del secado; principalmente de los ácidos orgánicos volátiles y a la formación de compuestos no volátiles precursores del "flavor". Hashim *et al.* (1999), señalaron que el proceso de secado tiene como fin completar el proceso oxidativo iniciado durante la fermentación y que juega un rol importante en la reducción de la astringencia, amargor y la acidez de las almendras.

Además, se observó una disminución significativa de la acidez por efecto del tostado a 150°C pasando de $1,55$ meq de NaOH /g de muestra en el cacao secado al sol a $1,30 \pm 0,01$ meq de NaOH /g de muestra, en los granos tostados; coincidiendo con lo reportado por Pérez *et al.* (2002) y Lares (2007).

Jinap y Dimick (1990), plantearon que las concentraciones significativas de los ácidos residuales encontrados en los productos derivados de los granos, podrían ser el resultado de las altas concentraciones iniciales encontradas en las almendras tratadas. La formación de ácidos grasos volátiles de cadena corta está relacionada con el grado de aireación de la masa en fermentación y su contribución al sabor y aroma del chocolate es dependiente de la concentración de los mismos (López y Quesnel, 1973; Jinap y Thien, 1994).

De igual forma, Jinap y Dimick (1990) evaluaron el efecto del tostado sobre el pH y la acidez de granos curados comerciales provenientes de 13 países, encontrando que un efecto prolongado en el tostado produce una disminución de la fracción de los ácidos volátiles, con ligero incremento en el pH, lo cual concuerda con nuestros resultados al comparar el proceso de secado y tostado por separado. Los citados autores, clasificaron los granos curados procedentes de Chuao como ligeramente ácidos y con valores de pH intermedio.

Composición de ácidos grasos de la manteca extraída de los granos de cacao en diferentes etapas del beneficio

Como se observa en el Cuadro 3, el porcentaje de ácidos grasos insaturados y saturados en el cacao fresco (34,96 y 54,42%, respectivamente), son ligeramente mayores que en el cacao fermentado (34,22 y 53,44%, respectivamente); también, mayores que en el cacao fermentado y secados al sol (34,04 y 51,37%, respectivamente). Esta disminución se puede relacionar al efecto de la fermentación, ya que los microorganismos en general presentes consumen los nutrientes para su reproducción.

Del mismo modo, se ha reportado que las bacterias fermentativas son capaces de oxidar y transformar ciertos compuestos, causando la muerte del embrión, produciendo gran cantidad de CO₂ y de agua (Forsyth, 1952 y Hardy, 1960; citados por Hansen *et al.*, 1998).

Los valores encontrados de ácidos grasos saturados de los granos del cacao fermentado, secado al sol y tostado fue 52,43% y para el cacao fermentado y secados 51,37%, observándose que el ligero aumento podría ser atribuido al proceso de tostado o a factores tales como rearrreglo en el grado de saturación de los ácidos grasos, por lo que se recomendaría un estudio estructural por resonancia magnética nuclear (RMN) de estos ácidos grasos.

Los niveles de los ácidos grasos insaturados fueron menores que los saturados, lo cual es característico de estas grasas (Sotelo *et al.*, 1990; Bruni *et al.*, 2000). El porcentaje de ácidos grasos insaturados de los granos del cacao fermentado y secados al sol fue de 34,04%; menor que los del

cacao fermentado secado y tostado. El contenido de ácidos grasos insaturados de estos últimos, es mayor, aunque no significativo ($P \leq 0,05$), al compararse con el secado al sol (Cuadro 3), se puede inferir que en el tostado se produce un rearrreglo en el grado de saturación de los ácidos grasos induciendo a un aumento de los ácidos grasos insaturados.

El grado de saturación de las grasas incide en su punto de fusión, es decir a menor grado de insaturación, disminuye el punto de fusión (Chaiseri *et al.*, 1989).

La temperatura del punto de fusión de la manteca de cacao es un factor de suma importancia para la industria chocolatera, especialmente en confitería y en la fabricación de barras (Cook y Meursing, 1982; Martin, 1987) dado que a temperatura ambiente y de almacenamiento la manteca es firme pero tiende a fluir a temperatura corporal.

El punto de fusión proporciona los indicios más importantes sobre las cualidades funcionales de la manteca de cacao que es el componente que determina su dureza y produce en la boca la sensación a chocolate (Lehrian y Kenney, 1980). De allí la importancia de la determinación de la composición y la relación de ácidos grasos saturados e insaturados.

