

28 300637  
24



# UNIVERSIDAD LA SALLE

ESCUELA DE QUIMICA

INCORPORADA A LA U. N. A. M.

CON  
FALLA DE ORIGEN

DETERMINACION DE TEOBROMINA Y  
CAFEINA EN PRODUCTOS COMERCIALES  
DE CACAO POR CROMATOGRAFIA DE  
LIQUIDOS DE ALTA PRESION

## TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

QUIMICO FARMACEUTICO BILOGO

P R E S E N T A

MA. MARGARITA T. ZAPIAIN BAZDRESCH

DIRECTOR DE TESIS: Q. IRENE MONTALVO VELARDE



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

	Pag.
I.- Introducción.	1
II.- Objetivo.	1
III.- Antecedentes.	2
3.1. Historia del cacao y del chocolate.	2
3.1.1. Historia del cacao.	2
3.1.2. Historia del chocolate.	8
3.2. Botánica y composición.	11
3.2.1. Botánica.	11
3.2.2. Composición química.	18
3.3. Alcaloides.	24
3.3.1. Generalidades.	24
3.3.2. Clasificación.	27
3.3.3. Teobromina.	30
3.3.4. Cafeína.	33
3.4. Procesos de preparación del grano fresco.	35
3.4.1. Beneficio.	35
3.4.1.1. Fermentación.	38
3.4.1.2. Lavado.	51
3.4.1.3. Secado.	53
3.4.1.4. Almacenado.	59
3.4.1.5. Limpieza y selección.	59
3.4.1.6. Pulimentado, abrigantado y terrado.	60
3.4.1.7. Postfermentación.	61
3.5.-Industrialización del grano de cacao.	62
3.5.1. Productos a base de cacao.	63
3.5.1.1. Mantequilla de cacao.	63
3.5.1.2. Licor de cacao.	63
3.5.1.3. Cacao parcialmente desgrasado en polvo (cocoa)	64
3.5.1.4. Chocolate de mesa	64
3.5.1.5. Chocolate con leche.	64
3.5.1.6. Pasta de cacao.	65

3.5.2. Fabricación de pasta de cacao.	65
3.5.2.1. Limpieza y cribado.	65
3.5.2.2. Torrefacción o tostado.	66
3.5.2.3. Trituración, descascarillado, eliminación de germen y clasificación.	69
3.5.2.4. Mezclado.	74
3.5.2.5. Molienda.	75
3.5.3. Fabricación de manteca de cacao.	77
3.5.3.1. Grasas de reemplazo.	81
3.5.4. Fabricación de cacao en polvo (cocoa)	83
3.5.5. Alcalinización.	86
3.5.6. Manufactura del chocolate.	92
3.5.6.1. Mezcla de azúcar y pasta.	92
3.5.6.2. Refinado.	93
3.5.6.3. Conchado.	95
3.5.6.4. Estandarizado.	97
3.5.6.5. Templado.	98
3.5.6.6. Moldeado.	99
3.5.7. Chocolate para fundir.	100
3.6 Cromatografía de Líquidos.	102
3.6.1. Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución.	105
3.6.1.1. Aparatos.	106
3.6.1.2. Gradiente de elusión.	106
3.6.1.3. Fase móvil.	107
3.6.1.4. Bombas.	108
3.6.1.5. Inyectores.	109
3.6.1.6. Columnas.	109
3.6.1.7. Columnas reusables.	110
3.6.1.8. Detectores.	110
3.6.1.9. Sensibilidad.	111
3.6.1.10. Manejo de datos.	111
3.6.1.11. Velocidad.	112
3.6.1.12. Resolución.	112
3.6.1.13. Ventajas del HPLC.	112
3.6.1.14. Modo de selección del HPLC.	113

IV.- Parte experimental.-	117
4.1. Material y métodos.	117
4.1.1. Muestras.	117
4.1.2. Métodos.	120
4.1.2.1. Determinación de grasa.	121
4.1.2.2. Determinación de proteínas.	122
4.1.2.3. Determinación de cenizas.	124
4.1.3. Condiciones del aparato.	124
4.1.3.1. Columna.	124
4.1.3.2. Disolventes.	124
4.1.3.3. Fase móvil.	125
4.1.3.4. Velocidad de flujo.	125
4.1.3.5. Longitud de onda del detector.	125
4.1.3.6. Velocidad del papel.	125
4.1.4. Determinación de teobromina y cafeína.	125
4.1.5. Curva estandar.	126
4.1.5.1. Estandar interno.	127
4.1.5.2. Tiempos de retención.	128
4.2. Cálculo de las concentraciones de teobromina y cafeína en las muestras.	128
V.- Resultados y discusión.-	130
5.1. Resultados de la curva estandar.	130
5.2. Partes del cacao.	133
5.3. Chocolates amargos.	136
5.4. Chocolates semiamargos.	139
5.5. Chocolates de mesa.	140
5.6. Cacaos.	142
5.7. Jarabes.	145
5.8. Polvos.	147
5.9. Chocolates con leche.	149
4.10. Chocolates mezclados.	151
4.11. Coberturas.	153
VI.- Conclusiones.-	156
VII.- Bibliografía.-	158

## I.- INTRODUCCION:

La materia prima esencial del chocolate, la semilla del cacao, contiene diversos alcaloides, siendo los principales la teobromina y la cafeína (este ultimo en menor grado). Por ello, se presume que a mayor contenido de teobromina y cafeína, mayor sera el contenido de cacao en un producto de chocolate. En la presente investigación se pretende determinar [utilizando el método de Cromatografía de Líquidos de Alta Presión (A. O. A. C. 13.A07)] la cantidad de dichos alcaloides en diversos productos comerciales elaborados a base de cacao, para así intentar de manera aproximada, el cálculo de la cantidad de cacao en los mismos y consecuentemente, la calidad de dichos productos.

## II.- OBJETIVO:

Cuantificar los alcaloides del cacao (teobromina y cafeína) por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución en productos comerciales a base de cacao, como un indicativo de la cantidad de cacao presente.

### III.- ANTECEDENTES:

#### 3.1.- Historia del cacao y del chocolate.

##### 3.1.1. Cacao.-

El árbol del cacao (*Theobroma cacao*) es nativo de las selvas tropicales del Amazonas en América del Sur, donde crece en condiciones semisombreadas y de alta humedad. Asimismo, también pueden encontrarse diversas variedades en la zona que va desde México hasta el Perú.

Los mayas de Yucatán y los aztecas del Valle del Anahuac cultivaban el cacao mucho antes de su introducción a Europa. En el Nuevo Mundo se comerciaba extensamente con el cacao, que se cultivaba en las tierras cálidas que van desde el ítmo de Tehuantepec (México) hasta el Darién (Colombia y Panamá), constituyendo pequeños cacahuales que los indios, de razas bastante afines, atendían cuidadosamente.

Los indígenas de esta zona, chichimecas, toltecas, mayas, etc., utilizaban el grano de cacao como alimento y como moneda, mientras que los aborígenes de América del Sur, en el Cauca, Magdalena y afluentes colombianos del Amazonas desconocían el valor alimenticio y monetario del grano y utilizaban, en cambio, la pulpa para fabricar una bebida alcohólica, aprovechada también en las tierras de lo que sería la Nueva España (1).

Al llegar los españoles a tierras americanas se encontraron con que el grano tenía una amplia utilización en

la sociedad azteca. Bernal Diaz del Castillo, en su libro "Historia Verdadera de la Conquista de la Nueva España", al hablar de los grandes banquetes de Moctezuma, cita como, durante ellos, el emperador consumía dicha bebida: "Traían en unas como a manera de copas de oro fino con cierta bebida hecha del mismo cacao" (2). Asimismo, Antonio de Solís, en su "Historia de la Conquista del Mexico" escribe que el emperador Moctezuma: "...al acabar de comer tomaba ordinariamente un género de chocolate a su modo, en el que iba la substancia del cacao batida con el molinillo hasta llenar la jícara con mas espuma que licor" (3).

La riqueza de esta mezcla seguramente tuvo alguna conexión con la creencia azteca de que el árbol del cacao tenia un origen divino, lo que tal vez llevo, mas tarde, al botánico sueco Linneo a dar el nombre de *Theobroma*, que en griego significa "alimento de los dioses" al género de plantas al que pertenece el árbol del cacao. De este género, solamente la especie denominada *Theobroma cacao* y sus variedades son objeto de un cultivo intenso para el aprovechamiento de sus frutos en las industrias alimenticia y farmacéutica.

Los aztecas tambien le atribuían propiedades afrodisiacas a la bebida de chocolate. Ilustraciones históricas muestran copas de chocolate siendo consumidas durante las ceremonias nupciales, y en la corte de Moctezuma la bebida era tenida en gran estima como una ayuda nupcial.



Como ya se dijo antes, las semillas de cacao se utilizaban como moneda en el mundo prehispánico, tanto en la corte de Moctezuma como en las tribus aledañas que, conquistadas por los aztecas, pagaban parte de su tributo en forma de semillas de cacao. Dichas semillas se contaban tomando como base el número 20, por lo que sus unidades monetarias eran, como sigue: un zontli eran 20 x 20 semillas; 20 zontlis formaban un xiquipil o jiquipilli con un valor de 8,000 semillas y 3 jiquipillis formaban una carga, con un valor de 24,000 semillas de cacao (4).

Para utilizar el cacao como alimento existían diversos procedimientos. El cacao era secado al aire y conservado en estas condiciones; se preparaba tostándolo en vasijas de tierra, con lo cual se iniciaba el aroma y podía separarse fácilmente a mano la cutícula y la pulpa; luego se molía, bien en frío para preparar un polvo, o bien en caliente para formar una masa redondeada. En uno y otro caso se empleaban artísticas piedras labradas; una, con ligera forma de huso (metlapilli) se hacía rodar sobre los granos colocados en otra piedra de superficie cóncava (metlatl o metate) con objeto de aplastarlos, reduciéndolos a pequeños trozos, o bien a una masa si se calentaba el metlatl.

La manteca se separaba por ebullición de la masa, espumando la grasa que sobrenadaba, y era empleada como remedio medicinal para curar heridas y ciertas enfermedades cutáneas (1).

El nombre de chocolate es originario de México donde, en el idioma azteca choco significaba cacao y atl agua. Por lo tanto, la palabra chocolate equivale a "agua de cacao". Se dice también que proviene de choco sonido, ruido y atl agua, porque la pasta de cacao se bate con agua hirviendo. Aun otras fuentes lo hacen derivar de xocoatl, de xoco agrio y atl agua, mientras que para otros se trata de una superposición de chokola, mayismo procedente de chokol caliente y a agua, con el agregado del sufijo azteca tl.

El nombre de cacao es hoy fonéticamente semejante en todos los idiomas, así como el de su principal derivado, el chocolate, como se puede observar en el siguiente cuadro: (1).

