

ISBN: 978-958-5542-54-9



CARTILLA

QUÍMICA DEL PROCESAMIENTO DEL CACAO



Cartilla

QUÍMICA DEL PROCESAMIENTO DEL CACAO

Instituto Universitario de la Paz – UNIPAZ

Editorial: Instituto Universitario de la Paz – UNIPAZ

Representante legal: Oscar Orlando Porras Atencia

Página web: www.unipaz.edu.co

ISBN: ISBN: 978-958-5542-54-9

OSCAR ORLANDO PORRAS ATENCIA
Rector Instituto Universitario de la Paz - UNIPAZ

MÓNICA MARÍA PACHECO VALDERRAMA
Directora de Escuela de Ingeniería Agroindustrial

Qca. IVETTE EUNICE CASTIBLANCO CASTIBLANCO
Compiladora

Qca. IVETTE EUNICE CASTIBLANCO CASTIBLANCO
Diseñadora

Ing. SERGIO ANDRÉS LESMES ALFONSO
Prologuista

Barrancabermeja - Colombia, 2021

PRÓLOGO

El Instituto Universitario de la Paz- UNIPAZ, en concordancia con la misión que le asiste: “*contribuir al desarrollo humano, urbano y rural del Magdalena Medio y del país, entendido éste como la transformación de las condiciones económicas, sociales, políticas y culturales de la población, formando mujeres y hombres que con dignidad trabajen por la paz y la armonía con la naturaleza*”, por medio de la Escuela de Ingeniería Agroindustrial pone a disposición de estudiantes, docentes y comunidad en general la **Cartilla Química del Procesamiento del Cacao**, como una herramienta que recopila los conocimientos químicos del fruto insignia de Santander: El cacao.

Nos complace y llena de orgullo aportar esta valiosa cartilla que acentúa las fortalezas de los campesinos cacaoteros, mismos que jalonan su economía familiar y con ella la de toda una región. Reconocer la composición química y transformación del grano durante cada etapa resulta de transcendental conocimiento, pues permite a los productores comprender las razones de su finura, aroma y sabor, tales que le han ganado al cacao de origen santandereano gran prestigio internacional.

Hoy por hoy, el cacao representa un camino de progreso y de paz para muchas familias cacaoteras que ven sus sueños convertidos en esperanza a través del conocimiento e importancia de la mejorar en la productividad, el beneficio y la transformación del grano, aquí plasmado desde la óptica de la química.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	6
GENERALIDADES.....	7
TIPOS DE CACAO.....	8
Cacao “Criollo”:	8
Cacao “Forastero”:	9
Cacao “Trinitario”:	10
DESCRIPCIÓN BOTÁNICA DEL CACAO	11
MORFOLOGÍA DEL CACAO	12
PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CACAO	15
QUÍMICA EN EL PROCESO DE PRODUCCION DE CACAO	17
FERMENTACIÓN	17
Proteínas.....	17
Carbohidratos.....	19
Lípidos	20
Polifenoles	21
Metilxantinas	22
Aldehídos	23
Esteres.....	23
Cetonas.....	24
Ácidos	24
Alcoholes	24
SECADO.....	25
Carbohidratos.....	25
Ácidos	25
TOSTADO.....	25
Proteínas.....	25
Carbohidratos.....	27
Pirazinas	28
Aldehídos	28
FABRICACIÓN DEL CHOCOLATE	29
Carbohidratos.....	29
Aldehídos	29
Lípidos	30
BIBLIOGRAFÍA	31

TABLA DE FIGURAS

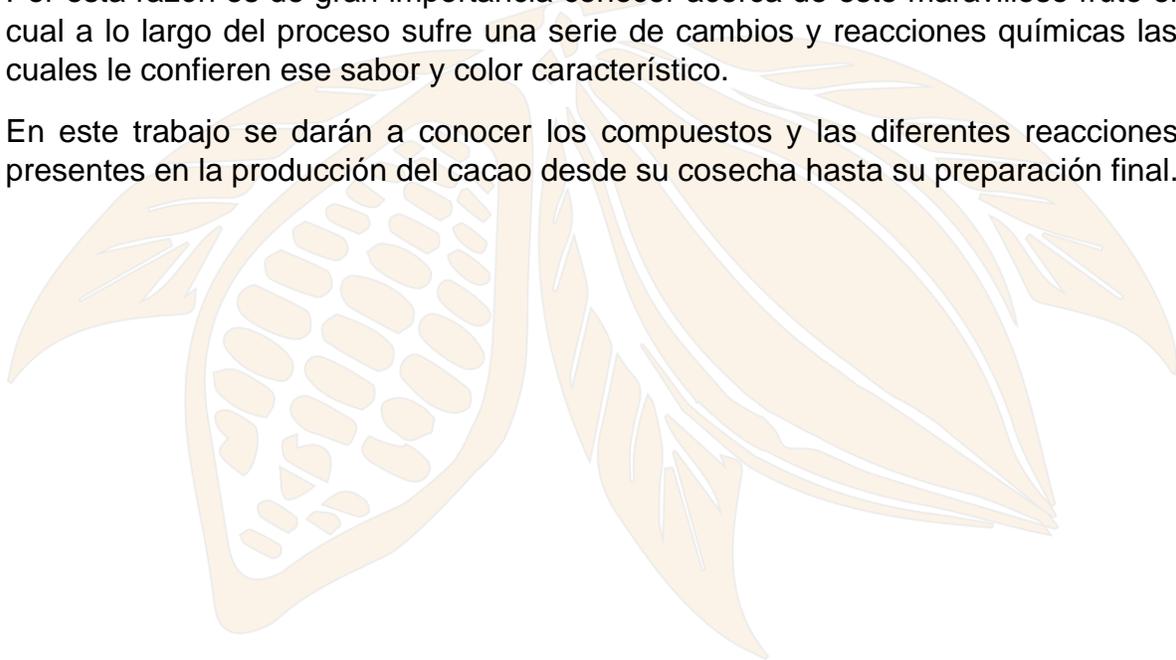
Figura 1. Cacao criollo	8
Figura 2. Cacao forastero	9
Figura 3. Cacao trinitario	10
Figura 4. Fruto del cacao	11
Figura 5. Semilla del cacao.....	12
Figura 6. Planta de cacao	12
Figura 7. Hojas de cacao	13
Figura 8. Flores de cacao.....	14
Figura 9. Fruto de cacao	15
Figura 11. Aminoácidos hidrófobos liberados en la fermentación	18
Figura 12. Posible mecanismo de reacción de transformación del triptófano en el proceso de fermentación de los granos de cacao.....	19
Figura 13. Estructura de los 3-flavan-oles principales, presentes en el cacao y el chocolate.....	21
Figura 14. Oxidación de fenoles por la enzima polifenol oxidasa.....	22
Figura 15. Estructura de la teobromina y la cafeína.	23
Figura 16. Reacción de producción del acetato de etilo durante la fermentación	23
Figura 17. Reacción tipo Strecker para la formación de aldehídos durante el proceso de tostado de los granos de cacao.	27
Figura 18. Deshidratación de azúcares	27
Figura 19. Producción de pirazinas	28
Figura 20. Estructura del 2-Fenil-5- meti-1,2-Hexenal.....	29

INTRODUCCIÓN

El chocolate o el elixir de los dioses, altamente consumido por todas las generaciones, tiene su origen en una planta conocida comúnmente como Cacao cuyo nombre técnico es *Theobroma cacao* L¹, es rico en ácidos grasos, proteínas, polifenoles, carbohidratos y otros compuestos bioactivos². Se siembra principalmente en regiones cálidas y húmedas en más de 50 países de los cuales 23 son de América latina, uno de los países productores de este producto es Colombia el cual basa una parte de su economía en ello, siendo uno de los principales productores en la región y el mundo.

Por esta razón es de gran importancia conocer acerca de este maravilloso fruto el cual a lo largo del proceso sufre una serie de cambios y reacciones químicas las cuales le confieren ese sabor y color característico.

En este trabajo se darán a conocer los compuestos y las diferentes reacciones presentes en la producción del cacao desde su cosecha hasta su preparación final.



GENERALIDADES

El cacao es un cultivo tropical presente principalmente en los continentes de Asia, Oceanía, África y América, este se usa como materia prima para la fabricación de chocolate de mesa, confitería y productos cosméticos, siendo utilizado principalmente la almendra o grano la parte del cacao más utilizada.