Cabe señalar que la combinación de ácidos grasos saturados e insaturados en el cacao le confiere unas características particulares, ya que los triglicéridos de su manteca son una combinación de ácidos grasos saturados (palmitico y esteárico) y ácidos grasos insaturados (oleico y linoleico) en niveles significativos y bajo la forma de triglicéridos monoinsaturados, tales como POP, POS y SOS; donde P, S y O corresponden a las abreviaciones de los residuos de los ácidos grasos palmítico, esteárico y oleico, respectivamente; sin considerar su posición en la molécula de triglicéridos (Chaiseri *et al.*, 1989) y en correlación con el grado de dureza de la manteca de cacao (Lehrian y Keeney, 1980).

Las características de dureza de la manteca de cacao están relacionadas con los altos niveles de ácidos grasos saturados razón por la cual estas mantecas son más duras o firmes (Chaiseri *et al.*, 1989).

Cuadro 3. Composición de ácidos grasos de la manteca extraída de los granos de cacao de Chuao en diferentes etapas del beneficio.

Parámetros	C16:0* (ácido palmítico)	C16:1* (ácido palmitoleico)	C18:0* (ácido estearico)	C18:1* (ácido oleico)	C18:2* (ácido linoleico)	% ácidos grasos saturados	% ácidos grasos insaturados
Gf	31,32±0,01 a	0,61±0,02 d	23,10±0,01 b	26,72±0,03 a	7,631±0,01 b	54,42±0,01 a	34,96±0,01 b
GF	30,43± 0,01 a	0,71±0,01 c	23,01±0,01 b	26,43±0,02 a	7,09±0,03 b	53,44±0,04 b	34,22±0,02 b
GFS	27,99±0,01 b	0,80±0,01 b	23,38±0,02 b	25,66±0,01 b	7,58±0,04 b	51,37±0,01 d	34,04±0,01 b
GFST	27,42±0,01 b	1,11±0,02 a	25,02±0,00 a	25,53±0,01 b	8,55± 0,01 a	52,43±0,01 c	35,19±0,01 b

Gf =Granos frescos; GF=Granos fermentados; GFS=Granos fermentados y secados al sol; GFST=Granos fermentados, secados al sol y tostados.

*Los resultados expresan el promedio ± la desviación estándar. Letras distintas en la misma columna indican diferencias significativas ($P \leq 0,05$).

En el Cuadro 3, se observa el perfil de ácidos grasos de la manteca extraída de Gf, GF, GFS y GFST. Los ácidos palmíticos, oleicos y esteáricos son los ácidos grasos más representativos y en menor concentración se observa el ácido linoleico y palmitoleico. La disminución que se observa en la concentración del ácido palmítico es por efecto del proceso de secado al sol. El proceso de fermentación transforma ciertos compuestos; como por ejemplo las enzimas que actúan sobre los polifenoles y las proteínas, atribuyendo que en los ácidos grasos podrían estar ocurriendo reacciones similares.

El ácido linoleico muestra concentraciones semejantes, al comparar el cacao crudo con el cacao fermentado y el cacao fermentado y secado al sol, a diferencia del cacao fermentado, secado al sol y tostado, donde se aprecia un aumento. En el caso del ácido palmitoleico se observó un aumento significativo ($P \leq 0,05$) en los tres procesos.

Existen versiones divergentes sobre las ventajas de las grasas del chocolate. Pero se ha demostrado que la manteca de cacao no afecta las concentraciones de colesterol total, ni de lipoproteínas de baja densidad (LDL), posiblemente por el efecto del ácido esteárico o a la composición única de sus ácidos grasos, que sumado a sus componentes fenólicos, le confieren propiedades metabólicas especiales (Decker, 1996).

Al comparar el porcentaje de ácido palmítico y oleico en los GFS y GFST, no se observaron diferencias, mientras que en el ácido esteárico si se observó un aumento. Los ácidos linoleico y palmitoleico tendieron a aumentar significativamente ($P \leq 0,05$) por efecto del tostado; asociándose estos resultados con reacciones entre los ácidos grasos insaturados de oxidación o rearrreglos en la estructuras de los ácidos grasos saturados.

CONCLUSIONES

Se observó disminución en el porcentaje de la testa por efecto de la fermentación y tostado, lo cual es de interés para la industria; ya que éste se relaciona con el contenido de grasa. Igualmente, diferencias estadísticamente significativas en la composición proximal y en el contenido de ácidos grasos saturados por efecto del beneficio los cuales disminuyen.

El contenido de los ácidos grasos insaturados se mantiene constante hasta experimentar un aumento no significativo durante la etapa del tostado.