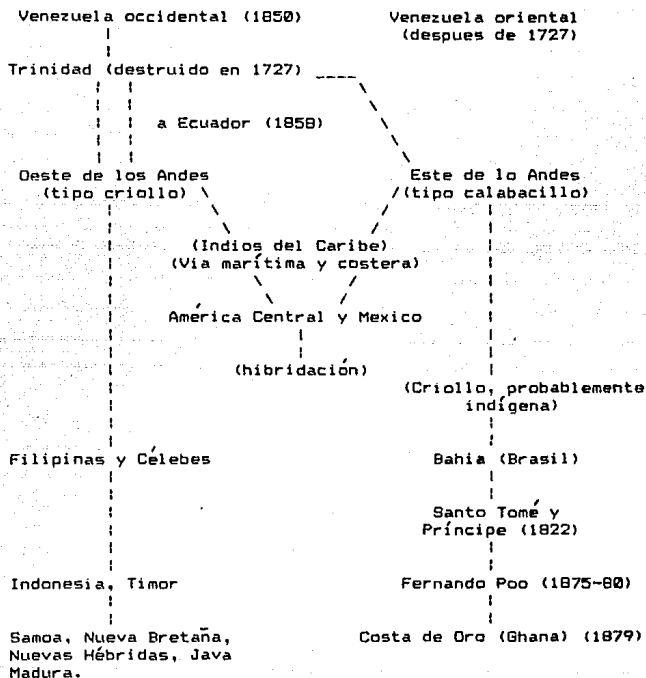
Lengua	Cacao	Chocolate
Portugés . . . . .	Cacau	Chocolate
Italiano . . . . .	Cacao	Ciocolato
Aleman . . . . .	Kakao	Schokolade
Inglés . . . . .	Cocoa	Chocolate
Holandés . . . . .	Cacao	Chocolaad
Danes . . . . .	Kakao	Chocolade
Noruego . . . . .	Kakao	Sjokolade
Griego . . . . .	Kakao	Sokolata
Finlandés . . . . .	Kakao	Suklaa
Ruso . . . . .	Kakao	Sokolata
Frances . . . . .	Cacao	Chocolat

Cristobal Colón fue el primero en llevar semillas de cacao a Europa, pero únicamente como curiosidades. Fue el español Hernán Cortes el primero en reconocer su valor comercial como una nueva bebida, por lo que llevó a España semillas de cacao y recetas para la preparación del chocolate.

Los españoles prefirieron endulzar la bebida, con lo que se popularizó su consumo. Fueron los mismos españoles quienes introdujeron el cacao en Trinidad, buscando conservar en secreto su cultivo y preparación. Se dice que dicho secreto prevaleció por casi un siglo, pero que finalmente se logró cultivar los árboles de cacao en otras islas de las Indias Orientales y en Filipinas, de donde los holandeses probablemente lo introdujeron a Sri Lanka e Indonesia.

En el cuadro No. 1 se muestran las migraciones del cacao y la manera como este se ha propagado desde su lugar de origen (5).

Cuadro No. 1  
Migraciones del cacao.



### 3.1.2.- Historia del chocolate.-

El punto de

partida del uso del chocolate fueron los distintos preparados que los pueblos mexicanos y centroamericanos usaban; cierto es que tales preparados eran completamente diferentes al concepto que se tiene hoy en día del chocolate.

Los españoles después de la conquista, añadieron a la masa de cacao azúcar, desconocida para los americanos precolombinos. Muy pronto se divulgó la utilización del chocolate con nuevas fórmulas, aromatizado la masa con vainilla, canela y otras especias. Tanto en América como en España se hacía gran consumo del mismo, toda vez que había cacao en abundancia, mientras que a otros países de Europa solo llegaban escasas cantidades a través de las ventas que realizaban los agricultores venezolanos a los holandeses o por los robos que hacían los corsarios franceses o ingleses a las naves españolas; esto explica dos tipos diferentes de consumir el chocolate: del lado de la abundancia, el líquido espeso, "a la española"; del lado de la escasez, el chocolate claro, "a la francesa", pues en tiempos de Luis XIV, el chocolate era un artículo de lujo, que costaba doce francos la libra.

Los industriales españoles conservaron por mucho tiempo el monopolio práctico del buen chocolate, y además contaban con las mejores calidades del grano. Pero su uso fue

extendiéndose rápidamente por toda Europa y el monopolio español termino por caer.

En la primera mitad del siglo XVII el chocolate fue conocido en casi toda Europa. Seguramente la primera introducción, anterior a la realizada en Francia, fue efectuada en Italia, debido a las relaciones comerciales de ciudades como Génova y Venecia con España y Portugal. Poco después, durante el mismo siglo, se dio a conocer a la aristocracia inglesa. En ese tiempo, el chocolate costaba en Inglaterra de 10 a 15 chelines la libra, que entonces era un precio muy por arriba del alcance de cualquiera que no fuera muy rico.

Hasta mediados del siglo XVIII el desarrollo de la industria chocolatera fue lento, por lo que se mantuvieron altos precios en los productos, lo cual comenzó a desaparecer con el desarrollo de las plantaciones y con el uso del chocolate que, salvo en España, era un artículo de lujo o medicinal que se vendía, como en Alemania, en las boticas y farmacias. En Inglaterra, se comenzó la manufactura comercial del chocolate en Bristol, donde la firma J.S. Fry fundo, en 1728, la primera fábrica de chocolates inglesa.

Nuevas preparaciones y formulas elaboradas, en el siglo XIX abrieron amplias perspectivas y mercados al cacao. El chocolate original, preparado de los granos enteros tostados y descascarados y azucar era una bebida muy rica y pesada, debido a su alto contenido en grasa (mantequilla o manteca

de cacao). Esta neutralidad era reducida por algunos fabricantes mediante la adición de substancias harinosas. En 1828, la casa holandesa C.J. Van Houten lanzó al mercado el cacao en polvo, obtenido mediante la utilización de una prensa que extraía parte de la manteca de cacao del grano entero. Esto hizo posible utilizar un producto con las propiedades de aroma y sabor del verdadero cacao, pero soluble en agua, lo cual, aunque redujo el valor alimenticio integral del chocolate lo hizo más fino y barato. Asimismo, se hizo posible disponer de la manteca de cacao, lo cual trajo grandes cambios en la industria manufacturera del chocolate (1).

Nuevos preparados, como el chocolate con leche, fueron introducidos al mercado, en 1875 por el fabricante suizo Daniel, y en 1879 por el industrial de la misma nacionalidad Lindt.

Hoy en día se ha desarrollado ya una poderosa industria de cacao en polvo, de manteca de cacao, de jarabes y pastas, a la vez que la presentación del verdadero chocolate toma mil formas y matices con la incorporación de frutos secos, como almendras, nueces, avellanas, cacahuates, piñones o jugos de fruta, leche, etc. Al mismo tiempo se ha popularizado, lo que ha aumentado la demanda de manera extraordinaria.

El gusto del público por el chocolate varía de país a país, e incluso varía según las diferentes regiones de un mismo país. Asimismo, el precio del chocolate en los

diferentes países varia considerablemente y está relacionado con la demanda y con el precio del grano de cacao.

### 3.2 Botánica y composición.

#### 3.2.1 Botánica.-

El cacao es un árbol de la familia esterculiáceas, del género *Theobroma*. Este género consiste de aproximadamente una veintena de especies; el cacao pertenece a la especie *Theobroma cacao* L. y es originario de los países cálidos de América. Es una típica planta tropical americana que se extiende espontáneamente por la cuenca amazónica, la zona del Caribe y la del Pacífico centroamericano (1).

En condiciones naturales, esto es, sometido a una densa sombra, el árbol de cacao alcanza alturas que sobrepasan los 10 metros; mas en las condiciones generales de cultivo, y cuando ha alcanzado la edad adulta es, por término medio, de 4 a 8 metros, según sea la fertilidad del suelo, las condiciones de la planta, sombreado, sistemas de poda, fermentación y conservación de la planta, etc. Su tronco es derecho, con la corteza gris rojiza y la copa muy espesa y redondeada. Puede llegar a alcanzar los 20 centímetros de diámetro.

Cuando jóvenes, las hojas son grandes, alternas, persistentes y rojizas, con los peciolo estipulados. Según van creciendo toman un color verde y adquieren mayor rigidez hasta presentar un aspecto apergaminado, con una ligera



ondulación superficial. Su tamaño en las plantas jóvenes llega a pasar los 30 centímetros de longitud y los 10 de ancho; en los ejemplares adultos son menores (1).

Los flores tienen aproximadamente 1.25 a 1.30 cm. de diámetro y nacen en pequeños grupos en el tronco o en las ramas principales mas bajas y antiguas. Son hermafroditas, de color rojizo , no tienen néctar ni perfume y el polen es demasiado pegajoso para ser dispersado por el viento, por lo que la polinización se lleva a cabo de manera entomológica.

A los 14 días de la polinización del la flor del cacao cuaja el fruto, que alcanza su pleno desarrollo a los 143 días; comienza entonces a madurar y al cabo de 170 días llega a la madurez, lo cual se conoce, principalmente por el color de su cáscara (6).

Este fruto, que recibe diferentes nombres según la región donde se cultive (mazorca, pina, maraca, etc.), es una cápsula que según la especie y la variedad, adopta diversos tamaños y colores, con ligeras alteraciones de forma. En plena madurez es oval, alargada o incluso esférica, de color dorado a rojo y aun cárdeno; generalmente apuntada y de base hundida, su longitud, según la variedad, es de 10 a 25 centímetros, con un peso de 200 a 500 gramos. La mazorca esta formada por la cáscara o concha, compuesta de una epidermis coloreada, bajo la cual aparece una delgada capa fibrosa y consistente, otra blanda y por último una dura, tapizada interiormente por una capa blanda y blanca.

En el centro del fruto, un cordón fibroso y blanco sirve de asiento a cada uno de los granos (también llamados semillas, cotiledones o almendras), que se hallan envueltos en la pulpa, blanca o cremosa, muy jugosa y azucarada (1).

El fruto maduro encierra de 30 a 40 semillas, que están, como ya se dijo, sumergidas en una pulpa mucilaginoso. Aún cuando esta maduro el fruto no se abre, y las semillas en si tienen poca movilidad.

La FAO admite dos tipos comerciales principales de cacao según el color de las semillas. Los cacaos cuyas semillas son incoloras se incluyen en el grupo "Criollo" (también conocido como cacao de Caracas), y aquellos cuyas semillas tienen cotiledones de color púrpura característico pertenecen al grupo "Forastero". De este último grupo se han descrito varios subgrupos, siendo los más importantes los siguientes: angoleta, cundeamor, amelonado y calabacillo. Este último, con sus pequeñas mazorcas lisas y sus granos aplastados de color rojo oscuro ha sido clasificado algunas veces en un grupo aparte (6).

Algunos autores proponen incluso la existencia de otro tipo, el "Trinitario", desconocido en estado silvestre, que tiene como origen el cruzamiento de los criollos americanos con los forasteros amazónicos (10).