El *Theobroma cacao* L, es la única especie del género *Theobroma* que ha sido explotada industrialmente.

Se clasifica **taxonómicamente** como ³:

Reino: Vegetal

Tipo: Espermatofita

Subtipo: Angiosperma

Clase: Dicotiledóneas

Subclase: Dialisépalas

Orden: Malvales

Familia: Esterculiácea

Tribu: Buettneriea

Género: *Theobroma*

Especie: *Cacao*

Nombre común: Cacao



7

¿SABÍAS
QUÉ...?

Su nombre científico es *Theobroma cacao*, que en griego significa "Alimento de Dioses" (Theos: Dios - broma: alimento). Dicha denominación fue otorgada por el botánico sueco, Carl Von Linné, conocido por ser el Padre de la Taxonomía, tras haber desarrollado la nomenclatura binómica para clasificar y organizar los animales y plantas.

TIPOS DE CACAO

Existen tres tipos de cacao, de los cuales se derivan los más de 14000⁴ híbridos y clones que actualmente se cultivan a nivel mundial, los cuales son: Criollo, Forastero y Trinitario.

Cacao “Criollo”: Su nombre técnico es (*Theobroma cacao L. ssp. Cacao Cuat*) se origina en la región norte de Sur América y Centro América, se ha cultivado desde la época precolombina posee un sabor suave y aromático, su vaina es amarilla o roja, la almendra es grande, redondeada y con cotiledones de color blanco (Figura 1), presenta baja resistencia a las plagas y el cambio climático y sus rendimientos son bastante bajos⁵, no se siembra mucho, está presente principalmente en América Central, Sri Lanka, Samoa y Venezuela , siendo este último el principal productor de esta variedad en específico.⁵

8

Figura 1. Cacao criollo



¿SABÍAS
QUÉ...?

Los mayas fueron pioneros en “domesticar” el cultivo del cacao, utilizándolo incluso como moneda y ofrenda a sus dioses. Diez granos de cacao compraban un conejo.

Cacao “Forastero”: Su nombre técnico es (*Theobroma cacao L. sssp. Shaerocarpum Cuat*), se ha cultivado desde tiempos históricos, a diferencia del cacao criollo sus granos son pequeños y planos, los cotiledones violetas. Presentan varias subvariedades las cuales se siembran en África occidental y América del sur, la variedad más conocida de este tipo es el Amelonado, esta se encuentra principalmente en África occidental, este tipo de cacao representa el 90% de la producción mundial de cacao, son ampliamente utilizados para la fabricación de cacao en polvo, manteca de cacao y chocolate con leche/negro, su fruto se caracteriza por tener frutos ovalados y cortos, sus colores pueden variar entre el verde y el amarillo al madurar, son de superficie lisa, con corteza gruesa y lignificada en su interior (Figura 2).

9

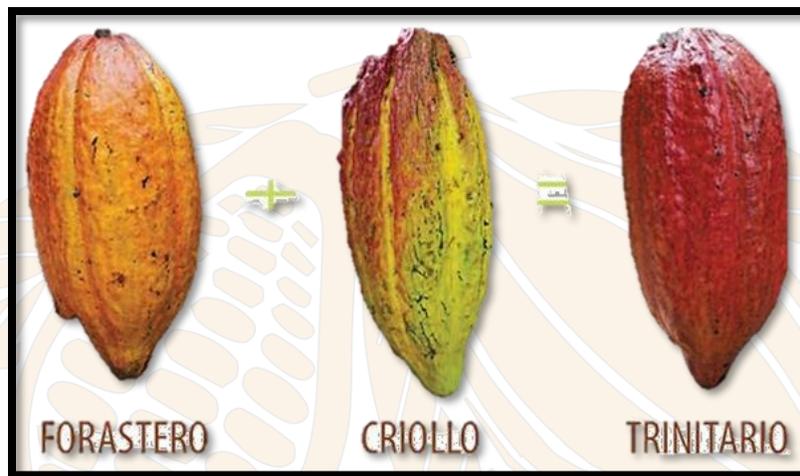
Figura 2. Cacao forastero



Cacao “Trinitario”: Este tipo de cacao es una mezcla entre cacao forastero y cacao criollo, morfológica y genéticamente son muy variados, presentan altos rendimientos y son muy resistentes a las plagas, este tipo de cacao se cultiva principalmente en las Indias occidentales, Centro y Sur América. La planta es robusta, y sus frutos son verdes o pigmentados y con semillas que van desde el violeta oscuro al rosa pálido¹, esta variedad en específico presenta fuertes caracteres básicos de chocolate y cierto sabor a vino⁵, junto con el cacao trinitario son reconocidos mundialmente como un producto excelente calidad. La Figura 3 muestra la cómo se perciben los tres tipos de cacaos.

10

Figura 3. Cacao trinitario



¿SABÍAS
QUÉ...?

Existen tres tipos de cacao: el *Cacao Criollo*, caracterizado por su aroma intenso, de bajo amargor y muy fino, aunque susceptible ante enfermedades propias del cultivo. *Cacao Forastero* o *Amazónico*, mucho más rústico y resistente que el criollo, su cosecha es más abundante, aunque es mucho menos aromático. Y finalmente, el *Cacao Trinitario*, mezcla de los dos anteriores que resulta en un cacao de fino aroma, resistente a plagas y de excelente calidad.

DESCRIPCIÓN BOTÁNICA DEL CACAO

Descripción del fruto: El fruto (mazorca) en el caso del cacao criollo es una baya con forma ovalada o esférica de aproximadamente 25 -30 cm de largo por 10 - 15cm de grosor, y pesa en promedio 250-300 g, puede tener coloración amarillo, pardo o rojizo con rallas longitudinales (Figura 4).³

Figura 4. Fruto del cacao



11

¿SABÍAS

QUÉ...?

Entre los países productores que exportan exclusiva o parcialmente cacao fino o de aroma, se encuentran Colombia, Papúa Nueva Guinea, Costa Rica, Perú, Dominica, República Dominicana, Ecuador, Santa Lucía, Granada, Santo Tomé y Príncipe, Indonesia, Trinidad y Tobago, Jamaica, Madagascar y Venezuela, siendo el de nuestro país uno de los favoritos por sus propiedades aromáticas, exquisito sabor y calidad excepcional.

Descripción de la semilla: También conocida como almendras, se encuentra cubierta por una pulpa tipo mucilaginoso, color blanco y sabor dulce agradable al paladar, sus dimensiones suelen estar entre 15-30 mm de largo, 8-20 mm de ancho y 5-15 mm de grosor, la cantidad de semillas por fruto varía según la especie en algunas pueden ser 24 a 30, mientras en otros pueden ser 60 a 70 (Figura 5).³

Figura 5. Semilla del cacao

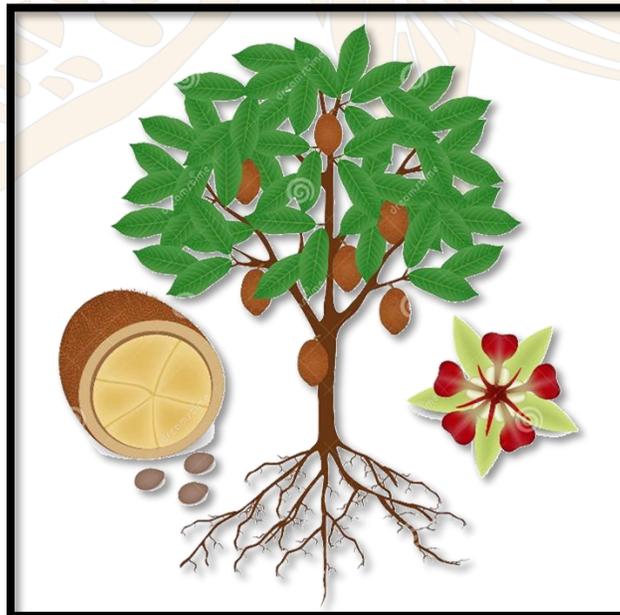


12

MORFOLOGÍA DEL CACAO

Planta: Es un árbol tipo arbusto semicadúcfolio glabro o parcialmente pubescente en ejes jóvenes, su corteza es oscura de coloración gris-café, con ramas café y finamente vellosas⁴ (Figura 6).