La evaluación del perfil de ácidos grasos es importante en las diferentes etapas del beneficio, ya que la calidad de un chocolate está en función de la cantidad y tipo de ácidos grasos.

Con los datos obtenidos en esta investigación se puede establecer los índices de calidad del producto final de esta región.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen el financiamiento al Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología FONACIT a través de los Proyecto No. 2002000378 y 2000000199 y al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CDCH) a través del Proyecto individual PI 09-00-7035-2007.

LITERATURA CITADA

- Alvarez, C., E. Pérez, E. Cros, M. Lares, F. Davrieux and S. Assemat. 2012. The use of near infrared spectroscopy to determine the fat, caffeine, theobromine, and (-) epicatechin, contents in unfermented and sun-dried *Criollo* cocoa. *Journal of NIRs*. 20(2):307-315.
- Álvarez, C. 1998. Caracterización, física, química y físico-química de granos tostados de cacao (*Theobroma cacao* L.) cosechados en tres zonas del estado Aragua: Chuao, Cuyagua y Cumboto. Tesis de Maestría. Curso Interfacultades de Postgrado en Ciencia y Tecnología de Alimentos. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias.
- Association of Official Analytical Chemists International (AOACI). 2011. Official Methods of Analysis of the A.O.A.C.I. Ed. K. Helrich, USA, Washington.
- Biehl B., B. Meyer, G. Crone and L. Pollmann. 1985. Chemical and physical changes in the pulp during ripening and post harvest storage cocoa pods. *J. Sci. Food Agric*. 48:189-208.

- Bruni, R., E. Bianchini, L. Betarello and G. Sacchetti. 2000. Lipid Composition of Wild Ecuadorian *Theobroma subincanum* Mart. seeds and comparison with two varieties of *Theobroma cacao* L. J. Agric. Food Chem. 48:691-694.
- Chaiseri, S., D. H. Arruda, G. A. Dimick and G. A. Enrique. 1989. Thermal Characteristics and Composition of fats from *Theobroma* species. Turrialba. 39(4):468-472.
- Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN). 1995. Norma venezolana N° 50. Clasificación de lotes de granos de cacao de acuerdo a las proporciones de granos defectuosos. Ministerio de Fomento. Caracas. Venezuela.
- Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN) N° 2281-85. 1985. Aceites y grasas vegetales. Determinación de ácidos grasos por cromatografía de gases. Norma Venezolana. Fondo Norma. Ministerio de Fomento. Caracas. Venezuela.
- Cook, L. R. and E. H. Meursing. 1982. Chocolate production and use. Harcourt, Brace Jovanovich Inc., New York.
- Cross, E. 2000. Factores condicionantes de la calidad del cacao. In: Memorias del I Congreso del Cacao y su Industria, Maracay, estado Aragua. pp. 16-32.
- Cross, E. et N. Jean-Jean. 1997. Formation de L'arome cacao. In: Cacao et Chocolat production, utilization caractéristiques. Lavoisier (Paris), á paraitre. Memorias del I Congreso del Cacao y su Industria, Maracay, estado Aragua.
- De Brito, S., E. P. García, N. Gallo, M. Cortelazzo and L. Angelo. 2000. Structural and chemical changes in cocoa (*Theobroma cacao* L.) during fermentation, drying and roasting. J. of the Sci. of Food Agric. 81:281-288.
- Decker, E. A. 1996. The role of stereospecific saturated fatty acid positions on lipid nutrition. Nutr Rev. 54(4Pt1):108-110.
- Dias, J. and M. Ávila. 1993. Influencia do sistema de secagem na acidez das amendoas do cacau (*Theobroma cacao* L.). Agrotrópica. 5(1):19-24.
- Folch, J., M. Lees and G. Sloane. 1958. A simple method for isolation and purification of total lipids from tissues. J. Biol. Chem. 266:497-509.
- Fondo Nacional del Cacao (FONCACAO). 1998. Manual técnico del cultivo del cacao en Venezuela (versión actualizada). Ministerio de Agricultura y Cría. Fondo de Investigaciones Agropecuarias. Estación Experimental de Miranda. Venezuela. 133 p.
- Hansen, C., M. Del Olmo and C. Burri, 1998. Enzyme activities in cocoa beans during fermentation. Journal of the Science of Food Agriculture. 77:273-281.
- Hashim, L. and H. Chaveron. 1994. Extraction and determination of methylpyrazines in cocoa beans using coupled steam distillation-microdistillator. Food Research International 27:537-544.
- Hashim, P., S. Jinap, M. Sharifah and A. Asbi. 1999. Effect of drying time, bean depth and temperature on free amino acid, peptide-N, sugar and pyrazine concentrations of Malaysian cocoa beans. J Sci. Food Agric. 79:987-994.
- Hardy, F. 1961. Manual del cacao. IICA-Turrialba, Costa Rica. 436 p.
- Jinap, S. and P. Dimick. 1990. Acidic characteristics of fermented and dried cocoa beans from different countries of origin. J. Food Sci. 55(2):547-550.
- Jipan, S. and J. Thien. 1994. Effect of drying on acidity and volatile fatty acids content of cocoa beans. J. Sci. Food Agric. 65:67-75.
- Lares, A. 2006. Evaluación del perfil de ácidos grasos en la manteca de cacao de Chuao en diferentes etapas del beneficio. Trabajo de ascenso al escalafón de asistente. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. pp. 110-322.
- Lares, M. 2007. Diferenciación, caracterización y composición lipídica de la manteca extraída del cacao en dos de los procesos poscosecha. Tesis Doctoral. Postgrado Interfacultades en

