

Sorption characteristics of fermented cocoa powder (*Theobroma cacao*)

Aleida J. Sandoval¹, José A. Barreiro¹, Xiomara Tovar²
y Mercedes Angueira¹

¹Departamento de Tecnología de Procesos Biológicos y Bioquímicos.

²Egresada de la Especialización en Control de Calidad en la Industria Alimentaria.

Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080, Venezuela.

Teléfonos: 9063978/70. Fax: 9063971. E-mail: angueira@usb.ve

Abstract

Water isotherms of fermented (Venezuelan fine first grade) cocoa beans (*Theobroma cacao*) were determined at three temperatures: 5°C, 15°C and 30°C, in ground samples. The data obtained were adjusted to several regression models in order to determine the best fit. Differences were not significant among between the determined isotherms, being all data adjusted to a single isotherm in the temperature range used. The Halsey equation was suggested for fitting data. This equation is valid for the usual interval of water activity in the product. It could be used another equation that shows a good regression coefficient. An increased sorption enthalpy value was obtained as the temperature raised.

Key words: Sorption isotherms, water activity, cocoa.

Características de sorción del cacao fermentado en polvo (*Theobroma cacao*)

Resumen

Se determinaron experimentalmente las isotermas de sorción de cacao fermentado de grado fino de primera (*Theobroma cacao*), en el rango de temperaturas de 5°C a 30°C y se ajustaron a diversas ecuaciones de isotermas de sorción, con el fin de obtener la que mejor se adaptara a los datos experimentales obtenidos, permitiendo predecir la actividad de agua de las muestras en función de su contenido de humedad. No se observaron diferencias significativas entre las isotermas a 5°C, 15°C y 30°C para cada lote de muestras, permitiendo la determinación de una isoterma única en dicho rango. Los datos experimentales se ajustaron a la ecuación de Halsey ($r = 0,969$), la cual es válida en el rango de actividad de agua de uso práctico en el producto en estudio. Dependiendo del rango específico de actividad de agua, se puede emplear alguna de las otras ecuaciones que haya arrojado un coeficiente de regresión adecuado. En el rango de temperatura estudiado se observó un incremento de la entalpia de sorción, a medida que aumentaba la temperatura.

Palabras clave: Isotermas de sorción, actividad de agua, cacao.

Introducción

De acuerdo a la calidad de sus habas [1], el cacao (*Theobroma cacao*) puede clasificarse en cacao extrafino, fino de primera (fermentado) y fino de segunda (no fermentado). Los cacaos corrientes son denominados "basic beans" en los

Estados Unidos y granos ordinarios o "bulk Beans" en Europa, en tanto que los finos de aroma son llamados "finos" en Europa y "flavor beans" en los Estados Unidos [2]. En el presente estudio, el cacao utilizado pertenece a la categoría "fino de primera", el cual se caracteriza por haber sido sometido al proceso de fermentación y

por poseer almendras completamente secas, exentas de materias y olores extraños y de cualquier otro signo de adulteración. El cacao, una vez que ha sido sometido a los procesos de fermentación y secado, es un comestible delicado cuya calidad puede verse afectada rápidamente a causa de malas condiciones de almacenamiento [3].

Uno de los factores más importantes en la conservación de los alimentos es la actividad de agua (a_w) del producto. La posibilidad de que se lleven a cabo diferentes tipos de reacciones bioquímicas, así como el crecimiento de microorganismos que produzcan alteraciones o que sean patógenos, depende de la actividad de agua. Si se conoce la composición química del alimento que va a deshidratarse y su isoterma de sorción, puede estimarse el nivel de deshidratación óptimo para la estabilidad del alimento [4-6]. El conocimiento de las isotermas de sorción de cacao es fundamental para predecir la actividad de agua de este producto, a diferentes temperaturas de almacenamiento y su estabilidad durante el mismo, bajo diversas condiciones ambientales.