Las semillas son diversas en tamaño y forma, de acuerdo con la variedad y aun son diferentes dentro de la mazorca, pues las de los extremos son más pequeñas, aplastadas y deformes; suelen tener 2 centímetros de largo, 0.7 de

espesor y 1 de ancho, en el tipo forastero, pasando de estas dimensiones en el criollo.

La almendra esta ocupada en su mayor parte por dos cotiledones de superficie interna sinuosa y externa con surcos menos profundos, que estan envueltos por dos membranas. Una es exterior, rosada, rica en vasos bien visibles, adherida al grano cuando esta fresca y que se vuelve quebradiza y fácilmente separable cuando ha habido un buen beneficiado; debajo de esta cubierta aparece otra fina y translúcida, fuertemente adherida, que penetra tapizando todas las sinuosidades de los cotiledones.

En la parte mas ancha de los cotiledones aparece el embrión en forma de un cilindro corto, blanquecino que dará lugar al tallito y a la raicilla, capaz de perforar con su crecimiento la cubierta (testa) de la base de la semilla.

El grano del cacao consiste esencialmente en una cubierta, cutícula o cáscara (testa) que representa del 10 al 14% del peso en seco y la almendra (cotiledones) que representa casi todo el 86 a 90% restante. Es la almendra lo que se utiliza en la fabricación del cacao y del chocolate (1).

#### Condiciones de cultivo.-

Las condiciones que se requieren para el cultivo del cacao son sumamente precisas y las principales áreas de cultivo se encuentran entre los 20° de latitud del Ecuador.

En estas latitudes se tienen rangos de temperatura de 21 a 32 °C y con una precipitación pluvial de 1,150 a 2,500 mm anuales. Las condiciones del suelo pueden variar considerablemente, pero es necesario contar con un asiento firme para las raíces y con una alta retención de la humedad.

Es tradicional que el cacao crezca bajo la sombra de otros árboles, pero se ha visto que aun cuando estas condiciones son muy parecidas a las que existen en el hábitat natural del cacao, puede prescindirse de ellas y aun obtener un buen rendimiento si el árbol cuenta con una humedad y nutrientes adecuados (6).

Los factores que afectan el crecimiento son variados; los más importantes son: el clima, las lluvias, la temperatura, la humedad relativa, el viento y el suelo.

El crecimiento y desarrollo del árbol del cacao comprende varias fases o etapas sucesivas, a saber:

- 1.- Cría en semillero y vivero.
- 2.- Formación del árbol mediante trasplante.
- 3.- Período juvenil.
- 4.- Período de plena producción (35 a 40 años de edad).

## 5.- Decrepitud.

El árbol deberá comenzar a producir frutos aprovechables alrededor del tercer año, con un aumento de la producción a partir del octavo o noveno año, hasta llegar a su período de plena producción.

Las mazorcas maduras se cosechan, arrancándolas del árbol en periodos de varios meses al año, por lo que el árbol tiene mazorcas maduras, mazorcas en crecimiento y flores al mismo tiempo. Las mazorcas se arrancan utilizando un cuchillo o un machete para separarlas del árbol. Estas mismas mazorcas son transportadas enteras al lugar de fermentación para ahí abrirlas y remover los granos de la pulpa a la que estan adheridos, pues toda demora en el traslado de los granos frescos puede traducirse en pérdidas por exudación y en una fermentación prematura (5).

En el Cuadro No.2 se muestran los países productores de cacao mas importantes, por regiones (1).

Cuadro No. 2  
Países productores de cacao

AMERICA

- Amazonia.- Brasil, Guayana Francesa, Guyana y Surinam.
- Caribe.- Venezuela, Colombia, Trinidad y Tobago, Granada  
Guadalupe, Dominica, San Vicente, Martinica,  
Santa Lucía, República Dominicana, Haití,  
Jamaica, Cuba y Puerto Rico.
- América Central.- Panamá, Costa Rica, Nicaragua,  
Honduras y Guatemala.
- América del Norte.- México.
- Andes.- Perú.

AFRICA

- Región Guineense.- Sierra Leona, Liberia, Costa de  
Marfil, Ghana (antes Costa de Oro),  
Togo, Benín (antes Dahomey), Nigeria  
Camerún, Guinea Ecuatorial (antes  
Guinea Española), Sao Tomé y Príncipe  
Gabon y Macia Nguema Biyongo (antes  
Fernando Poo).
- Región Congolese.- El Congo (antes Congo Belga), Angola  
y Uganda.
- Región Malagache.- Madagascar, Islas Comores y Reunión.

ASIA Y OCEANIA

- Región Continental.- Sri Lanka.
- Región Insular.- Papúa Nueva Guinea, Indonesia, Timor  
(pertenece a Indonesia) y Filipinas.

### 3.2.2.- Composición Química.-

La composición química del cacao tiene, además de un interés teórico, aplicaciones inmediatas, puesto que con su conocimiento se obtiene una primera aproximación de los productos extraídos del suelo con las cosechas; de las necesidades de fertilizantes de una tierra; de las carencias o límites tóxicos de algunos elementos, cuyo mejor detector es el análisis de la hoja; de la posible utilización de diversos subproductos para combustibles, piensos, abonos, materia prima para la industria de la fermentación, etc.

Se han hecho análisis de las diferentes partes del cacao, como son hojas, cascarilla, grano, etc. A continuación se esquematizan algunos datos obtenidos y reportados en la bibliografía (1). El cuadro No. 3 muestra la composición de las hojas de cacao y el cuadro No. 4 muestra la composición de la cáscara fresca del cacao.

Cuadro No. 3  
Composición de las hojas del cacao

	Max %	Min%
Cenizas en materia seca . .	8.59	5.69
N <sub>2</sub> (referido a cenizas) . .	39.90	26.80
! Anhídrido fosfórico . . . .	11.40	6.90
En ! Potasa . . . . .	41.40	25.60
las ! N/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	4.10	3.10
cenizas ! N/K <sub>2</sub> O . . . . .	1.36	0.73
! K <sub>2</sub> O/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	5.20	2.60

Mac Donald y Rodriguez (1934)

Cuadro No. 4  
Composición de la cascara fresca del cacao.  
(Harrison) (1)

	Calabacillo	Forastero
	%	%
Agua . . . . .	82.9	84.5
Celulosa digestible . . . . .	5.4	4.0
Fibras leñosas . . . . .	3.3	5.3
Albuminoides . . . . .	0.8	1.0
Materia nitrogenada indeterminada.	0.2	---
Grasa . . . . .	0.1	0.1
Glucosa . . . . .	0.1	---
Sacarosa . . . . .	Indicios	1.0
Almidon . . . . .	0.5	0.4
Materias astringentes . . . . .	2.2	0.2
Pectina . . . . .	1.7	1.0
Rojo de cacao . . . . .	0.7	0.6
Teobromina . . . . .	0.1	0.1
Cafeína . . . . .	---	---
Acido tartárico libre . . . . .	0.3	0.3
"          "          combinado . . . . .	0.8	0.6
Acido acético libre . . . . .	0.1	0.1
Peróxido de hidrogeno . . . . .	0.01	0.01
Magnesia . . . . .	0.1	0.1
Cal . . . . .	0.04	0.04
Potasa . . . . .	0.01	0.01
Sosa . . . . .	0.04	0.03
Silice . . . . .	0.01	0.01
Anhidrido sulfúrico . . . . .	0.04	0.03
"          fosforico . . . . .	0.08	0.1
Cloro . . . . .	0.03	0.03

El grano de cacao, como elemento utilizando principalmente, ha sido objeto de numerosos análisis por diversos investigadores, atendiendo a un sinnúmero de procedencias y tipos de cacao, aunque, desgraciadamente, la falta de homogeneidad de los resultados obtenidos en distintos años, con marchas analíticas diferentes, no permiten sacar todo el rendimiento posible a tales esfuerzos para llegar a establecer diferencias significativas entre los múltiples tipos y clases de cacao.



De la gran cantidad de datos existentes, se reproducen dos cuadros, el No. 5 y No.6, de diferentes autores, en los que pueden apreciarse la diferencias que existen entre cada medición.

Cuadro No. 5  
Composición del grano comercial. (1)

	Nosti y Alvarez	* @	Ridenow (%)	* 	Zipperr (%)	* 	Harrison (%)
Agua . . . . .	6.4 - 9.4		0.3 - 6.6		6.2 - 8.4		6.3
Manteca . . . . .	43.2 - 49		36.8 - 48		43.7 - 50		52.1
Albuminoides . . . . .	12.9 - 14		10.6 - 12		---		6.1
Almidón . . . . .	3.6 - 4.5		3.8 - 4.9		5.8 - 11		0.8
Teobromina . . . . .	1.2 - 1.5		0.8 - 1.1		0.3 - 0.8		1.7
Taninos . . . . .	6.4 - 7.1		---		---		6.3
Cenizas . . . . .	3.3 - 5.1		3.6 - 4.3		2.7 - 4.3		1.8
Celulosa . . . . .	4.0 - 4.9		---		---		---

\* Autores de la determinaciones.

@ Granos completos de amelonado dorado desecados al aire y con cutícula, procedentes de Africa (Macias Nguema Biyongo antes Fernando Pool).

## Cuadro No. 6

Composición de los cotiledones secos no fermentados de  
un cacao africano occidental (Segun Knapp, 1937) (5).

Agua . . . . .	3.65	%
Materias grasas . . . . .	53.05	"
Cenizas totales . . . . .	2.63	"
Nitrogeno:		
Nitrogeno total . . . . .	2.28	"
Proteínas . . . . .	15.00	"
Amoniaco . . . . .	0.028	"
Amidas . . . . .	0.188	"
Teobromina . . . . .	1.71	"
Cafeína . . . . .	0.085	"
Hidratos de carbono:		
Glucosa . . . . .	0.30	"
Almidon . . . . .	6.10	"
Pectinas . . . . .	2.25	"
Fibras . . . . .	2.09	"
Celulosa . . . . .	1.92	"
Pentosanas . . . . .	1.27	"
Mucilagos y gomas . . . . .	0.38	"
Taninos . . . . .	7.54	"
Acidos:		
Acetico libre . . . . .	0.014	"
Oxálico . . . . .	0.29	"

A continuación se hará un breve análisis de los componentes más importantes del grano de cacao.

- Grasa: El principal constituyente de los cotiledones es la manteca de cacao, que es la grasa presente en el grano. Constituye aproximadamente el 50% del peso en seco del grano.

- Azúcares: El total de ellos representa aprox el 15% del peso, y consiste de almidón (6%), azúcares (1%), pectinas, mucílagos y gomas. Diversos autores como Thaler y Diemar han identificado entre los azúcares glucosa, fructosa, sacarosa, rafinosa y estaquiosa en los cotiledones del grano de cacao.