Figura 6. Planta de cacao

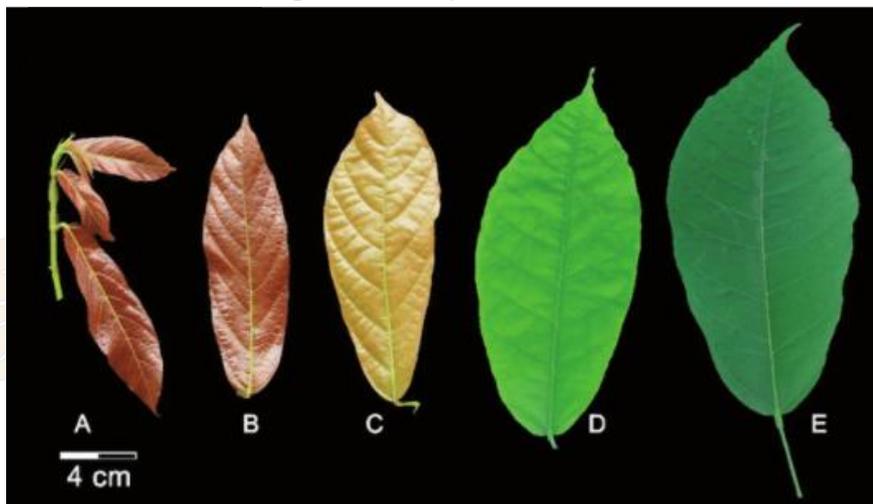


Sistema Radicular

Hojas: Son coriáceas simples (Con limbo duro y espeso), enteras, angostamente ovadas a obovado –elípticas, ligeramente asimétricas, alternas y glabras o laxamente pubescentes en ambas caras, sus dimensiones suelen estar en el rango de 17- 48 cm de largo por 7-10 de ancho en la base de las hojas, es redondeada y ligeramente cordada y con un ápice largamente apiculado. El pecíolo tiene 14 a 27 mm de largo, las estípulas son lineares y caduca (Figura 7).¹

13

Figura 7. Hojas de cacao



Fuente: Adapta de Henao Ramírez *et al.*, 2018⁶. Maduración de la hoja de cacao de menor a mayor (A-E).

¿SABÍAS
QUÉ...?

La semilla fresca del cacao -tras la eliminación de la pulpa- puede pesar entre 1.3 y 2.3 gramos, mientras que la semilla seca puede pesar entre 0.9 y 1.5 gramos, dependiendo del tipo de cacao cosechado y la época en la que se realice. En verano las almendras suelen ser más pequeñas, mientras que en invierno aumentan su tamaño y peso.

Flores: Las inflorescencias son caulinares quiere decir que se originan del tallo, son cimosas o cerradas. Sus flores son pentámeras, hermafroditas, actinomorfas con 10 a 20 mm de diámetro, con un pedúnculo floral de 1 a 3 cm de larga, sus sépalos pueden ser blancos o rosa claro con dimensiones de 5 a 8 mm de largo y ancho de 1,5- 2 mm, angostamente lanceoladas, persistentes y fusionados en la base. Sus pétalos son ligeramente más largo que los sépalos con 6 a 9 mm de largo, de coloración amarillenta, con dos o tres nervios violetas dentro, glabros, con la parte inferior redondeada o abruptamente atenuada, recurvos y apiculados, presenta 10 estambres lineares, de los cuales cinco son fértiles y se alternan con cinco estaminodios , todos estos están fusionados en la base como un tubo, respecto a los estambres fértiles son 2,5 a 3 mm de largo y están dispuestos frente a los pétalos; los estaminoidos tienen coloración violeta y su tamaño es de 6,5 mm a 7,5 mm de largo. El ovario es de 2 a 3 mm de largo, anguloso ovado, ligeramente pentagonal y pentaméro, los ovulos se encuentran dispuestos en dos filas con 6, 12 o 16 óvulos en cada fila (Figura 8).¹

Figura 8. Flores de cacao



Fruto: El fruto es una mazorca, polimorfa, con formas que van de esférica a fusiforme, de coloración purpura o amarilla en la madurez, sin pelos y glándulas, sus dimensiones son 10, 20 o 35 cm de largo por 7 cm de lago, puede pesar de 200 a 1000 g con 5 a 10 surcos longitudinales. El endocarpo es de 4 a 8 mm de grosor, duro, carnoso, y leñoso. Las semillas tienen coloración café- rojizo, de forma ovada y ligeramente plana, pueden medir entre 20 y 50 mm de largo, entre 12-16 mm de ancho y un grosor que va entre 7 y 12 mm (Figura 9).¹

Figura 9. Fruto de cacao



15

¿SABÍAS
QUÉ...?

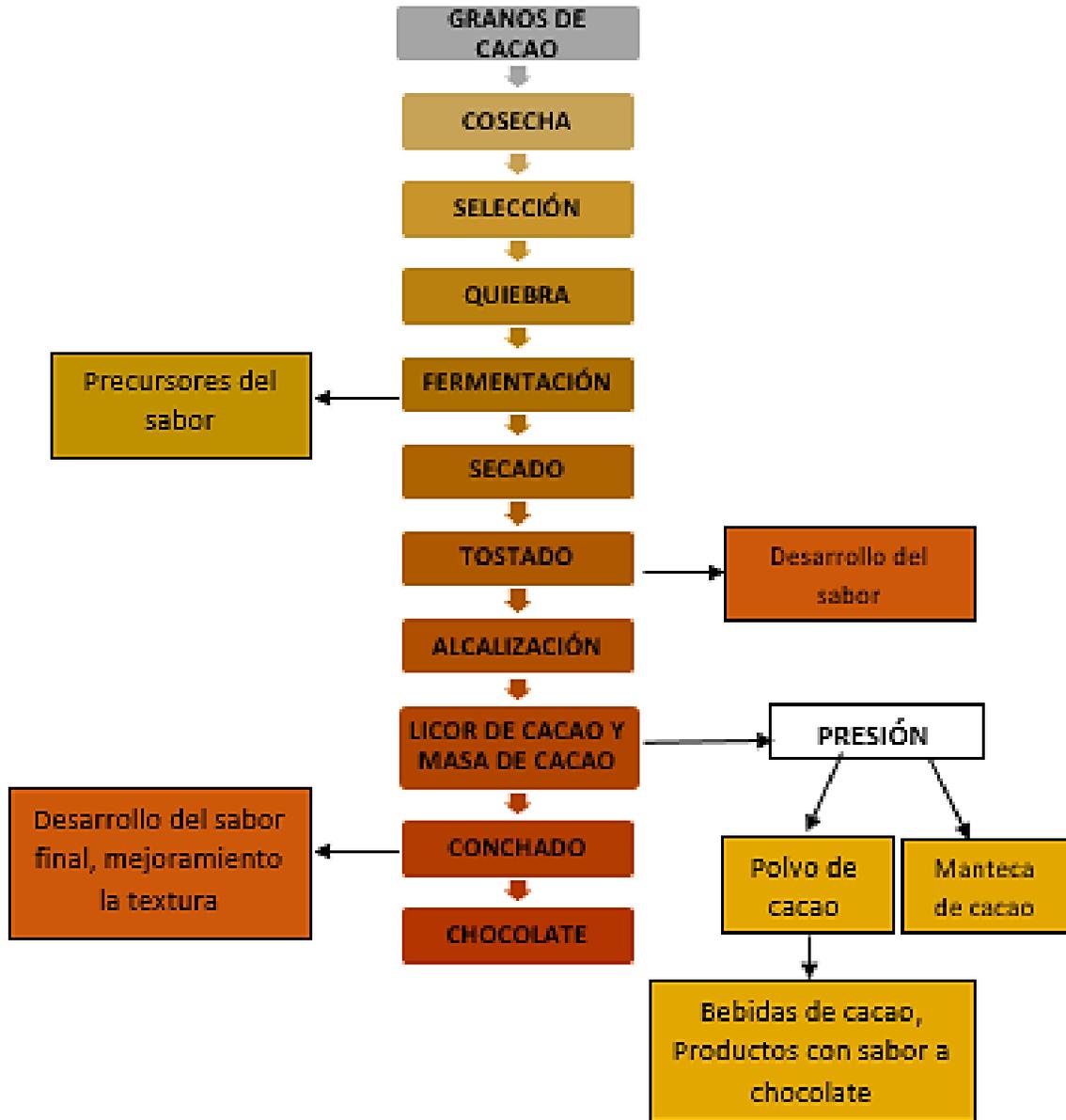
Un árbol puede producir entre 40 y 60 maracas repartidas en dos cosechas. Incluso puede llegar a más, dependiendo del tipo de cacao. Un árbol en buen estado debería producir al menos 1 kg de cacao seco al año.

PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CACAO

El proceso de producción del cacao hasta su etapa final el chocolate consta de varios pasos que inicia en la siembra y cosecha de los granos de cacao finalizando con la obtención del chocolate, durante este proceso el cacao irá tomando la coloración, el olor y el sabor característico y agradable que todos conocemos. La figura 10 esquematiza este proceso.

A continuación, en el capítulo *Química en el proceso de producción de cacao*, se explicarán los procesos químicos llevados a cabo durante el proceso de producción del cacao⁵.

Figura 10. Esquema del procesamiento del cacao



¿SABÍAS QUÉ...? El secado del cacao se puede llevar a cabo de manera natural o artificial, diferenciándose la primera de la segunda por extender el producto en el suelo de concreto o bandejas bajo los imponentes rayos solares. En ambos casos, el secado debe ser gradual.

QUÍMICA EN EL PROCESO DE PRODUCCION DE CACAO

El proceso de cacao inicia con la recolección de los frutos maduros del cacao (Figura 4), donde se tienen en cuenta principalmente factores cualitativos, cómo color, tacto y sonido. Pero el proceso químico inicia con la fermentación.

17

FERMENTACIÓN

Esta etapa es clave para la producción de los precursores para el desarrollo de un aroma de chocolate adecuado; debido a que ocurre la muerte del grano y favorece la remoción del mucílago, esto se debe al crecimiento de levaduras y bacterias en la pulpa, donde esto lleva a la descomposición de azúcares (glucosa, fructosa y sacarosa) y mucílagos y consta de tres fases:

Fase 1: Se lleva a cabo en presencia de levaduras anaeróbicas tiene una duración de 24 a 36 horas, hay poca presencia de oxígeno y presenta un pH ácido (inferior a 4)¹.

Fase 2: En esta fase las bacterias de ácido láctico son quienes dominan, sin embargo, a pesar de que están desde el principio estas se activan posterior a 48 - 96 horas¹.

Fase 3: En esta fase cuando aumenta la aireación dominan las bacterias del ácido acético, en esta fase final se produce una reacción exotérmica (desprende calor) de la conversión de alcohol en ácido acético, lo cual lo hace responsable de un aumento de temperatura superior a 50°.

Proteínas

Los granos de cacao sin fermentar poseen entre el 10 y 15 % de su peso seco en proteínas, las más importantes son la albúmina que es soluble en agua, prolamina un alcohol soluble, la globulina que es de tipo vicilina y es una sal soluble, la gluteína soluble en ácidos diluidos y alcalís ¹.

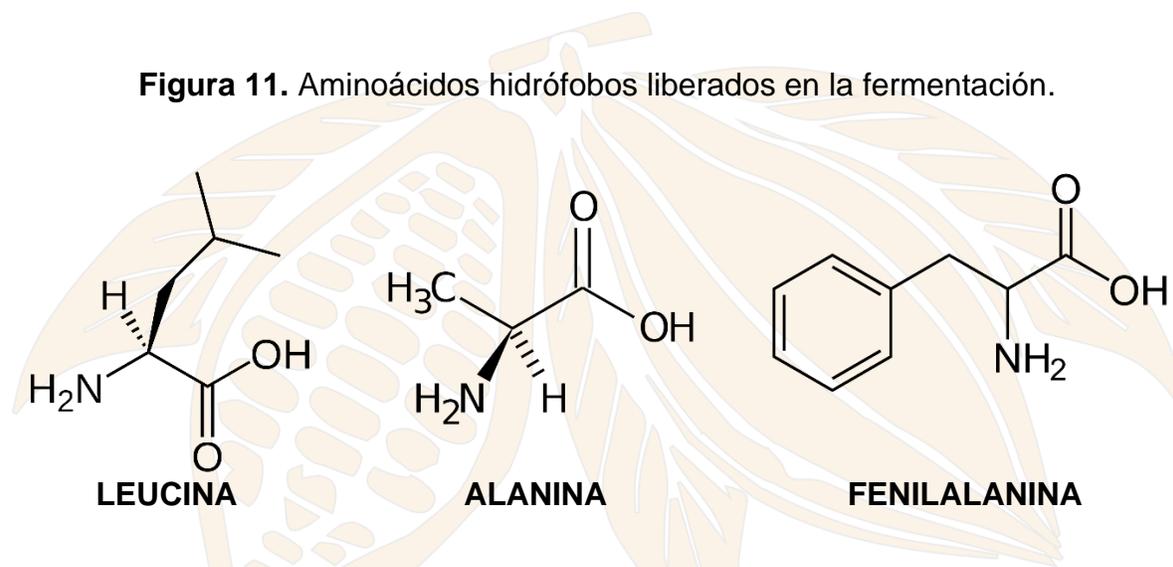
El pH al cual se lleva a cabo el proceso de fermentación es ácido lo cual activa las enzimas endógenas carboxipeptidasas y endoproteasa aspártica ya que son más activas en a pH en el rango de 3,8 a 5,8. Estas enzimas hidrolizan las proteínas presentes, aumentando los aminoácidos libres y los oligopeptidos.

El mayor grado de actividad lo presentas después de la muerte del grano, a menor grado de fermentación hay menos cantidad de aminoácido libres, la relación de aminoácidos libres hidrófobos (no soluble en agua), ácidos, básicos y otras depende del tipo de grano y el origen de este, cabe señalar que, sin importar lo anteriormente dicho, durante la fermentación habrá un aumento de aminoácidos libres hidrófobos y una disminución de ácidos libres ácidos.

Los aminoácidos hidrófobos (figura 11) liberados durante la fermentación con los responsables del desarrollo de aldehídos y pirazinas de Strecker, Así mismo, el triptófano libre o presente en la cadena proteica es transformado en aminas biogenas (5-hidroxitriptamina y triptamina) aunque no se tiene claridad sobre el mecanismo de síntesis de la triptamina en la (Figura 12) se expone un posible mecanismo de reacción de la transformación del triptófano².

18

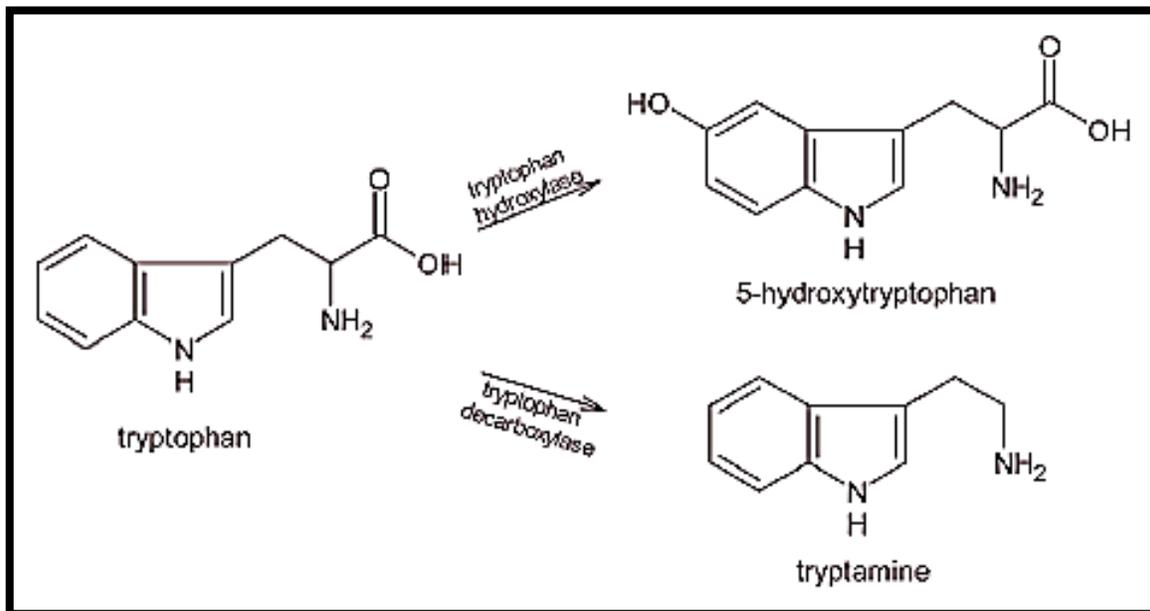
Figura 11. Aminoácidos hidrófobos liberados en la fermentación.