Se han propuesto diversos modelos teóricos, semi teóricos y empíricos que permiten expresar el contenido de humedad de equilibrio de los alimentos. Si bien los modelos teóricos [7-14] involucran los principios físicos de sorción de humedad, algunas de las suposiciones realizadas en el desarrollo de las ecuaciones permiten simplificaciones que pueden resultar en predicciones teóricas inadecuadas de los valores de a_w [15]. Boquet *et al.* [16] efectuaron una revisión de 23 ecuaciones, discutiendo su validez y aplicabilidad en datos de sorción de alimentos. Se han propuesto variaciones a las diversas ecuaciones existentes y se ha observado que las modificaciones empíricas [17,18] mejoraron sustancialmente dichas ecuaciones y las hicieron aplicables a una mayor parte del abanico de temperaturas y humedades relativas [19].

La legislación venezolana establece una tolerancia máxima de 8,0% de humedad para el cacao producido en el país, incluyendo el cacao de exportación [1]. El contenido de humedad debe ser mantenido por debajo de dicho valor si se desea asegurar la estabilidad y conservación de este producto [3].

Se dispone de información muy limitada de estudios que relacionen la humedad relativa de

equilibrio en el almacenamiento y el contenido de humedad de cacao, especialmente para el cacao venezolano, bajo las condiciones habituales de temperatura de almacenamiento en el país (25°C a 35°C). En el trabajo de Sandoval y Barreiro [20] se encuentran datos relacionados con parámetros fisicoquímicos, tales como el contenido de agua de la monocapa de sorción y el calor o entalpía de sorción de cacao venezolano de segunda, de importancia para el modelado matemático y la predicción de la estabilidad del cacao almacenado. Los objetivos del presente trabajo fueron: a) Determinar las isotermas de sorción del cacao de grado fino de primera a diversas temperaturas de interés práctico (5°C, 15°C y 30°C) y b) Determinar el modelo que mejor se ajuste a los datos experimentales, para la predicción de las isotermas de sorción en el producto.

Materiales y Métodos

Preparación de las muestras

Se emplearon muestras de cacao venezolano fino de primera. La muestra de habas a ser analizada se sometió a molienda (molino marca *Thomas Wiley*), empleando un tamiz con aberturas de 3 mm de diámetro. Con el objeto de obtener un producto de características homogéneas se hizo pasar por un segundo tamiz de 20 mesh.

Análisis proximal del cacao

La materia prima utilizada en la determinación de las isotermas de sorción del cacao fue caracterizada, mediante un análisis proximal, tomando en cuenta los métodos oficiales existentes [21].

Para la determinación de humedad se deshidrataron las habas de cacao molidas a una temperatura de 100°C-102°C por 16 horas, o hasta peso constante, en una estufa a presión atmosférica; determinándose la humedad por diferencias de pesadas. El porcentaje de proteína se determinó empleando el método Micro-Kjeldahl, utilizando un factor de 6,25, el cual se considera estándar para estas determinaciones. La determinación de grasa cruda se llevó a cabo por el método de Soxhlet. En la determinación de fibra y cenizas se siguieron los procedimientos indicados por la AOAC [21]. El porcentaje total de carbohidratos se obtuvo por diferencia.

Determinación de las isotermas de sorción

Las isotermas de sorción de humedad a las temperaturas de 5°C, 15°C y 30°C, se determinaron empleando desecadores y nueve soluciones sobresaturadas de KOH, $C_2H_3KO_2$, $Zn(NO_3)_2$, K_2CO_3 , NaBr, KI, $NaNO_3$, KNO_3 y K_2SO_4 , las cuales cubren un rango de actividad de agua entre 0,08 y 0,94 y poseen humedades relativas de equilibrio conocidas [22]. Las soluciones mencionadas se prepararon mediante la disolución de cada sal en agua destilada hasta alcanzar la saturación. Cada una de ellas fue transferida a envases de plástico de 250 mL, dejando un espacio de cabeza de 1 cm. En el interior de cada envase se incorporó un trípode plástico, sobre el cual posteriormente se colocaría una cápsula del mismo material con 2 gramos de la muestra. Una vez realizado el ensamblaje de cada envase, se taparon, sellaron e incubaron a tres temperaturas diferentes (5°C, 15°C y 30°C), hasta garantizar la transferencia de masa entre las muestras y el ambiente que las rodeaba. Las muestras se procesaron por triplicado, para cada temperatura.