- Ácidos orgánicos: Aun no se conoce la naturaleza exacta de los ácidos presentes en el grano de cacao, aunque se han logrado identificar algunos como los ácidos málico, tartárico, oxálico y los ácidos cítrico y acético.

- Taninos (polifenoles): Son, junto con las proteínas las sustancias más afectadas por la fermentación, por lo que se han estudiado ampliamente. Hallas y Wright encontraron un 16% de taninos solubles en acetona al 40% y un 11% de taninos insolubles en granos frescos y desgrasados, es decir, un total de 29% de taninos. Forsyth, por su parte, separó por cromatografía sobre papel los polifenoles solubles y encontró, en granos frescos secos y desgrasados, nueve polifenoles que representaban alrededor

del 18% de la masa. Estos taninos están constituidos principalmente por antocianinas, leucoantocianinas, cateoles y polifenoles complejos.

- Aminoácidos y proteínas: Se han realizado diversos estudios con el fin de estimar la presencia y, en su caso, la naturaleza de aminoácidos en el cacao. En el curso de dichos estudios se han encontrado, como aminoácidos libres: ácido aspártico, ácido glutámico, asparagina, glutamina, alanina, ácido alfa-aminobutírico, valina y leucina. Se han realizado otras investigaciones que parecen confirmar lo antes dicho.

En cuanto a proteínas, se sabe que las proteínas del cacao se hallan combinadas con taninos y no pueden separarse de estos. Estas proteínas se degradan y rompen durante la fermentación para dar aminoácidos y complejos insolubles por acción de los taninos.

- Purinas (alcaloides): El grano de cacao contiene teobromina y cafeína, siendo el primero el principal alcaloide del cacao. La cantidad de este alcaloide parece variar con el tipo de cacao. En la bibliografía existen datos muy divergentes sobre el contenido de estos alcaloides en el grano; el rango más amplio parece ser el que va de 1.5% hasta 3.95% de teobromina y de 0.15% de cafeína hasta 0.196% de cafeína. Estos compuestos son responsables del efecto ligeramente estimulante que pueden tener los productos elaborados a base de cacao (5,6).

### 3.3. Alcaloides.-

#### 3.3.1. Generalidades.-

Despues del

descubrimiento y aislamiento de algunas bases nitrogenadas naturales, como la morfina, la quinina, la cocaína y la estriquina, su caracter semejante a los álcalis en cuanto a formar sales con los ácidos motivó que se diera al grupo el nombre de alcaloides; esto es: sustancias parecidas a los álcalis. Hoy se acepta que el término alcaloide denota generalmente una base nitrogenada de origen vegetal.

En la mayor parte de los miembros de esta clase de compuestos, el átomo de nitrógeno se halla en una estructura cíclica, aun cuando hay excepciones es esta regla, como son la efedrina, hordenina y mezcalina.

- Estado natural: Los alcaloides no están muy diseminados en el reino vegetal y son producidos generalmente por angiospermas, sobre todo por dicotiledoneas y rara vez por monocotiledoneas. Un grupo importante, los alcaloides del cornezuelo, son producidos por un hongo (criptógama). Los alcaloides se hallan en solución en el jugo celular, especialmente en el tejido parenquimatoso joven. En tejido más viejo (corteza) algunas veces se acumulan en estado sólido y forman sales (por ejemplo, la quinina). Se hallan con frecuencia en las semillas (anonáceas) y en las hojas (solanáceas y rubiáceas); las raíces son los principales productores de alcaloides del los

géneros Aconitum, Corydalis, e Hydrastis. Por regla general, los alcaloides no se presentan en estado natural en la planta, sino formando sales con algún ácido, principalmente con los ácidos cítrico, málico, tánico, succínico, oxálico, sulfúrico, clorhídrico y fosfórico. En ciertos casos se forma un ácido específico en relación con los alcaloides derivados de determinadas plantas.

- Propiedades generales: Los alcaloides constan generalmente de los cuatro elementos: carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, pero se conocen algunos que no contienen oxígeno, como la conina, la nicotina y la conesina. En general son sustancias que forman cristales e incoloras. Hay alcaloides líquidos, que pertenecen principalmente a los grupos de la higrina, la conina y la nicotina. La mayor parte de los alcaloides tienen actividad óptica: hacen girar el plano de luz polarizada hacia la izquierda (levógiros), pero unos cuantos son dextrógiros, como la conina, la cinconina, la laudanosina y la pilocarpina, y otros son ópticamente inactivos, como la berberina y la papaverina. Con frecuencia producen marcado efecto fisiológico en el organismo animal. Los mas de ellos forman sales cristalinas que son útiles para separar o purificar la base respectiva (7).

- Origen de los alcaloides en las plantas. Los productos primarios de asimilación en las plantas son los mismos para las síntesis de las proteínas que para la de los

alcaloides. El autor dice que cuando es intensa la asimilación, se producen alcaloides, pero en periodos de menor asimilación, las enzimas que promueven la síntesis de proteínas desintegran a los alcaloides, y los productos de descomposición sirven para formar proteínas. Esta relación entre el metabolismo de las proteínas y la degradación de los alcaloides en las plantas es excepcional, ya que es bastante pequeña la proporción de especies vegetales productoras de alcaloides.

Otra teoría acerca de la biogénesis de los alcaloides es la de Pictet, quien supone que los alcaloides son productos de catabolismo que resultan de dos funciones sucesivas: a) la descomposición de sustancias nitrogenadas complejas, como las proteínas y la clorofila, con producción de fragmentos relativamente sencillos; b) la recombinación o condensación de estos fragmentos con otras sustancias que hay en la planta, por medio de reacciones secundarias, como la metilación de los grupos hidróxilo (-OH) e imino (=NH) con la intervención del formaldehído (7).

Existe otra teoría, la teoría de la síntesis fitoquímica, con la cual se trata de explicar la formación de casi todas las clases importantes de alcaloides mediante reacciones en que participan sustancias y circunstancias que se sabe existen en la planta. Esta teoría está fundada en dos importantes reacciones, por medio de las cuales se efectúa la unión entre carbono y carbono, y que son: a) la

condensación aldólica y b) la condensación de un aldehído o cetona con amoníaco o una amina para la formación de una alcalina, y la reacción de esta con sustancias que tienen el grupo  $\text{=CH-CO-}$  para formar  $\text{=N-C-C-CO-}$ .

Existen muchos otros estudios, llevado a cabo por diversos investigadores encaminados a determinar el origen de los alcaloides en las plantas (7).

### 3.3.2. Clasificación de los alcaloides.-

Los alcaloides se clasifican, según su fuente de origen y su estructura, en más de 30 grupos. A continuación se citan algunos de ellos (7).

1.- Alcaloides de la efedra.- Se han hallado seis en las hojas de la efedra. Los más importantes son: la l-efedrina, la pseudoefedrina, la l-norefedrina, la d-norseudoefedrina, la N-metilefedrina y la N-metilseudoefedrina.

2.- Alcaloides de la pirrolidina. En este grupo se encuentran la higrina, la cuscohigrina, halladas en la hoja de coca del Perú; la carpaina, que se presenta en el fruto, las semillas y especialmente en las hojas de papaya y la betonicina.

3.- Alcaloides de la piridina y piperidina.- En este grupo se clasifican la piperidina, la piperina, que se encuentran presentes en algunas pimientos. También pertenecen a este grupo la ricina y la trigonelina, presente en las semillas de la alholva.



4.- Alkaloides de la areca.- Los alkaloides pretenecientes a este grupo son derivados del ácido tetrahidronicotínico. El principal es la arecolina. A este mismo grupo pertenecen la guvacina, la isoguvacina, la guvacolina y la arecaidina.

5.- Alkaloides de la cicuta.- Del jugo de la cicuta, conocido desde hace muchos siglos por su toxicidad, se obtienen cinco alkaloides: la d-conina, la conhidrina, la pseudoconihidrina, la  $\alpha$ -coniceina y la d-N-metilcolina.

6.- Alkaloides de la lobelia. Estos alkaloides son derivados 2-6-disustituídos de la piperidina. La lobelina es el alkaloides mas activo del grupo. Adema de este alkaloides, se encuentran la lobelanina, la norlobelanina, la lobelanidina, la norlobelanidina y la lobinia.

7.- Alkaloides del granado.- Estos cuatro alkaloides provienen de la corteza de la raíz de granado, siendo el mas importante la pseudopelletierina. Los otros alkaloides son la granatanina, la pelletierina y la isopelletierina.

8.- Alkaloides del tabaco.- El mejor conocido de estos alkaloides es la nicotina. Tambien existen la nornicotina, la l-anabasina, la N-metilanabasina, la nicotirina y la isonicotina. En cada especie de tabaco predomina un alkaloides distinto.

9.- Alkaloides del tropano.- En las solanáceas y la coca se hallan diversos alkaloides estructuralmente derivados del

tropano. Algunos de ellos son la hiosciamina, la atropina y la mandelitropina.

10.- Alkaloides de la coca.- Las hojas de coca contienen alcaloides que se clasifican de la siguiente manera: a) cocaínas o metilacileconinas; b) pseudotropeínas; c) acilegonias; d) dihidroxitropanos y e) hígrinas. El principal es la cocaína.

11.- Alkaloides de la quina.- Los alcaloides de la quina (corteza del quino) derivan estructuralmente del rubano. Los principales alcaloides de este grupo son la quinina, la quinidina, la cinconidina, la cinconina, la cuperina, la quinamina y la totaquina.

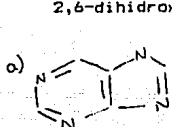
12.- Alkaloides del opio.- El opio, que es el jugo desecado de las cápsulas verdes de la adormidera contiene muchos alcaloides. El alcaloide mas importante del opio es la morfina. Otros alcaloides presentes son la papaverina, la laudanosina, la laudanina, la laudanidina, la codamina, la narcotina, la codeina, la tebaína y la neopina.

13.- Purinas.-

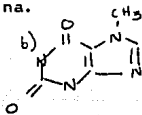
A continuación se habla con mas detalle del grupo de las purinas, por ser este el grupo de alcaloides al cual pertenece la teobromina y la cafeína, ambas de máximo interés para el presente trabajo.

Los alcaloides que se encuentran en el café, el cacao y el té se conocen con el nombre genérico de bases purínicas, porque todos ellos derivan de la misma sustancia original: la purina.

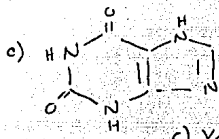
Muchos de estos alcaloides son también derivados de la xantina, que es la 2,6(1,3)-purinodiona o 2,6-dihidroxipurina.



a) Purina



b) Teobromina



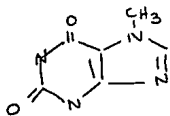
c) Xantina

Aunque la purina no existe en estado libre en la naturaleza, se obtiene por síntesis y es un sistema de anillos fundamental de varios productos elaborados por los organismos vegetales y animales, principalmente del ácido úrico, que es la 2,6,8(1,3,9)-purinotrióna o 2,6,8-trihidroxipurina. En este grupo se encuentran la teofilina, la xantina, la guanina, la adenina, la cafeína y la teobromina (7).