**¿SABÍAS
QUÉ...?**

¿Sabías que el chocolate y el cacao tienen diferencias en su sabor, textura y aroma? El cacao es un fruto que contiene semillas de sabor amargo, cuyo proceso genera el chocolate y la manteca de cacao, una sustancia sólida que durante su elaboración logra alcanzar unos 35 °C. La puedes encontrar en barra, como bálsamo para los labios y piel reseca.

Figura 12. Posible mecanismo de reacción de transformación del triptófano en el proceso de fermentación de los granos de cacao.



19

Los oligopeptidos hidrófobos formados por la Leucina, alanina y la fenilalanina se convierten en los sustratos para la serinacarboxi-(exo) peptidasa, Los oligopeptidos hidrofílicos y los aminoácidos hidrofóbicos libres como precursores del aroma característico del chocolate son obtenidos de la actividad de la carboxipeptidasa de los oligopeptidos hidrofóbicos. Durante el proceso de fermentación, precursores de los compuestos derivados de aminoácidos libres son liberados, 3-metilbutanol, fenilacetaldehído, 2-metil-3- (metilditio) furano, el 2-etil-3,5-dimetilo y la 2,3-dietil-5-metilpirazina se encuentran entre las más importantes. Además, la descarboxilación de aminoácidos durante la fermentación da como resultado la formación de aminas biogénicas (2-feniletilamina, 2-metilpropilamina y 2- y 3 metilbutilamina). Estos componentes ya están presentes en los granos sin fermentar, pero durante la fermentación, las descarboxilasas conducen a un aumento en el contenido de amina bioactiva⁴.

Carbohidratos

Los granos de cacao sin fermentar contienen 2 a 4% de carbohidratos de bajo peso molecular y sus derivados, principalmente sacarosa (90% del total de azúcares), glucosa, fructosa, galactosa, sorbosa, arabinosa, xilosa, manitol e inositol. Los polisacáridos (almidón (4-6%), pectinas, celulosa (2-3%), etc.) también están presentes en los granos en una proporción de aproximadamente el 12%. Se

demostrado que la pared celular de los polisacáridos, incluye celulosa (28% de la pared celular), polisacáridos pécticos (contienen galactosa y arabinosa como azúcares principales 9% y 52 % respectivamente), así mismo contiene polisacáridos hemicelulósicos (xiloglucano (8%) y galactoglucomanano (3%)), sin embargo la fermentación no afecta a la pared celular, donde la sacarosa es el principal sujeto de reacción durante la fermentación.

Los azúcares de la pulpa se convierten en ácidos durante la fermentación. Estos ácidos se mueven hacia los granos y reducen su pH, lo que conduce a la descomposición de las celdas de almacenamiento. Hay dos tipos de células de almacenamiento en el cotiledón: células polifenólicas, que consisten en una gran vacuola llena de polifenoles y alcaloides; y células de lípido-proteína, que tienen pequeñas vacuolas de lípidos y proteínas empaquetadas firmemente dentro del citoplasma. Las levaduras presentes durante la fermentación convierten los azúcares presentes en alcohol, lo que beneficia el desarrollo de las bacterias del ácido láctico, el alcohol se convierte en ácido acético bajo condiciones aeróbicas y por la actividad de las bacterias, la sacarosa se hidroliza en fructosa y glucosa (Azúcares reductores) debido a la actividad enzimática de la invertasa.

Los azúcares reducidos obtenidos durante la fermentación son los compuestos principales para el desarrollo del aroma en las siguientes fases del proceso de producción de chocolate².

**¿SABÍAS
QUÉ...?**

Por su alto nivel de azúcar le aporta al cuerpo la cantidad suficiente de energía para empezar el día. Además, una pastilla de chocolate aporta cerca del 10% de la cantidad de hierro al cuerpo humano, así como proteínas, calcio y otros minerales indispensables para el organismo.

Lípidos

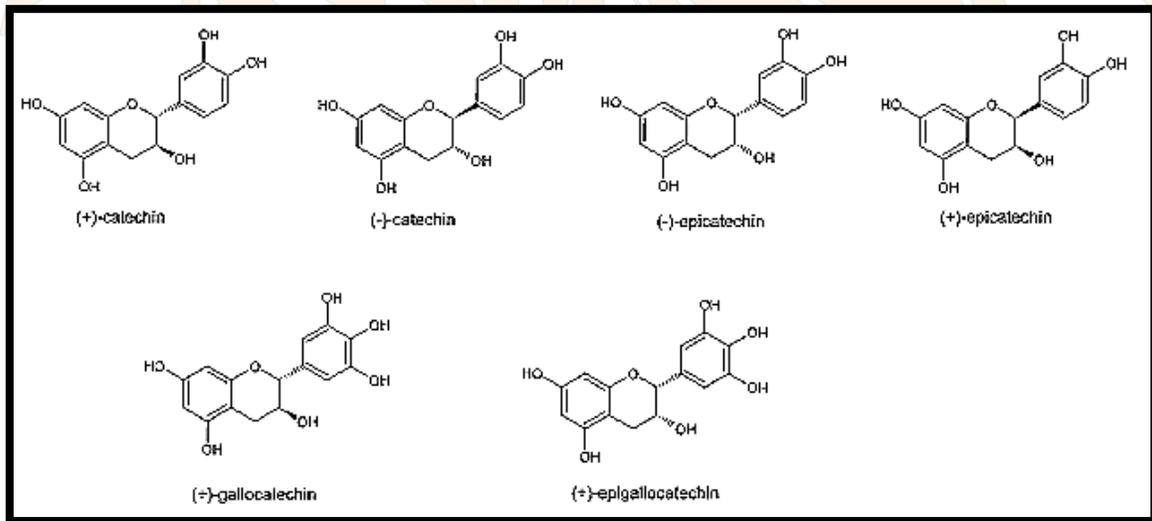
Los granos de cacao contienen entre el 50 y 58 % de grasas, de estas 97 a 98 % son triacilgliceroles (TGA), estos contienen 24,1 a 27,1 % de ácido palmítico, 32,9 a 37,6 % de ácido esteárico y entre 32,7 a 37,6 % de ácido oleico y bajas cantidades de ácido linoleico (2,3 a 3,7%). La composición de ácidos grasos en los granos depende del origen estos, la variedad, la época de crecimiento y el método de cultivo. Existen diferencias en la manteca de cacao según el origen y el tipo de grano. La manteca de cacao más blanda tiene un mayor contenido de 1-palmitoil-2-3-dioleoil-glicerol (POO) y 1-estearoil-2-3-dioleoil-glicerol (SOO), mientras que la

manteca de cacao más dura tiene un mayor contenido de ácidos grasos saturados, se encontró que solo los granos no fermentados contienen TAG que contiene un sustituyente de ácido graso hidroxil-alílico por el cual se pueden diferenciar de los frijoles fermentados. Llamaron ácido cacaico a este componente recientemente identificado y afirmaron que, durante la fermentación, puede ocurrir degradación o transformación de este componente².

Polifenoles

Los granos de cacao sin fermentar contienen un promedio de 12-18% de polifenoles del peso seco de los granos. Los polifenoles del cacao consisten en aproximadamente 37% de flavan-3-oles, 4% de antocianinas y 58% de proantocianidinas. Estos compuestos se almacenan en células polifenólicas en granos sin fermentar. De esta forma, confieren un color de blanco a morado oscuro a los frijoles sin fermentar. Las catequinas constituyen aproximadamente del 29 al 38% de los polifenoles totales. En el cacao y el chocolate, están representados por (-)-epicatequina, (+)-catequina, (+)galocatequina y (-) -epigallocatequina (Figura 13). La (-)-epicatequina constituye hasta el 35% de los polifenoles totales. Estos son esenciales para el desarrollo del sabor y el color de los granos

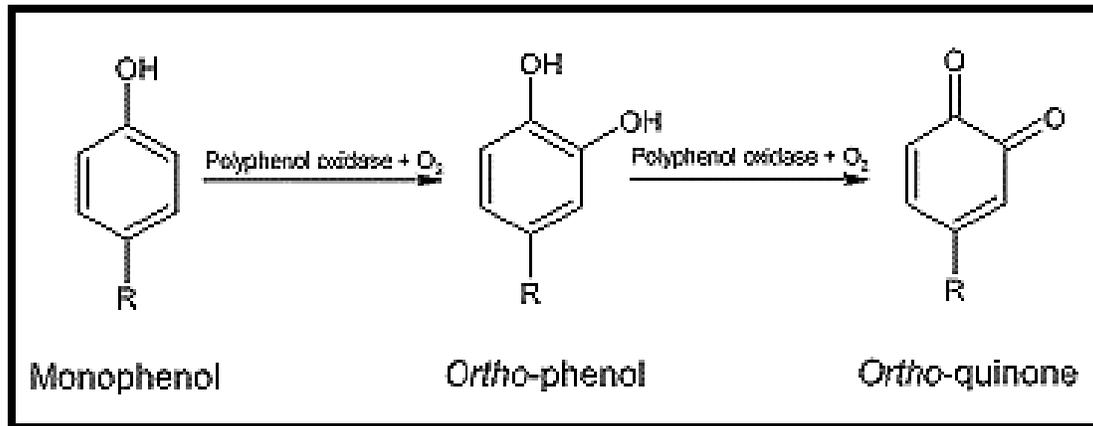
Figura 13. Estructura de los 3-flavan-oles principales, presentes en el cacao y el chocolate.