El contenido de humedad de las muestras se determinó, por triplicado, empleando los métodos oficiales existentes [21].

Los valores de actividad de agua se obtuvieron mediante la utilización de un equipo *Decagon* modelo CX-1. Los datos obtenidos, junto a los valores de contenido de humedad, permitieron la elaboración de las curvas respectivas: % humedad (base seca) vs a_w .

Ajuste de los datos experimentales de las isotermas

Para las diversas isotermas obtenidas, se ajustaron estadísticamente los datos experimentales, mediante regresión lineal, a los modelos de Freundlich [7], BET [8], Harkins-Jura [9], Smith [10], Halsey [11], Henderson [12], Chung y Pfof [13] y Khun [14].

En la determinación del contenido de humedad asociado a la monocapa de sorción, a partir de los datos experimentales de las isotermas de sorción de humedad, se utilizaron los ajustes de la isoterma de BET [8]. La entalpía de sorción se determinó, igualmente, a partir de las constantes de la ecuación de BET.

Resultados y Discusión

Caracterización de la materia prima

Los análisis fisicoquímicos del cacao venezolano fino de primera arrojaron los siguientes resultados (g/100g \pm desviación estándar): humedad = $7,01 \pm 0,07$; proteínas = $13,29 \pm 0,03$; grasa = $39,16 \pm 0,10$; fibra = $4,36 \pm 0,04$; cenizas = $3,71 \pm 0,05$; carbohidratos = 32,47 (determinados por diferencia). Los valores obtenidos, para cada parámetro analizado, concuerdan con los presentados en la Tabla de Composición de Alimentos para el cacao de grano íntegro, sin cáscara [23].

Isotermas de sorción experimentales

Los valores experimentales correspondientes a las isotermas de sorción del cacao venezolano en polvo, de grado fino de primera (*Theobroma cacao*), obtenidas a temperaturas de 5°C, 15°C y 30°C, se presentan en la Figura 1. Cada punto de la isoterma representa el valor medio de tres determinaciones.

En la mencionada figura se puede observar que las isotermas de sorción de humedad resultaron ser prácticamente coincidentes a las diferentes temperaturas estudiadas (5°C, 15°C y 30°C). El hecho observado permitió considerar los datos experimentales, a las diferentes temperaturas para cada uno de los casos, como un solo grupo, facilitando la interpretación de los datos obtenidos. Este comportamiento coincide con el señalado por Sandoval y Barreiro [20], para el cacao venezolano de grado fino de segunda, quienes no encontraron diferencias entre las isotermas en el rango de 25°C a 35°C. Resultados similares han sido encontrados por algunos investigadores en diferentes frutas [24-27].

Wolf *et al.* [24] no encontraron diferencias entre las isotermas de piña a 5°C y 25°C, aunque sí para aquellas muestras a temperaturas de 45°C y 60°C. Comportamiento similar en cuanto a la coincidencia de las isotermas a diferentes temperaturas (13°C y 23°C) fueron indicados en lechosa [25] y en guayaba, piña y mango a temperaturas de 25°C y 50°C [26]. En este último estudio se atribuye el hecho mencionado a que, probablemente, el calor de disolución de los solutos (mayoritariamente azúcares) y el calor de adsor-