### 3.3.3. Teobromina.-

La teobromina, 3,7-dihidroxi-3,7,-dimetil-1H purino-2,6-diona; 3,7-dimetilxantina, con fórmula  $C_7H_{10}N_4O_2$ , tiene peso molecular de 180.17. Las proporciones de sus constituyentes son C: 46.66%, H: 4.48%,

N: 31.10% y O: 17.76%. Es el principal alcaloide del cacao, en donde se halla presente de 1.5 a 3% de la base. También se encuentra presente en pequeña cantidad en el té y en la semilla de cola. Generalmente se extrae de la cascarilla del cacao, que contiene 0.7 a 1.2% de la base.



Theobromina

Es un polvo cristalino blanco y amargo. Forma cristales aciculares que se subliman sin alterarse a 290 - 295°C. Su punto de fusión es de 357°C. Un gramo se disuelve en aproximadamente 2000 ml de agua, 150 ml de agua hirviendo y 2220 ml de alcohol al 95%. Es soluble en álcalis, hidroxidos y soluciones concentradas de fosfato de sodio. Es poco soluble en amoníaco e casi insoluble en benceno, éter, cloroformo y tetracloruro de carbono. Tiene gran tendencia a formar sales.

Su acción sobre el organismo es diurética, relajante muscular, estimulante del miocardio y vasodilatador (7).

#### Theobromina del cacao.-

La teobromina se halla en el cotiledón fresco en forma de compuesto inestable. No existe en la cascarilla fresca, o solo en cantidad muy pequeña. Durante la fermentación y su liberación en el cotiledón se difunde a la cascarilla, donde puede aumentar de 0.30% hasta 2.0%. Esta

difusión a la cascarilla parece coincidir con la muerte del grano, generalmente en el tercer día de fermentación, y se ha comprobado que hay una reducción de contenido de teobromina en el cotiledón en este período de la cura del cacao.

Hoy se sabe que el porcentaje total de teobromina y cafeína que contiene el grano fresco permanece casi inalterado durante la fermentación y solo se reduce ligeramente durante el tostado. La madurez del grano tiene relación directa con el contenido de teobromina y se ha propuesto la determinación de esta para tener un índice de la madurez.

El principal uso industrial que se da a la teobromina es como materia prima para producir cafeína, que tiene mucha aplicación en Farmacia y como estimulante en ciertos refrescos. Los desperdicios de cacao, las cascarillas, mezclas de cascarillas y polvo de aventamiento del grano tostado y fragmentado o la torta de expresión de estas mezclas, se utiliza como materia prima para la extracción de manteca de cacao y de teobromina.

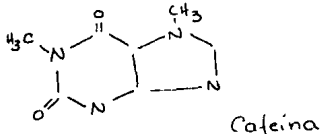
La teobromina no es soluble en la manteca de cacao y por consiguiente, se concentra en la torta de cacao y finalmente, en el polvo de cacao. De esta manera, cuanto menor es la proporción de grasa que contiene la torta, tanto mayor es el porcentaje de teobromina. La teobromina tiene acción estimulante al miocardio y es diurética. Es poco

soluble en agua, por lo que se receta en forma de sal doble de acetato sódico, citrato de sodio o salicilato de calcio.

La teobromina es muy soluble en los hidróxidos de sodio y de calcio y forma con estas sales soluble, así como el óxido de magnesio. Dichas sales son descompuestas por ácidos y sales ácidas, dejando libre a la teobromina. Esta es la base de la separación de la teobromina de los desperdicios del cacao (7).

### 3.3.4. Cafeína.-

La cafeína, 3,7-dihidroxi-1,3,7-trimetil-1H-purino-2.6.-diona; 1,3,7-trimetilxantina; 1,3,7-trimetil-2,6-dioxopurina, con fórmula  $C_8H_{10}N_4O_2$ , tiene peso molecular de 194.19. Las proporciones de sus constituyentes son: C: 49.48%, H: 5.19%, N: 28.85%, O: 16.48%. Es el principal alcaloide del café y del té, se halla también en la nuez de cola y en el cacao. El grano de café contiene aprox 1% de cafeína; las hojas de té, entre 2 y 4%, y la semilla de cola, hasta 3%. Se obtiene como producto intermedio de la producción de café descafeinado.



El alcaloide cristaliza en agua y forma agujas monohidratadas. La forma anhidra cristaliza en benceno, alcohol o cloroformo. Se obtienen prismas hexagonales por

sublimación. Su punto de fusión es de 238°C, y sublima a 178°C. Como es una base monoácida muy débil, sus sales se hidrolizan fácilmente en agua caliente. Un gramo se disuelve en 46 ml de agua, 5.5 ml de agua a 80°C, 1,5 ml de agua a ebullición, 66 ml de alcohol, 50 ml de acetona, 5.5 ml de cloroformo, 500 ml de eter y 100 ml de benceno. Es soluble en acetato de etilo y ligeramente soluble en éter de petróleo. Su LD<sub>50</sub> en forma oral se muestra a continuación en diversas especies: en ratones (machos: 127, hembras: 137 mg/kg); en hamsters (machos: 230, hembras: 246 mg/kg); en ratas (machos: 355, hembras: 247 mg/kg); en conejos (machos: 246, hembras: 224 mg/kg).

Su acción sobre el organismo es como estimulante cardíaco, del sistema nervioso central, del sistema respiratorio y como diurético (7).

### 3.4.- Procesos de preparación del grano fresco.

#### 3.4.1 Beneficiado del cacao.-

Con el nombre de beneficiado o beneficio se designa toda la serie de operaciones a que se somete un producto agrícola natural para convertirlo en un artículo comercial exportable; en el caso del cacao, dichas operaciones consisten sucesivamente, en la fermentación, secado, limpieza, selección y clasificación, junto con las labores complementarias, como el pulimento y abrillantado y el antiguo terrado, hoy prácticamente desaparecido y la postfermentación.

Las investigaciones científicas sobre el beneficiado del cacao comenzaron a principios de siglo, cuyos trabajos fueron recopilados por Smith en 1913.

En estos trabajos científicos se hizo patente que durante la fermentación, un proceso microbiológico degrada la pulpa y mata al germen, y que durante el secado se efectúa un oscurecimiento enzimático de los taninos.

Mucho antes se había ya demostrado que el tostado del cacao sin fermentar no produce el sabor y el aroma buscado, sino un fuerte olor a semillas quemadas. Además, dicho cacao no posee el característico color chocolate, sino más bien un color violeta o gris blanquizco, según las variedades.

Después de estos trabajos, se han efectuado un gran número de investigaciones en diversos países, los cuales



proporcionan un conocimiento amplio sobre la microflora y los cambios que se efectúan durante el beneficiado (8).

El fin fundamental del beneficiado es convertir el cacao en un producto conservable, de fácil transporte y que posea las cualidades de aroma y sabor que le dan todo su valor comercial para su posterior utilización en las industrias de la alimentación, de las grasas y farmacéuticas. Esto se logra mediante una serie de mecanismos biológicos y bioquímicos que modifican la estructura de los cotiledones. Esto se consigue en varias etapas, como se mencionó anteriormente:

- 1) Fermentación.- Tiene por objeto facilitar la eliminación de la pulpa, la muerte del germen, pérdida de astringencia, acidez y amargura, aparición de los precursores del aroma del chocolate y mejorar los caracteres organoléuticos del grano.
- 2) Lavado.- Suprime los restos de pulpa.
- 3) Secado.- Con la disminución de la humedad del grano, hasta un grado que cree un medio poco propicio para los ataques de criptógamas e insectos se pretende conservar el cacao en las condiciones adecuadas hasta su industrialización. Igualmente, con el secado se detienen algunas de las reacciones enzimáticas iniciadas por la fermentación, baja la tasa de humedad y ocasiona la oxidación de taninos.

- 4) Limpieza.- Tiene por fin separar impurezas, granos partidos, pasilla, etc., es decir, todo lo que no está comprendido dentro de la definición de cacao comercial.
- 5) Selección y clasificación.- Hecha a mano o por medio de máquinas, tiene como meta presentar comercialmente el producto de tal modo que sea lo mas homogéneo posible, tanto en cuanto forma y color como en cuanto a tamaño.
- 6) Pulimento y abrillantado.- Se mejora aún mas la presentación si la cutícula aparece tersa, limpia y brillante.
- 7) Terrado.- Es una forma de homogeneizar la superficie del grano en cuanto a color, a la vez que se crea una defensa contra los mohos, cubriendo las almendras con tierra rojiza.
- 8) Postfermentación.- Modernos tratamientos para mejorar el grano comercial, que se reflejan principalmente en una disminución de los taninos.

De todas estas operaciones unas son esenciales en la industria cacahuera, como son la fermentación y el secado; otras, importantes, como la selección y clasificación; y algunas, no imprescindibles, tales como el lavado, pulimentado y abrillantado.

Un ascendente lejano de estas prácticas hay que buscarlo entre los primitivos aztecas, que se limitaban a

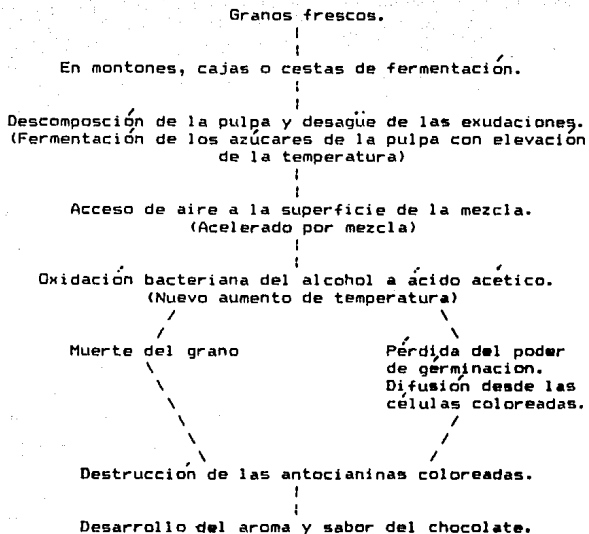
secar la almendra para almacenarla o utilizarla como moneda, aunque no hay que dudar que, junto con algunos tratamientos con cal viva o lejía de ceniza, no fuera desconocido para los cultivadores mayas el efecto de que el amontonamiento del grano en la misma finca, hecho descubierto de forma casual, les mostraría que la pulpa se separaba mejor y desaparecía parte de su amargor. La realidad es que a principios del siglo XVII, menos de cien años después de la conquista de México, ya era usual en el Caribe enterrar el grano en un foso para que se siguiera la fermentación consiguiente, mejorándose todas las características y naciendo poco después la costumbre del terrado (5).

A continuación se detallan las fases del beneficiado.

#### 3.4.1.1. Fermentación.-

A continuación, en el cuadro No. 7 se muestra, de manera simplificada, el proceso de fermentación del cacao (5).