El cacao y el chocolate son conocidos por ser ricos en polifenoles, sin embargo, para la obtención de estos en la fermentación las células polifenólicas se destruyen durante la fermentación y los polifenoles segregan de las células. Durante la fermentación, se produce la oxidación aeróbica de los polifenoles, esta reacción la lleva a cabo la enzima polifenol oxidasa (Figura 14), que es liberada debido a

cambios de cotiledones afectados por la fermentación. En este proceso se reduce el amargo y la astringencia, también, hay un aumento en la coloración marrón².

Figura 14. Oxidación de fenoles por la enzima polifenol oxidasa



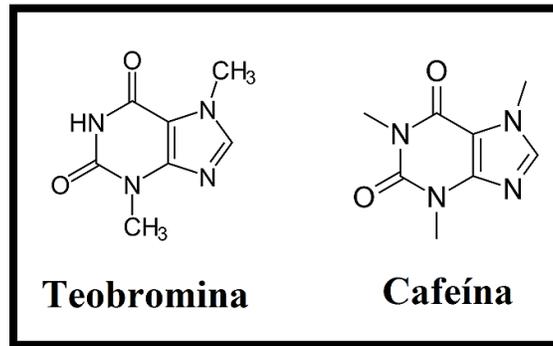
22

Durante la oxidación, los polifenoles reaccionan con las proteínas y se convierten en formas insolubles. El contenido de catequina se reduce principalmente durante la fermentación (más del 90% del contenido inicial). Se encuentra que la (-)-epicatequina está significativamente disminuida. Durante la fermentación, la procianidina A2 epimeriza a procianidina F2. Las procianidinas F1 y F2 son específicas de los granos de cacao fermentados. La hidrólisis de glucósidos (principalmente antocianinas), la oligomerización no enzimática de la catequina y la transferencia de proantocianidinas a una forma más compleja conducen al brillo del cotiledón.

Dado que la disminución del contenido de antocianinas durante la fermentación es significativa, se considera un buen índice de fermentación².

Metilxantinas

Las metilxantinas son alcaloides (teobromina y cafeína, ver Figura 15) que tienen efectos estimulantes sobre el sistema nervioso central. El cacao es la principal fuente de teobromina, pero tiene un contenido menor de cafeína que el café y el té. Los valores notificados para el contenido de teobromina y cafeína en los sólidos descremados del cacao en grano son aproximadamente el 4% y el 0,2% del peso seco, respectivamente. El contenido puede verse influenciado por el proceso de fermentación y depende del tipo de grano. Los granos de cacao sin fermentar a menudo contienen teobromina unida a los taninos. Durante la fermentación, el ácido acético hidroliza los enlaces teobromina-tanino y se libera parte de la teobromina. A continuación, la teobromina libre se difunde en la cáscara del cacao⁵.

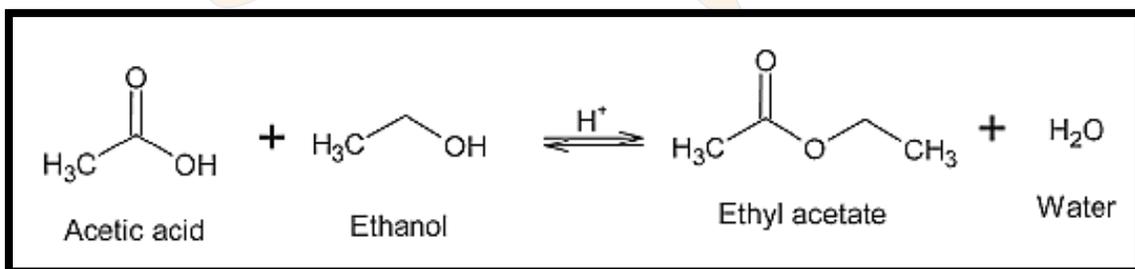
Figura 15. Estructura de la teobromina y la cafeína.

Aldehídos

Durante el proceso de fermentación y secado de los granos de cacao, se producen bajas concentraciones de aldehídos, estos en otras fases de la producción del chocolate, son importantes no solo para el desarrollo de sabor, sino para otras reacciones posteriores entre estas la formación de pirazinas³.

Esteres

Los ésteres son compuestos tipo sales derivados de los ácidos carboxílicos, presentes en los granos tostados y no fermentados, sin embargo, también pueden resultar del proceso de fermentación (metabolismo de la levadura). Uno de los compuestos que se forman durante la fermentación es el acetato de etilo, que es un producto de la esterificación del etanol y el ácido acético (Figura 16). Otros ésteres presentes durante la producción son acetato de isobutilo, acetato de isoamilo, acetato de feniletilo, isopentanoato de metilo e isovalerato de metilo².

Figura 16. Reacción de producción del acetato de etilo durante la fermentación

La fase aeróbica de la fermentación es la más importante en la síntesis de los esterres a partir de alcoholes. Los esterres son los compuestos volátiles con mayor importancia debido a que están asociados con los sabores frutales, aunque en el chocolate estos tienen un papel secundario, después de los aldehídos y las pirazinas.

Cetonas

Las cetonas presentes en el chocolate son la 2-heptanona, la 2-pentanona, la 2-nonanona, la acetofenona, y la acetoina. Estos compuestos favorecen el sabor y la calidad del cacao, las cetonas se producen durante la fermentación, donde a mayor tiempo de fermentación, mayor cantidad de cetonas. La acetoina es la principal cetona presente en los granos durante la fermentación, secado, tostado además de estar presente en el licor del cacao el cual se obtiene de la fermentación alcohólica.

Ácidos

Los ácidos son productos de la fermentación, estos son producidos a partir de la oxidación de los azúcares principalmente, donde los productos predominantes obtenidos son los ácidos acético y láctico, lo cual reduce el pH a un rango de 4.5-5.5, esto permitirá que se lleven a cabo las reacciones enzimáticas necesarias en esta fase. La fermentación, secado y tostado posteriores reducirá de forma significativa el contenido de ácidos volátiles, lo cual es de suma importancia para que en fases siguientes se pueda desarrollar el aroma agradable y característico de los productos finales (Chocolate).

Alcoholes

Los alcoholes presentes en el cacao y el chocolate aparecen después de la fermentación, se producen principalmente por levaduras, sin embargo, algunos también son formados por la actividad combinada de bacterias y levaduras. Los alcoholes predominantes en la fermentación son el 2-fenetiletanol y el 2,3-butanodiol, estos participan en reacciones de esterificación, principalmente con ácido acético, para producir acetatos.

Los alcoholes están presentes en el cacao y el chocolate después de la fermentación de los granos. Son producidos principalmente por levaduras, pero algunos pueden formarse por la actividad combinada de bacterias y levaduras. El 2-fenetiletanol y el 2,3-butanodiol son dominantes durante todas las etapas de fermentación. Los alcoholes participan en reacciones de esterificación, predominantemente con ácido acético, para producir acetato.

¿SABÍAS
QUÉ...?

El cacao contiene antioxidantes, una molécula que tiene la capacidad de prevenir enfermedades de tipo celular — como ciertos tipos de cáncer —, el alzhéimer y la pérdida de memoria. Es el perfecto aliado del envejecimiento prematuro, pero, un ingrediente conocido como teobromina resulta tóxico para el corazón de los animales, en especial los perros.