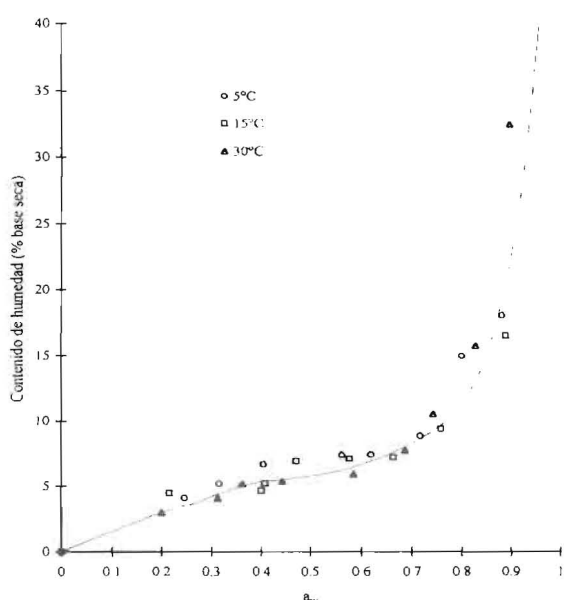


Figura 1. Isoterma de sorción de humedad de cacao en polvo fino de primera en el rango de temperatura de 5°C a 30°C.

ción, resultaron ser aproximadamente iguales. La energía involucrada en el proceso de sorción está constituida por la suma algebraica de los calores de disolución del soluto (proceso endotérmico) y el calor de sorción de los sólidos restantes (proceso exotérmico); el efecto neto de la temperatura en las isotermas dependería de la magnitud de ambos. Jiménez *et al.* [27] no observaron variaciones importantes por efecto de la temperatura (25°C y 32°C) en el desarrollo de isotermas de equilibrio higroscópico para la almendra de palma aceitera.

En la Figura 1 se observa que los valores experimentales de las isotermas obtenidas tienen una forma sigmoidea, la cual es característica de productos que absorben cantidades de agua relativamente pequeñas a bajas actividades de agua y aumentan considerablemente su adsorción de agua a valores altos de humedad relativa.

Ajuste estadístico de las isotermas de sorción

Los datos obtenidos se ajustaron a distintos modelos de sorción, con la finalidad de determinar el modelo que mejor predice la isoterma de sorción para el producto en estudio. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1. Se reco-

mienda la ecuación de Halsey para el ajuste de los datos experimentales, ya que el rango de uso práctico para el cacao está dentro del margen de aplicación de la ecuación (0,10 a 0,80) y el coeficiente de correlación obtenido ($r = 0,969$) resultó ser el más elevado después del obtenido con la ecuación de Khun ($r = 0,983$), la cual posee un rango de aplicación más limitado ($a_w < 0,50$). Dependiendo de los rangos de actividad de agua establecidos, se pueden también utilizar las ecuaciones que arrojaron valores elevados de coeficientes de regresión, para predecir las isotermas de sorción del producto en estudio.

El valor medio de la humedad asociada a la monocapa se determinó a partir de la ecuación de BET. Se encontraron los siguientes valores de V_m y de C : $V_m = 3,56$ g/100 g sólidos secos; $C = 13,45$. Del mismo modo, Sandoval y Barreiro [20] encontraron valores de $V_m = 2,94$ g/100g de sólidos secos y $C = 22,78$ para cacao en polvo fino de segunda, los cuales se hallan en el mismo orden de magnitud que los obtenidos en este trabajo. La entalpía de sorción (Q_s) se calculó a partir de la ecuación presentada por Chirife *et al.* [28], la cual relaciona la constante C con este parámetro y la temperatura absoluta (T):

$$Q_s = R T \ln C \quad (1)$$

donde R es la constante universal de los gases en unidades de kcal/K mol.

Los valores calculados a las temperaturas de 5°C, 15°C y 30°C fueron 1,43 kcal/gmol, 1,48 kcal/gmol y 1,55 kcal/gmol respectivamente, observándose que los valores se hacen mayores a medida que se incrementa la temperatura; el valor promedio de entalpía de adsorción promedio obtenido resultó ser $1,49 \pm 0,10$ kcal/gmol para el rango de temperatura estudiado.

De forma semejante, el calor total (ΔH_T) requerido en el proceso o energía de activación de sorción (kcal/gmol) se calculó con la siguiente ecuación [29]:

$$\Delta H_T = Q_s + \Delta H_V \quad (2)$$

donde ΔH_V es el calor latente de evaporación (kcal/gmol).