Cuadro No. 7  
Fermentación del cacao.



Como resultado de extensas investigaciones, se ha establecido que, esencialmente, se utilizan 4 métodos para la fermentación de cacao bruto, que son:

- Curado en plataformas de desecación.- Se utiliza casi exclusivamente en el Salvador, donde se rompen las mazorcas y los granos frescos se amontonan en bandejas de desecación. El tratamiento dura de 24 a 36 horas.

- Fermentación en cestas.- En este método se utilizan cestas de mimbre que se llenan con granos frescos y luego se cubren con hojas de palmera. Las exudaciones escurren por los lados de la cesta y la remoción se efectúa por trasiego de los granos de una cesta a otra.

- Fermentación en montones.- Es quizá el método más popular de fermentación del cacao en las explotaciones pequeñas, pues no requiere sino de un dispositivo muy sencillo y prácticamente carente de valor. Los granos frescos se amontonan sobre una capa de hojas de plátano, que descansan sobre una plataforma de ramas y se cubren con este mismo material.

- Fermentación en cajas. Este método tiene más aplicación en las fincas y plantaciones extensas, donde se dispone de cantidades de cacao relativamente grandes. Las cajas son de dimensiones variables, pero por lo general tienen una capacidad de por lo menos una tonelada de cacao

lfresco. Las cajas pueden disponerse juntas una a continuación de otra en el mismo plano o en escalera. En el fondo de la caja deben de hacerse orificios de desagüe para facilitar la salida de las exudaciones y permitir la ventilación.

Ademas de estas técnicas convencionales, existen otras, que se encuentran en estudio, como son la fermentación dirigida, la fermentación trifásica y la fermentación semicontinua NORDON-SATHACI (5,8).

La primera etapa de la fermentación se inicia con el rompimiento de las mazorcas. Es en ese momento que se produce la contaminación por diversas fuentes (obreros, instrumentos de trabajo, medio ambiente, etc) con diferentes microorganismos, en particular levaduras. Esta fermentación espontánea tiene muchas y ventajosas consecuencias no obtenibles de otro modo. Con esta fermentación se pretende alcanzar ciertos fines, que son:

a.- Remoción de la pulpa a causa de la fermentación inicial y predominantemente alcohólica, sobre la que se superpone y acaba por predominar otra acética. Dirigiendo la fermentación de forma que esta sea alcohólica principalmente, se obtiene que los mucílagos y pectinas sean transformados, con lo que la pulpa se separa fácilmente por el lavado o el secado. Una parte considerable del agua de la pulpa desaparece evaporada o en forma de líquidos de

escurrido y la masa se deseca, con lo se que facilita el secado posterior y la eliminación de la pulpa.

Durante la fermentación se desarrolla una población microbiana cuya composición depende del medio ambiente del país productor, así como de la temperatura, del período de fermentación, de la ventilación de la masa, etc.

En la primera etapa de la fermentación, se desarrolla una masa enorme de Saccharomyces, con especies diversas, según los países, como S. cerevisiae, S. apiculatus, S. ellipsoideus, S. membranaefaciens y S. Theobromae, entre otras, que dan carácter especial a las diversas etapas de esta fermentación fundamental.

Posteriormente, el medio se vuelve propicio al desarrollo de bacterias acéticas, pues la aereación aumenta debido a la degradación del mucílago y al escurrimiento del jugo. Se desarrolla un olor a ácido acético, que se forma, sin haberse terminado la etapa alcohólica, como consecuencia de la oxidación del alcohol, lo cual es debido a las bacterias acéticas aerobias, causantes principales de la elevación de la temperatura; se suele formar en este período una cierta cantidad de ácido láctico, por la presencia de bacterias lácticas (5).

b.- Elevación de la temperatura: Es el fin principal de la fermentación. Es consecuencia del calor que se origina por la respiración de fermentos alcohólicos, acéticos, lácticos, etc., que supera las pérdidas por irradiación. Algunos de los parámetros que influyen en dicha

elevación son: la protección de la masa fermentante, su volumen, la frecuencia de los volteos de la masa, etc. Según los diversos países, la elevación de la temperatura sigue distintas características, pero por lo general no pasan de los 50 °C, que son suficientes para conseguir los efectos de inactivar al germen; desaparecer el color violeta característico del grano sin fermentar, substituido por el marrón; liberar la cutícula de su íntima adherencia a los cotiledones; cambiar el color externo del blanco o rosado al pardorrojizo, tanto mas oscuro cuanto mayor sea la duración de la fermentación; aumentar el volumen de los granos, etc. (1).

c.- Actividad enzimática.- Es sabido que varios de los cambios importantes que ocurren en los cotiledones durante la fermentación se deben a la actividad enzimática. Según Knapp, los granos frescos contienen maltasa, albuminasa, peroxidasa, lipasa y una enzima parecida a la emulsina. Otros investigadores han reportado la existencia de otras enzimas, como son invertasa, rafinasa, amilasa, glicerofosfatasa, fitasa y oxidasa, así como una polifenoloxidasa, presente en todas las células de los cotiledones, excepto las que tienen polifenoles, que ejerce su máximo efecto en las fases iniciales de la desecación. Existen además, enzimas proteolíticas que son importantes en la degradación de las proteínas durante la fermentación, y cuya actividad puede seguirse de un modo aproximado por los cambios que se producen en la concentración del nitrógeno



alfa-amínico. Quizá la reacción enzimática más evidente que se origina durante la fermentación sea la destrucción de las antocianinas.

d.- Fermentación interna.- Como consecuencia de la elevación de la temperatura y de la activa difusión de líquidos, se producen una serie de transformaciones internas que contribuyen a dar al cacao su máximo valor, ya que durante ellas se pierde parte del amargor o astringencia del grano. se desarrolla el aroma, se da una disminución en el peso del grano por difusión de líquidos y se observan cambios de color. A continuación se analiza brevemente cada uno de estos cambios (5).

- i) Se da una constante elevación del pH del cotiledón, lo que se ha atribuido a la desasimilación del contenido de ácido cítrico por las levaduras y las bacterias lácticas, así como la sustitución por los ácidos láctico y acético mono disociados. Las bacterias acéticas aparecen primero en las zonas superiores de la masa de fermentación, y en mayor número que en el centro. Por ello, no se obtienen fermentaciones uniformes cuando se tienen montones demasiado grandes.
- ii) Hay una evidente pérdida de peso en materia seca, que se ha calculado, por día, en 1.54 gramos del peso total. Esta pérdida de peso no afecta a las grasas, pero sí a la materia mineral y nitrogenada. Debido a esto, hay un aumento de grasas, referido a porcentaje, sobre la materia seca.

- iii) Oxidación e hidrólisis de las materias astringentes del grano. Las materias astringentes del cacao son de diversa naturaleza, y en ellas se incluyen taninos, catequinas y colorantes flavónicos, que en conjunto son inferiores en los cacaos criollos que en los forasteros. Entre estas materias se cuenta también con los polifenoles. La destrucción de las antocianinas por hidrólisis enzimática va acompañada de una pérdida de la coloración púrpura del grano por lo que puede decirse que se experimenta un blanqueado durante fermentación. Es en la fase de desecación siguiente cuando se produce el pardeamiento.
  
- iv) Mejora del sabor y del aroma. Como consecuencia de las alteraciones de las sustancias tánicas se produce una pérdida aparente del sabor astringente del grano fresco y se desarrolla el aroma por la formación de un aceite esencial que según reportan Bainbridge y Davies, existe en la pequenísima proporción de 0.001%. Es notorio señalar que ni las células con pigmentos ni las células de reserva de los cotiledones del grano fresco contienen alguna de las sustancias que darán origen al aroma del chocolate. El mecanismo de como este se produce no está muy claro. Según

Rohan, los azúcares reductores que se encuentran en los granos fermentados forman parte de los precursores, en algún punto de la fermentación y del secado intervendrán en reacciones complejas con los ácidos aminados que provienen de la degradación de las proteínas para constituir los aldehídos volátiles responsables de los aromas característicos de cada variedad de cacao.

- v) Variación del contenido de teobromina: Según Knapp y Wadsworth han registrado una pérdida de 0.7% en el contenido de teobromina del cacao de Trinidad durante la fermentación y un incremento correspondiente en la concentración de dicho compuesto en la cáscara. Asimismo, otros autores como Humphries han reportado datos similares. La difusión a través de los cotiledones se considera la causa más probable de esta pérdida. Para reafirmar lo anteriormente dicho, se ha determinado que las aguas de escurrido son pobres en teobromina, por lo que la mayor parte de ella se difunde hacia la cáscara o cutícula.

- vi) Variaciones en el contenido de proteína: Birch observó una pérdida de 50% en el nitrógeno proteínico en una fermentación de seis días. Esta pérdida iba acompañada de un incremento de alrededor de 28% en el nitrógeno soluble debido a

los productos de degradación de las proteínas. La velocidad de degradación de las proteínas es superior a la de desaparición de los productos de esta reacción por difusión y de ello resulta la formación de péptidos y de nitrógeno alfa-amínico.

- vii) Vitaminas: No se ha determinado con claridad su presencia en el cacao, aunque investigadores diversos han detectado la vit. A y el complejo B en los cotiledones y, sobre todo, la vitamina D en la cutícula (5).

#### Desarrollo del sabor y del aroma del chocolate.-

Durante la fermentación y la desecación se forman ciertos compuestos de constitución desconocida que, cuando los granos se tuestan, originan el sabor y el aroma característicos del cacao. Si se secan al sol granos frescos sin tratamiento intermedio, no se desarrolla sabor de cacao al tostar tales granos y el chocolate preparado con ellos es muy astringente, amargo y generalmente desagradable. La química del sabor de cacao es compleja, así como la valoración del mismo. Como ya se dijo antes, Bainbridge y Davies aislaron del cacao un aceite consistente principalmente en D-linalol. Forsyth y Rombotus prosiguieron estas investigaciones y demostraron que el aroma de cacao se puede obtener tostando un extracto metanólico del cacao fermentado. Si de este extracto se separan las purinas antes del tueste, no se produce aroma de cacao. Añadiendo

teobromina se vuelve a obtener dicho aroma. Otras investigaciones indican que se obtienen aromas que recuerdan el de chocolate tostado con teobromina la fracción compleja leucocianidínica de los polifenoles.

Tampoco se conoce muy bien en que fase del beneficio se desarrollan el sabor y el aroma del cacao; si es en la fase de fermentación o en la de secado o en ambas. En realidad es probable que ambas fases sean importantes en el desarrollo de las características que, reunidas, originan las sensaciones organolépticas propias del chocolate.

La producción del sabor de chocolate se puede describir como un efecto positivo, en el cual intervienen muchas reacciones; como un ejemplo se cita el hecho de que las purinas, que son muy amargas, disminuyen parcialmente de concentración por exudación, lo cual puede tener influencia sobre el sabor (6).