SECADO

Continuando con el proceso de fabricación del chocolate, la siguiente fase es el secado de los granos de cacao, el cual se lleva a cabo después de la fermentación de estos. Esto se realiza para reducir el contenido de humedad y de esta manera completar los procesos oxidativos iniciados durante la fermentación. Generalmente finalizado el proceso de secado los granos tendrán entre un 6 y 8% de humedad, lo cual se hace a modo de prevención de crecimiento de microorganismos tales como bacterias u hongos (Moho) y de esta manera se obtiene un producto estable para el transporte y almacenamiento.

25

Carbohidratos

En el proceso de secado, los azúcares que fueron reducidos durante el proceso de fermentación reaccionan con otros componentes presentes en los granos de cacao, estas reacciones también son conocidas como reacciones de Maillard, las cuales ocurren entre los aminoácidos libres residuales de la fermentación y los azúcares reducidos.

Ácidos

En esta fase se debe tener en cuenta la velocidad de secado ya que, si este proceso se realiza demasiado rápido, los ácidos volátiles quedarán atrapados dentro del grano, y esto finalmente le dará sabores desagradables al cacao y al chocolate. Un bajo contenido de estos también hará perder el sabor propio del chocolate, en general el chocolate con leche posee menor contenido de ácido en comparación con el chocolate negro.

TOSTADO

El proceso de tostado de cacao se lleva a cabo generalmente de forma industrializada durante la producción de chocolate, siendo esta la primera etapa en la producción. Es un proceso que requiere alta temperatura (120° y 140°), estas temperaturas son de suma importancia para la aparición de reacciones de Maillard. El proceso de tostado reduce el contenido de componentes indeseables, produce el aroma y el sabor característico del chocolate además de descontaminar los granos de cacao, en esta fase los precursores que se formaron en las fases previas (Fermentación y secado) reaccionan y forman numerosos compuestos.

Proteínas

El proceso de tostado como se mencionó previamente se lleva a cabo a altas temperaturas y los precursores obtenidos por la degradación de las proteínas durante el proceso de fermentación son sometidos a reacciones químicas, la más

importante es la reacción de Maillard en la cual, el grupo carbonilo de los azúcares reductores reacciona con el grupo amino de los aminoácidos o proteínas. Estas reacciones son quienes confieren al cacao el aroma y sabor específico a chocolate. El producto de condensación que resulta de estas reacciones se transforma mediante transposición de Amadori en 1-desoxi-2-cetosilo. El tostado es más efectivo en la generación de aminas y aldehídos que la fermentación. Las reacciones de tipo Strecker forman aldehídos en los granos tostados a partir de los aminoácidos (Figura 17). Además, a temperaturas de tueste más altas (135 y 150 C), las reacciones de Maillard avanzan para producir melanoidinas, compuestos de alto peso molecular (HMW) que confieren el color marrón específico y la textura a los granos de cacao. En el cacao existen tres tipos de melanoidinas:

26

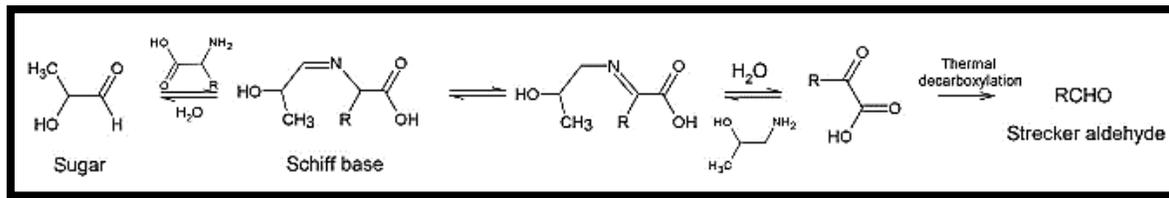
1. polímeros que consisten en furanos repetidos o unidades pirrol vinculadas mediante reacciones de policondensación.
2. Esqueletos de carbohidratos construidos principalmente a partir de productos de degradación del azúcar polimerizados a través de reacciones de condensación de tipo aldol y posiblemente unidos por residuos nitrogenados.
3. Estructuras similares a proteínas que surgen de enlaces cruzados entre proteínas y compuestos de bajo peso molecular (LMW) formados en las etapas avanzadas de las reacciones de Maillard.

Esto también implica, que debido a que el contenido de carbohidratos en los granos de cacao es relativamente bajo en comparación al contenido de café, es más probable que en lugar de azúcares estén presentes los productos de oxidación de lípidos, estén involucrados en reacciones con proteínas para formar melanoidinas HMW. Sin embargo, este vínculo no está bien establecido por tal motivo aún continúa investigándose.

**¿SABÍAS
QUÉ...?**

El chocolate oscuro es una alta fuente de energía debido a su contenido de triptófano y feniletilamina, las cuales aumentan la posibilidad de mantener un estado ánimo positivo y su consumo puede favorecer la producción de endorfinas que reducen el estrés físico y mental.

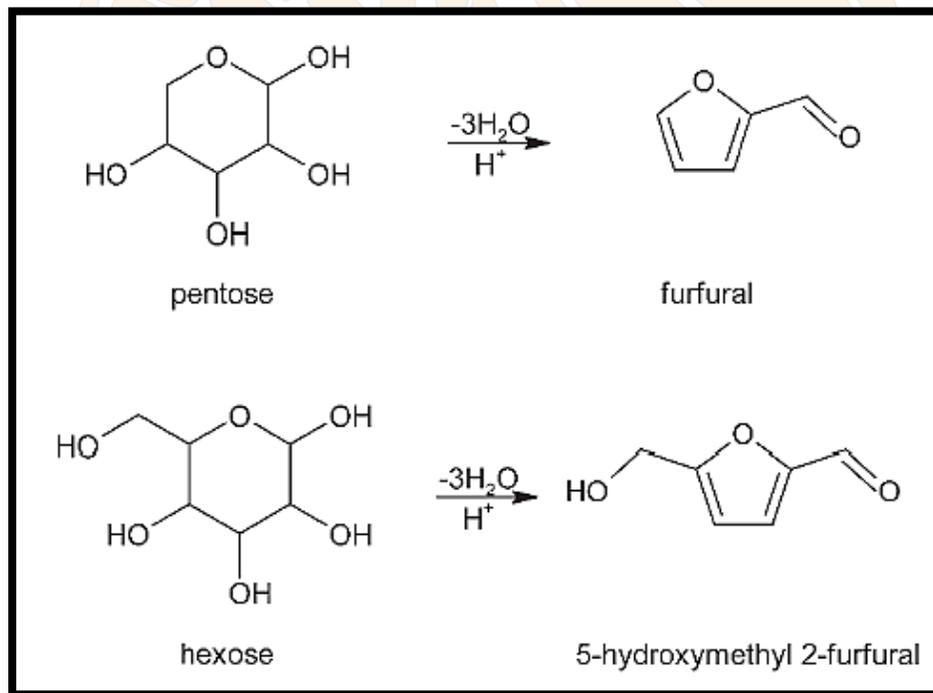
Figura 17. Reacción tipo Strecker para la formación de aldehídos durante el proceso de tostado de los granos de cacao.



Carbohidratos

El proceso de tostado de los granos de cacao lleva a la caramelización de los azúcares presentes, este proceso ocurre durante el calentamiento (140-160 °C) de los carbohidratos (Principalmente sacarosa y azúcares reductores), las altas temperaturas a las cuales se llevan a cabo estos procesos provocan la deshidratación de los azúcares. La degradación molecular producida por la caramelización lleva a la producción de compuestos aromáticos. Además, durante el proceso de tostado, puede ocurrir la deshidratación de azúcares lo que produce furfural y derivados (Figura 18).