Se obtuvieron valores en el rango de 12,00 kcal/gmol a 12,14 kcal/gmol, con un valor

Tabla 1
Ajuste de datos experimentales, obtenidos para las isotermas (5°C, 15°C y 30°C)
de cacao en polvo sin deshidratar, a distintos modelos de sorción

Isoterma	Modelo	Rango de a_w	Constantes	r
Freundlich (1926)	$V = A(a_w)^{1/B}$	$a_w < 0,90$	A = 0,172 B = 0,520	0,833
BET* (1938)	$a_w / [(1 - a_w)V] = A + B a_w$	$a_w < 0,50$	A = 0,029 B = 0,228	0,709
Harkins-Jura (1944)	$\ln a_w = A + B (1/V^2)$	$a_w > 0,50$	A = - 0,093 B = - 18,722	- 0,920
Smith (1947)	$V = A + B \ln (1 - a_w)$	$0,50 < a_w < 0,95$	A = - 4,497 B = - 12,025	- 0,791
Halsey (1948)	$a_w = \exp [A (1/V)^B]$	$0,10 < a_w < 0,80$	A = - 8,576 B = 1,397	0,969
Henderson (1952)	$(1 - a_w) = \exp (A V^B)$	$0,50 < a_w < 0,95$	A = - 0,777 B = 0,230	0,542
Chung-Pfost (1967)	$\ln a_w = A \exp (B V)$	$0,20 < a_w < 0,90$	A = - 1,021 B = - 0,070	- 0,899
Khun (1967)	$V = A / \ln a_w + B$	$a_w < 0,50$	A = - 5,733 B = 0,465	- 0,983

A, B: Constantes de regresión para los modelos de isotermas.

V: Contenido de humedad en base seca (g agua/100g sólidos secos)

* Únicamente para la ecuación de BET: $A=1/(Vm C)$; $B=(C-1)/(Vm C)$

donde C: Constante de la ecuación de BET (adimensional) y

Vm: Contenido de agua de la monocapa (g agua/100g sólidos secos).

promedio de $12,05 \pm 0,05$ kcal/gmol. Resultados similares fueron presentados por Sandoval y Barreiro [20] en la determinación del calor de sorción del cacao Venezolano, fino de segunda para el rango de temperatura de 25°C a 35°C: $Q_s = 1,81 \pm 0,10$ kcal/gmol y $\Delta H_T = 12,30 \pm 0,05$ kcal/gmol.

Conclusiones

Las isotermas de sorción de humedad de cacao venezolano de grado fino de primera, determinadas a tres temperaturas (5°C, 15°C y 30°C), fueron prácticamente coincidentes, resultando en una isoterma única.

La ecuación recomendada para efectuar el ajuste de los datos experimentales, en el rango de actividad de agua de uso práctico en el cacao, es la ecuación de Halsey, la cual arrojó un coeficiente de regresión de 0,969 para las muestras de cacao en polvo, fino de primera.

Se obtuvo, a partir de la ecuación de BET, un valor promedio de la humedad asociada a la monocapa de 3,56 g/100g sólido para cacao en polvo. Se observaron incrementos en la entalpia de sorción a medida que aumentaba la temperatura.

Los resultados obtenidos en el presente estudio son fundamentales en la predicción de la estabilidad del cacao de grado fino de primera durante su almacenamiento.

Referencias Bibliográficas

1. M.A.C.: "Leyes y Resoluciones sobre Sanidad Vegetal. Comunicaciones Agrícolas". Ministerio de Agricultura y Cría, Caracas, 1995.
2. Graziani, L.: "Memorias del Primer Congreso Venezolano del Cacao y su Industria". CONICIT, Caracas, 2000.