Factores que intervienen durante la fermentación.-

Los factores mas importantes que intervienen en el proceso de la fermentación son (5):

- Duración: Varía ampliamente entre los diversos países donde se cultiva el cacao, incluso para cacaos de tipo semejante. Entre los parámetros que parecen determinarla estan: cantidad de pigmentos, tamaño del grano, etc.
- Magnitud de la masa fermentada: Cuando el montón que forma la masa fermentante es demasiado

- grande la fermentación no se lleva a cabo de manera uniforme. Sin embargo, mientras mas grande sea el montón, mayor sera el rendimiento.
- Remoción de la masa: Su principal objeto es aumentar la ventilación y, por consiguiente, la uniformidad de la fermentación en toda la masa.
  - Estaciones del año: Se han hecho gran cantidad de estudios a este respecto, y todo parece indicar que la fermentación es normalmente mas larga durante la estación seca y que debe acortarse cuando el tiempo es húmedo. Sin embargo, aun no es muy seguro que exista una relación entre la calidad del cacao y la estación del año.
  - Demora entre la recolección y la apertura de las mazorcas: Se ha visto que esta demora origina un aumento mas brusco de la temperatura, y se requiere de una fermentación mas corta.
  - Madurez de la mazorca. La calidad y el rendimiento pueden sufrir menoscabo si se trata de aprovechar las mazorcas sobremaduras y las suficientemente maduras. Investigaciones hechas sobre el comportamiento de mazorcas con diferente grado de madurez muestran que solo se obtienen resultados óptimos con mazorcas maduras.
  - Variedad botánica. Son pocos los datos publicados acerca de la influencia de la

variedad sobre el rendimiento de la fermentación y sería difícil valorar la importancia de este factor, aunque se ha realizado diversos estudios.

Terminado de la fermentación.-

Forsyth y Quensel dedujeron que existen seis métodos de determinar cuando hay que detener la fermentación y comenzar la desecación:

- 1.- Por la fijación del tiempo, es decir, que el proceso se normaliza para que de iguales resultados en un tiempo determinado, o de otro modo, se prescinda de las variaciones naturales.
- 2.- Por el corte de muestras del grano para examinar su color interior.
- 3.- Por el examen del color de la parte externa de las cáscaras.
- 4.- Por el olor de la masa fermentante.
- 5.- Por la observación del descenso de la temperatura.
- 6.- Por la observación del hinchamiento de los granos.

Se han descritos métodos químicos para este propósito, pero estos métodos son tan inexactos que resultan muy poco útiles. Tampoco se ha supuesto que la desecación es una continuación de la fermentación, por lo que no es posible que exista un punto crítico en que haya que detener

la fermentación y comenzar la desecación. La variación natural de las condiciones de fermentación es tan grande que resulta difícil hallar el modo de normalizar con exactitud este proceso. Se confirma esta impresión con la hipótesis de que no puede haber regla fija en lo relativo al número de días de fermentación y que hay que guiarse por la experiencia adquirida mediante la observación de las condiciones de trabajo (5) .

#### 3.4.1.2. Lavado.-

Para terminar de eliminar la pulpa, en algunos países se lava el grano, e incluso ciertos mercados conceden una prima al cacao así tratado. Forsyth y Quensel (42) señalan que este procedimiento se practica sobre todo en Java (Indonesia), Surinam, Sri Lanka, Madagascar, América Central, Colombia, Venezuela y Ecuador. Este proceso, que tiene como objetivo desprender la pulpa residual (sobre todo cuando la fermentación que se ha llevado a cabo ha sido muy breve), al parecer no conduce a nada. De hacerse, en todo caso, este lavado debe de ser enérgico y rápido, seguido por un escurrido intenso, lo cual no puede conseguirse más que por máquinas lavadoras adecuadas y escurridoras centrífugas, continuas o intermitentes, pues de otra manera, los métodos manuales de removido del grano dentro de las tinas de agua o sobre tamices sobre los que cae el agua aumentan las desventajas del sistema. Dichas desventajas son:



- 1.- Después del secado, las cutículas se vuelven más quebradizas. Esto se debe a que si estas están muy impregnadas de agua al someterse al secado, este actuara como una cocción.
- 2.- Hay una considerable pérdida de peso que equivale casi al 7% del peso del grano seco y que en general no es compensado por los precios del mercado.
- 3.- Parece que el aroma es menos intenso.
- 4.- El grano no admite temperaturas de tueste tan altas como el grano no lavado.
- 5.- Si es muy largo dicho lavado, el grano se reblandece, oscurece y disminuye la calidad después del secado.

Frente a estos inconvenientes, existen algunas ventajas, como son:

- 1.- Mejor presentación, por la eliminación de la pulpa adherida.
- 2.- Es más difícil que se enmohezca, por falta de sustrato de pulpa en el que se desarrollan los mohos.
- 3.- El aroma es más fino que sin lavar.

En resumen, el lavado es una operación que puede o no aplicarse, antes o después de la fermentación, aunque parecen ser mayores las desventajas que las ventajas que

ofrece; sin embargo, queda a criterio de cada agricultor el aplicarlo o no (5).

#### 3.4.1.3. Secado.-

Al final de la fermentación, la humedad de todo el grano es, aproximadamente, de un 60%. Esta humedad debe reducirse a menos del 8% antes de que el cacao se pueda almacenar o vender. Cuando la humedad se reduce demasiado, la cáscara se vuelve quebradiza, y cuando no se la reduce lo suficiente existe el peligro de que se desarrollen mohos durante el almacenamiento posterior. Son varios los métodos que se utilizan para secar el cacao fermentado. Estos métodos se pueden dividir, de un modo general en métodos de desecación natural o de desecación al sol y métodos de desecación artificial (1,5).

##### Desecación natural:

Este tipo de secado únicamente es posible cuando, en la época de la recolección, las lluvias no son excesivas y la insolación es suficiente. Estas condiciones se dan en la mayoría de los países productores. Un método corriente de secado, utilizado en los países donde se practica el cultivo en pequeñas propiedades, consiste en extender los granos sobre zarzos de caña de bambú que se colocan elevados sobre el suelo, para evitar contaminación por animales, suciedad, etc. A este dispositivo se le conoce como barbacoa. Este sistema suele ser bastante eficaz, pero tiene el inconveniente de que cuando llueve, no es fácil

cubrir las barbacoas con rapidez. Esto se lleva a cabo enrollando los zarzos y cubriendolos con hojas de palmeras. Entre las mejoras que se han llevado a cabo en este sistema, las siguientes son las que mas aceptación han tenido:

- Empleo de un cobertizo fijo y de bandejas movibles que se pueden meter bajo dicho cobertizo.
- Empleo de una superficie fija de desecación y de un cobertizo movable (5).

#### Desecación artificial:

Existen países productores de cacao donde las condiciones no son favorables para el secado al sol, por lo que hay que aplicar métodos de secado artificial para evitar que el cacao permanezca húmedo durante un tiempo excesivamente prolongado. Un aspecto favorable de la desecación artificial es su gran economía de tiempo y espacio. Acerca de los factores que intervienen en la desecación artificial, De Vos ha realizado un estudio y ha señalado como los mas importantes los siguientes:

- La diferencia de temperatura entre el aire secante y el producto.
- La diferencia de presión de vapor entre el aire secante y el producto.
- La extensión superficial del producto expuesto al aire secante.
- La velocidad del aire secante.

Los resultados que obtuvo este investigador parecen indicar que el secado artificial gana mucho si se utiliza el grano parcialmente secado con anterioridad.

Wood ha estudiado los diversos tipos de secadores artificiales y los ha dividido en mecánicos y no mecánicos. A continuación se nombran algunos de ellos, explicándolos brevemente:

- Secadores no mecánicos:

Entre los que mas se han utilizado estan:

El secador Banda, actualmente abandonado por comunicarle sabores desagradables al cacao, consistía de una barbacoa de desecación protegida contra la lluvia, con un hogar de leña debajo.

En Brasil se utilizan dos tipos; el modelo Secador, que consiste en una plataforma de desecación que puede ser maciza o de rejilla y bajo la cual pasa una chimenea, y el modelo Estufa, que funciona por medio de una corriente de aire caliente que asciende a través de las capas de cacao húmedo.

Otro modelo es el secador Martin, que se utiliza en Samoa, y que consiste en una plataforma fija de listones muy próximos y una chimenea en forma de U debajo.

También existe un secador llamado de tipo Samoa. Consta de una plataforma de desecación, bajo la cual pasa una chimenea vertical. Este secador puede mejorarse

añadiéndole un ventilador que funciona con petróleo y un cambiador de calor (5).

- Secadores mecánicos:

Existen dos tipos importantes de secadores mecánicos que consisten o en un sistema de bandas movibles o fijas, o en tambores giratorios. De los primeros, el mayor y mas complicado que se utiliza es el modelo Butner. En este secador, las bandejas que contienen el grano húmedo son transportadas por una correa sin fin hasta la parte superior de una torre cilíndrica, donde descienden helicoidalmente a través de tres secciones de temperatura controlada. Del segundo tipo, el secador Sterling seca el grano por el paso del aire precalentado a través de un tambor rotatorio donde está contenido el cacao húmedo.

Modos de conocer si el cacao esta seco.

El modo mas corriente de determinar si los granos estan lo suficientemente secos consiste en comorimir un puñado de granos y escuchar la crepitación característica que hace el cacao seco en tal caso. Este método, empleado por los cacahueros principalmente, se presta a errores. En las últimas fases del secado, las velocidad de pérdida de humedad de la cascara puede ser mayor que la velocidad con que la cascara absorbe la humedad de los cotiledones. No es improbable pues, que en casos extremos, el equilibrio se altere hasta el punto de que la cascara parezca estar seca, en tanto los

cotiledones tengan todavía una humedad superior a la premisible. Para evitar esto, es conveniente ensayar la fragilidad de la cáscara después de que los granos lleven varias horas a la sombra.

Existen, desde luego, otros métodos más científicos de determinar la humedad de los granos. El método reconocido oficialmente es el descrito por la Office International du Cacao et du Chocolat. También existen higrómetros especiales para determinar la humedad del cacao en bruto, como son el higrómetro K.P.M. para cacao, el higrómetro Marconi y el higrómetro instantáneo SoctMec-Oxley (5).

Aspectos químico y bioquímico de la desecación.

Algunos de los cambios que ocurren durante la fermentación siguen sucediendo en la fase de desecación. El pardeamiento de los cotiledones parece ser, sin embargo, el aspecto más importante de la desecación, y generalmente se asocia con la oxidación de los polifenoles por un sistema polifenol-oxidasa que es activo únicamente en presencia de oxígeno. Se supone que los productos de oxidación sufren luego reacciones del tipo de polimerización por condensación pero, en realidad se sabe poco acerca de estos cambios. Es casi seguro, que tales cambios son de naturaleza enzimática, pues el pardeamiento no ocurre en los granos frescos que se han sumergido en agua hirviendo y se han secado después.