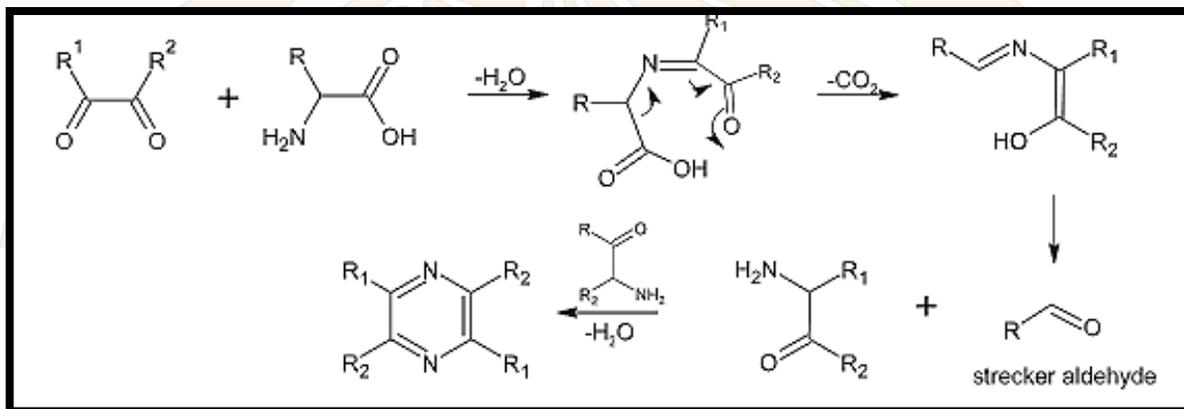
Figura 18. Deshidratación de azúcares



Pirazinas

Las pirazinas son compuestos heterocíclicos volátiles, de suma importancia en el sabor y aroma del cacao, se identificaron en 1967, encontrando en el aroma del chocolate siete sustituyentes de alquilpirazina los cuales fueron: la Metilpirazina; el 2,3 -dimetilpirazina; el 2-etil-5-metilpirazina; el trimetilpirazina; el 2,5-dimetil-3-etilpirazina; 2,6-dimetil-3-etilpirazina y la tetrametilpirazina; siendo la tetrametilpirazina y la trimetilpirazina las importantes en el desarrollo del sabor a nuez y a hierba. La gran mayoría de las pirazinas son producidas durante el proceso de tostado, esto debido a las reacciones de Maillard y Strecker que tienen lugar durante el este proceso (Figura 19). El contenido de pirazinas presentes en los granos de cacao depende principalmente de su origen, y de la duración y temperatura a la cual se lleve a cabo el proceso de tostado, sin embargo, existen dos formas para producir las pirazinas en el cacao: Mediante reacciones de Maillard presentes en el proceso de secado o como producto metabólico de *Bacillus subtilis* llevado a cabo en la fermentación.

Figura 19. Producción de pirazinas



Aldehídos

De los aldehídos presentes en el chocolate tres poseen un fuerte aroma a chocolate estos son: 2-metilpropanal, 2-metilbutanal y 3-metilbutanal. Se producen durante el tostado del grano de cacao a partir de aminoácidos, que determinan su estructura. En el chocolate, también están presentes los aldehídos formados por la degradación de Strecker, estos son: 2-metilpropanal (derivado de valina), 3-metilbutanal (de leucina), 2-metilbutanal (de isoleucina), fenilacetaldehído (de fenilalanina) y 3 (metiltio) propionaldehído (de metionina).

FABRICACIÓN DEL CHOCOLATE

La molienda y mezcla de todos los ingredientes es muy importante para obtener el tamaño de partícula adecuado de todos los ingredientes, los principales ingredientes utilizados en la fabricación del chocolate son el licor de cacao, la manteca de cacao, el azúcar y la leche.

En el proceso de conchado se mezclan y calientan todos los ingredientes para producir chocolate líquido, evaporar los ácidos volátiles, lograr una viscosidad adecuada, eliminar el exceso de humedad y desarrollar el color característico y agradable del chocolate.

Posterior a este proceso se lleva a cabo el revenido en el cual se obtiene un producto estable, finalmente, se realiza el templado el cual se lleva a cabo térmicamente y da como resultado cristales de manteca de cacao estables y de tamaño uniforme que luego formarán una red cristalina estable durante el enfriamiento.

29

Carbohidratos

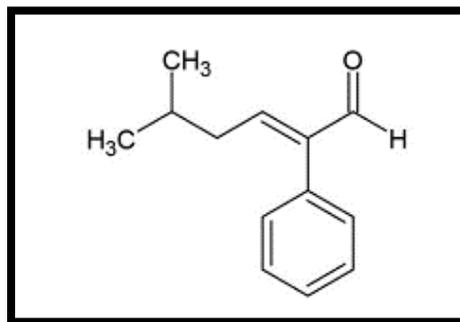
Finalmente, el chocolate contiene alrededor del 50% de azúcar, se agrega principalmente sacarosa, aunque, en el caso del chocolate con leche se agrega lactosa. En los últimos años se han agregado otros tipos de azúcares como fructosa, sorbitol, polidextrosa, entre otras.

Después de la producción de chocolate, pueden aparecer brotes de azúcar en la superficie del chocolate. Esto sucede debido a la alta humedad cuando la humedad se condensa en la superficie del chocolate, también se ha encontrado que a mayor cantidad de polifenoles menor cantidad de azúcar.

Aldehídos

Durante el conchado, algunos aldehídos se pierden debido a reacciones químicas y evaporación (Ejemplo: Se reduce la concentración de 2-metilpropanal, 2-metilbutanal y 3 metilbutanal) y otros aldehídos aumentan a través de la condensación aldólica (Ejemplo: 2-fenil-5-metil- Formación de 2-hexenal (Figura 20) a partir de fenilacetaldehído y 3-metilbutanal seguida de deshidratación.

Figura 20. Estructura del 2-Fenil-5- meti-1,2-Hexenal



¿SABÍAS
QUÉ...?

La grasa del chocolate procede de la manteca de cacao, que se compone principalmente por ácidos grasos saturados que, a diferencia de otros ácidos grasos, no aumenta el nivel de colesterol en la sangre.

30

Lípidos

Las grasas que son ricas en triglicéridos simétricos monosaturados, como la manteca de cacao, muestran un alto grado de polimorfismo, sin importar la composición de los TAG, la Manteca de cacao puede existir en las formas del I al VI, en orden creciente de estabilidad siendo la I la más inestables y la VI la más estable, y en la misma forma aumentan sus puntos de fusión yendo desde 17,3 a 36,3 °C, e incluso entre estos pueden transformarse, dependiendo de la temperatura y el tiempo. La forma más deseable del chocolate es la (V), que se derrite a un intervalo de temperatura entre 29 y 31,5 °C. Esta forma se obtiene mediante un proceso de templado realizado correctamente. La floración grasa es uno de los principales problemas del chocolate terminado. En chocolates bien templados, puede ocurrir desde la transición de (V) a una forma más estable (VI) La grasa de la leche está presente en los chocolates con leche y consta de un 98% de TAG, un 2% de fosfoglicéridos y trazas de diacilglicéridos y esteroides.

En los chocolates con leche, el ácido linoleico conjugado (CLA) también se detecta en cantidades entre el 0,07 y el 0,18%. El origen del CLA en el chocolate con leche es probablemente de la leche, donde se lo reconoce como un grupo de isómeros posicionales y geométricos del ácido dienoico conjugado de 18 carbonos. El CLA es conocido por su actividad anticancerígena. La grasa de la leche es conocida por inhibir la proliferación de grasas. Reduce el contenido de grasa sólida y ralentiza el grado de cristalización de la manteca de cacao. La grasa de la leche es estable y retrasa la transición de la forma (V) a la (VI) de la manteca de cacao debido al tamaño de los cristales, la mejor consistencia de los cristales y la menor distancia entre las células unitarias.

BIBLIOGRAFÍA

1. Arvelo, M. A., González León, D., Delgado, T., Maroto, S., & Montoya López, P. (2017). Manual técnico del cultivo de cacaoprácticas latinoamericanas (No. IICA F01). IICA, San José (Costa Rica).
2. Barišić, V., Kopjar, M., Jozinović, A., Flanjak, I., Ačkar, Đ., Miličević, B., ... y Babić, J. (2019). La química detrás de la producción de chocolate. *Moléculas*, 24 (17), 3163.
3. Sinche Quillatupa, E. M. (2011). Evaluación del tiempo de fermentación del grano de cacao criollo (theobroma cacao) para la obtención de la pasta. Tesis pregrado. Ingeniería Industrias Alimentarias Tropical – Satipo. Universidad Nacional del Centro del Perú. Perú.
4. Fedecacao, F. N. D. C. (2004). El beneficio y características fisicoquímicas del cacao (*Theobroma cacao* L.). *Recuperado a partir de: <http://www.fedecacao.com.co/site/index.php/1pub-publicaciones>*.
5. Aprotosoiaie, 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.
6. Henao Ramírez, A. M., Salazar Duque, H. J., & Urrea Trujillo, A. I. (2018). Quality of cocoa (*Theobroma cacao* L.) DNA from foliar tissue at different stages of development. *Acta Agronomica*, 67(2), 311-318.