3. Braudeau, J.: "El Cacao". Editorial Blume, Barcelona, 1970.
4. Labuza, T. P.: Properties of water as related to the keeping quality of foods. In: Proc. Int. Congr. Food Sci. Technol., 3rd. Inst. Food Technol., Chicago, USA (1970), 618-635.
5. Labuza, T. P.: "The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration". Food Technol., Vol.34, No.4 (1980), 36-41.
6. Bell, L.N. and Labuza, T. P.: "Practical Aspects of Moisture Sorption Isotherm Measurement and Use". 2nd. ed., AACC Eagan Press, Eagan, MN, 2000.
7. Freundlich, H.: "Colloid and Capillary Chemistry". Methuen, London, 1926.
8. Brunauer, S.; Emmett, P.H. and Teller, E.: "Adsorption of gases in multi molecular layers". J. Am. Chem. Soc., Vol. 60 (1938), 309.
9. Harkins, W. and Jura, G.: "Surface of solids. XIII. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid". J. Am. Chem. Soc., No. 66 (1944), 1366.
10. Smith, S.: "The sorption of water vapor by high polymers". J. Am. Chem. Soc., No. 69 (1947), 646.
11. Halsey, G.D.: "Physical adsorption on non-uniform surfaces". J. Chem. Phys., No. 16 (1948), 931.
12. Henderson, S.: "A basic concept of equilibrium moisture". Agric Eng., No.33 (1952), 29.
13. Chung, D. and Pfost, H.: "Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. Part 1: Heat and free energy changes of adsorption and desorption". Transactions of the ASAE, Vol. 10, No.3 (1967), 549.
14. Khun, I. J. Colloid Sci., No.23 (1967), 563. En: Brooker, D.; Bakker, F. and Hall, C., Drying Cereal Grains. The AVI Publishing Company, Westport, Connecticut, USA (1974).
15. Brooker, D.; Bakker, F. and Hall, C.: "Drying Cereal Grains". The AVI Publishing Company, Westport, Connecticut, 1974.
16. Boquet, R.; Chirife, J. and Iglesias, H.: "Equations for fitting water sorption isotherms of foods". J. Food Technol. No.14 (1979), 527-534.
17. Schuchmann, H.; Roy, I. and Peleg, M.: "Empirical models for moisture sorption isotherms at very high water activities". J. Food Sci., Vol. 55, No.3 (1990), 759.
18. Boki, K. and Ohno, S.: "Equilibrium isotherm equations to represent moisture sorption on starch". J. Food Sci., Vol. 56, No. 4 (1991), 1991.
19. Marques, J.A. y Marcal de Q., D.: "Principios de Secado de Granos. Psicrometría. Higroscopia". Oficina Regional de la FAO para América Latina y el Caribe, Santiago, 1991.
20. Sandoval, A.J. and Barreiro, J.A.: "Water Sorption Isotherms of Non Fermented Cocoa Beans (*Theobroma cacao*)". J. Food Eng. En prensa, 2001.
21. A.O.A.C.: "Official Methods of Analysis". Association of Official Analytical Chemists, 16th ed., Arlington, Va., 1996.
22. Anónimo.: "Physical constants of cocoa powder and cocoa butter". Technical bulletins. N.V. Cacaofabriek De Zaan, Holland, 1970.
23. INN.: "Tabla de Composición de Alimentos de Uso Práctico". Instituto Nacional de Nutrición, Caracas, 1994.
24. Wolf, W.; Soies, W.E.L. and Jung, G.: "Die Wasserdampfsorption-isotherm einiger, in der Literatur bislang wenig berücksichtigter Lebensmittel". Lebensmittel, Wissenschaft und Technol. No.19 (1972), 297.
25. De Gois, V.A. and Cal-Vital, J.: "Water sorption and desorption potential of freeze dried papaya in powder and granular forms". Ciencia y Tecnol. de Alim. No.5 (1985), 47.
26. Hubinger, M.; Menegalli, F.C.; Aguerre, R.J. and Suarez, C.: "Water vapor adsorption isotherm of guava, mango and pineapple". J. Food Sci., No.57 (1992), 6
27. Jiménez, R.; Zeledón, M. y Alizaga, R.: "Relación de equilibrio entre el contenido de humedad de almendras de la palma aceitera (*Elaeis guineensis*) producida en Costa Rica y la humedad relativa del aire". ASD Oil Papers, N°10 (1995), 16-26.
28. Chirife, J.; Suárez, C. and Iglesias, H.: "Technical note: The calculation of the heat of wa-