- Ciencia y Tecnología de Alimentos. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. pp. 38-52.
- Lares, M., R. Gutiérrez, E Pérez y C. Álvarez. 2012. Efecto del tostado sobre las propiedades físicas, composición proximal y perfil de ácidos grasos de la manteca de cacao proveniente de la zona de Barlovento, estado Miranda. UDO AGRÍCOLA. 12(2):439-446.
- Lehrian, D. W. and P. G. Kenney. 1980. Changes in lipid components of seeds during growth and ripening of cocoa fruit. J. Am. Oils Chem. Soc. 2:61-65.
- Lopez, A. S. and V. C. Quesnel. 1973. Volatile fatty acid production in cocoa fermentation and the effect on chocolate flavour. J. Sci. Food Agric. 24:39-326.
- Manual de Productos Básicos. 1991. Cacao Fino de Aroma. Estudio de la producción y el comercio mundial. Centro de Comercio Interno UNCTAD/GATT, Ginebra. 60 p.
- Martin Jr., R. A. 1987. Chocolate. Adv. Food Sci. 31:211-342.
- Mermet, G., E. Cros et G. Georges. 1995. Étude préliminaire de l'optimisation des paramètres de torréfaction du cacao. Consommation des précurseurs d'arome, développement des pyrazines, qualité organoleptique. Café, cacao y té. 36(4):285-290.
- Ortiz de Bertorelli, L., L. Graziani de Fariñas y R. L. Gervaise. 2009. Influencia de varios factores sobre las características del grano de cacao fermentado y secado al sol. Agronomía Trop. 59 (2):119-127.
- Pérez, E., C. Álvarez y M. Lares. 2002. Características físico y químicas de los granos de cacao (*Theobroma cacao* L.) fermentados, secos y tostados de la región de Chuao. Agronomía Trop. 52(2):161-172.
- Pérez, E., M. Lares y C. Álvarez. 2006. Primer Informe N° S1-2002000378, del Proyecto de FONACIT titulado: Estudio del perfil de calidad y de las características físicas y químicas en almendras de cacao fino aromático (*Theobroma cacao* L.) de la región de Chuao según la época de mayor cosecha y comercialización.
- Powell, B. D. 1981. Calidad de las almendras de cacao. Necesidades del fabricante. El Cacacero Colombiano. 20:24-31.
- Proctor, A. and J. F. Meullnet. 1998. Sampling and sample preparation. In S.S Nielsen (Ed) Food Analysis Second Edition Aspen Publishers, Gaithersburg, Maryland. pp. 71-82.
- Reyes, H. y C. L de Reyes. 2000. El cacao en Venezuela. Moderna Tecnología para su cultivo. Edit. Chocolates El Rey. Caracas, Venezuela. 270 p.
- Sotelo, A., B. Lucas, L. Garza and F. Giral. 1990. Characteristics and fatty acid content of the fat of seeds of nine wild Mexican plants. J. Agric. Food Chem. 38:1.503-1.505.
- Statistical Package for the Social Sciences (SPSS) Categories 13.0. 2004. JJ. Meulman and WJ. Heiser SPSS, Inc. Web site at. Disponible en: <http://www.spss.com> or contact, SPSS Inc. Chicago, IL USA.
- Stvenson, C., J. Corven y G. Villanueva. 1993. Manual para el análisis de cacao en el laboratorio. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. Red Regional de generación y Transferencia de Tecnología en Cacao. San José de Costa Rica. 66 p.
- Voigt, J., B. Biehl and S. Wazir. 1993. The major seed proteins of *Theobroma cacao* L. Food Chem. (47):145-151.