Griffiths ha mostrado que la (-) epicatequina es el sustrato principal de la polifenol-oxidasa, y por ello, es el principal causante del pardeamiento que se observa durante la desecación.

Un factor importantísimo en esta oxidación enzimática es el pH del sustrato. Según Roelofsen, el valor óptimo del pH es de 7.0 aprox., reduciéndose considerablemente la actividad a un pH de 5.0. Estos valores son importantes, pues la desecación artificial parece dar un pH final relativamente bajo, que a veces es suficiente para originar una oxidación incompleta, si el valor de Roelofsen es correcto. La temperatura también es importante, pero la estabilidad térmica de la polifenol-oxidada del cacao es considerable. Durante la desecación artificial, la temperatura del grano es muy inferior a la del aire secante, sobre todo en las fases iniciales de la fermentación. Por consiguiente, la oxidasa debe conservar su actividad durante la mayor parte de la desecación, siempre que las demás condiciones sean adecuadas.

Se ha demostrado que la fermentación butírica y el desarrollo de mohos se eliminan cuando la humedad del grano es menor al 20% (5).

#### 3.4.1.4. Almacenado.-

En las regiones tropicales el cacao en grano, fermentado y seco, se pone en sacos de

yute de trama abierta que se apilan en almacenes, donde permanecen durante períodos de hasta 9 a 12 meses.

Cuando se almacena cacao en dichas regiones hay que tener mucho cuidado en impedir el deterioro ocasionado sobre todo por dos agentes: el ataque de los hongos y el ataque de los insectos (5).

#### 3.4.1.5. Limpieza y selección.-

Una vez seco el cacao y enfriado lentamente, almacenado a granel en locales adecuados y previamente separados en clases según la naturaleza y el estado del grano fresco (criollos, híbridos, forasteros, sanos, enfermos, etc.), se van extrayendo las partidas que serán envasadas para la exportación. Para mejorar la presentación, el agricultor realiza varias operaciones de clasificación: si el cacao es heterogéneo y presenta defectos de color, granos negros, etc. Para tal efecto suele hacerse una selección a mano.

Se completa la selección con una clasificación por tamaño y peso, que es ejecutada por una máquina que lanza una masa de aire a gran velocidad, lo cual arrastra trozos partidos, cutículas rotas, pasillas, etc., mientras que el grano restante pasa por zarandas de malla metálica, adecuadamente calibrada que hace, a lo más, tres tamaños de grano, aunque esto no suele ser necesario por no apreciarlo grandemente el mercado (5).



#### 3.4.1.6. Pulimentado, abrillantado y terrado.-

La remoción constante

del grano vuelve su superficie brillante, y aun se destaca mas esta cualidad impregnando ligeramente de aceite dicha superficie y haciendo que los granos se rocen unos con otros dentro de un saco que, cogido por sus extremos por dos obreros y casi vacío, es sometido a bruscas sacudidas.

Antiguamente, aunque hoy casi han desaparecido estas practicas, se utilizaba el terrado y el pisado para preparar el grano e impedir el desarrollo de mohos. El tratamiento de cacao con una arcilla ferruginosa, justamente antes del secado, se ha empleado mucho para mejorar el aspecto del producto final y para proteger los granos del ataque de los insectos y los mohos. Según Knapp, no hay prueba alguna de que este tratamiento reduzca realmente el ataque de los insectos y su uso se considera un intento de encubrir los granos negros, es decir, los granos de baja calidad con cáscara de color muy obscuro.

Pasado el terrado, el grano se amontonaba regándolo nuevamente, y el montón era pisado por obreros descalzos, con lo cual los granos se rozaban entre si y adquirían un pulimento extraordinario; pero habia que evitar que el grano se extendiera, para no aplastarlo con el pie directamente sobre la superficie de apoyo. Luego seguía el secado y la limpieza. La práctica condujo al abuso y al fraude, haciéndose un terrado exagerado. por lo que varias

legislaciones de países diversos donde estuvo en vigor lo han prohibido.

#### 3.4.1.7. Postfermentación.-

Tratamiento industrial del cacao, poco desarrollado aún, que intenta mejorar sus cualidades, mediante el refuerzo de los fenómenos internos ocurrientes durante la fermentación del grano. Esto produce una disminución del contenido de bases purínicas y taninos. Se sabe poco de el (5).

### 3.5. Industrialización del grano de cacao.

El

grano de cacao constituye la materia prima de una importante industria que fabrica:

#### 1.- Productos semielaborados destinados a otras industrias:

- Pasta de cacao, utilizada en chocolatería, repostería y pastelería.
- Cacao en polvo, destinado a diversas industrias alimenticias y de productos azucarados.
- Manteca de cacao, utilizada en confitería, chocolatería, farmacia perfumería, etc.

#### 2.- Productos elaborados destinados directamente al consumo:

- Chocolate en tabletas (para mesa, coberturas, con leche, etc.)
- Chocolate en polvo alcalinizado o no.
- Confituras de chocolate.

Los subproductos de esta industria, como son tortas procedentes de la extracción de manteca, cascarillas, materia grasa extraída de las cascarillas y gérmenes, etc.,

pueden ser recuperados para la fabricación de fertilizantes, la farmacia o la jabonería (6).

### 3.5.1. Productos a base de cacao.

Actualmente, en México, los diversos productos del cacao se definen como sigue:

3.5.1.1. Manteca de cacao: Es el producto graso extraído de la pasta o licor de cacao mediante la prensa hidráulica, de extrusión (expeller) u otro procedimiento mecánico y con o sin ayuda de disolventes autorizados por la Secretaría de Salubridad y Asistencia. Es un producto constituido por una mezcla de glicéridos (ésteres del glicerol y ácidos grasos), en los cuales uno o más hidróxilos del glicerol ha sido substituido por radicales de ácidos grasos; estos pueden ser iguales o diferentes, de tal manera que el glicérido puede contener hasta tres grupos diferentes de ácidos distintos. Los glicéridos se encuentran naturalmente en grasas y aceites.

3.5.1.2. Licor de cacao: Es el producto que se prepara con las semillas de la planta de cacao (Theobroma cacao L. y sus variedades) sanas, limpias, libres de impurezas, desperminadas o no, fermentadas o no, tostadas descascarilladas y molidas. En estado sólido se conoce como pasta de cacao.

3.5.1.3. Cacao parcialmente desgrasado en polvo (cocoa): Producto alimenticio que se presenta en forma de polvo, de color propio de la variedad de cacao y de la técnica de proceso empleados, elaborado mediante la molienda de la parte resultante de desgrasar parcialmente la pasta o licor de cacao.

3.5.1.4. Chocolate de mesa: Es el producto obtenido de la torreficación (tostado), el descascarillado, la trituración y la maceración del cacao (semilla de Theobroma cacao L., de la familia de las esterculiáceas), libre de impurezas, sana, de buena calidad, previamente seca y limpia, o también de la previamente fermentada; con la adición de otras sustancias nutritivas tales como sacarosa, huevo, manteca de cacao, etc., además de otras sustancias naturales o sintéticas no perjudiciales tales como vainilla, canela, etc., que ayudan a mejorar las propiedades gustativas, nutritivas y la estabilidad del producto.

De esta misma clasificación, existen tres variantes:

- Chocolate amargo.
- Chocolate semiamargo.
- Chocolate dulce.

3.5.1.5. Chocolate con leche: Producto de consistencia dura, textura fina y suave, cuyo color varía del castaño claro al más oscuro; elaborado con no menos del 12% de pasta de cacao, no menos del 12% de leche en polvo, entera o descremada y no menos del 20% de cacao total,

azúcares, adicionado o no de cocoa (cacao previamente fermentado, parcialmente desgrasado, en polvo), grasa butírica, aditivos para alimentos e ingredientes opcionales (edulcorantes, crema de leche, mantequilla, sal yodada y sin yodatar, especias, frutos secos, etc.), permitidos por la Dirección de Bienes y Servicios de la Secretaría de Salud.

3.5.1.6. Pasta de cacao: Como ya se indicó anteriormente, la pasta de cacao es la forma sólida del licor de cacao; por tanto la definición de este último puede aplicarse a la pasta de cacao.

En otros países la clasificación, así como la reglamentación es muy parecida a la mostrada aquí (9,10,11).

### 3.5.2. Fabricación de la pasta de cacao.

Para ser transformados en pasta de cacao, los granos deben pasar por diversas operaciones, que se explican a continuación:

3.5.2.1. Limpieza y cribado de los granos:  
Aunque los granos fueron limpiados al momento de ser ensacados, y se supone que están ya limpios y libres de materias extrañas, aun existe una pequeña cantidad de impurezas que deben de ser separadas. Esto se logra mediante la limpieza y cribado de los granos, que se lleva a cabo, por regla general, mediante el paso del grano por unos tamices de agitación continua, combinados con un fuerte

aventamiento por medio de aire. Asimismo, se utilizan potentes imanes para eliminar las partículas metálicas que pudiesen venir con el grano. De esta manera se separan fibras (provenientes de los sacos de yute), piedras y cascajo, partículas metálicas (como son los clavos), granos rotos e inmaduros, etc.

Los granos rotos e inmaduros no deben de continuar con los procesos de tostado y demás operaciones, pero pueden ser incluidos en mezclas de granos con otros productos provenientes de la operación de descascarillado para ser prensados y obtener manteca de cacao.

Las pérdidas por cribado son del orden del 1 al 1.5% en peso (6,7).

3.5.2.2. Torrefacción o tostado: Muchos autores han estudiado detenidamente el tostado del cacao. Algunos de estos procesos han nacido de la experiencia del tostado del café y de ciertas nueces.

El papel de la operación es múltiple:

- Permite la separación de la almendra y de la cascarilla.
- Elimina, en parte, la acidez acética del cacao.
- Reduce el índice de humedad hasta el nivel de 2.5 a 5%.
- Se consigue la muerte de los huevos y las larvas de la polilla del cacao.

- Desarrolla, por último, los principios aromáticos que dan al chocolate su aroma característico.

Su papel sobre el desarrollo del aroma es esencial y, por tanto, se debe regular minuciosamente la intensidad y duración del tostado, que están determinadas en parte por el origen de los granos, su grosor, su contenido de humedad y la naturaleza del producto que se desea obtener.

Existen tostadores de muy diversos diseños, continuos y por carga (proceso batch), pero el principio fundamental es el mismo en todos. Debe aplicarse calor suavemente y por un período de tiempo suficiente para permitir una penetración constante en cada grano sin quemar la cascavilla, permitiendo así que se produzcan el aroma y el sabor desarrollados por el calor.

Para el cacao destinado para la producción de chocolate, se utilizan temperaturas de 99 - 104.5 °C y mucho del sabor y del aroma se desarrolla en las operaciones subsiguientes. Por otra parte, el tostado en que los granos alcanzan las temperaturas de 104.5 - 121°C producen un resultado más propio para la pulverización del cacao y no requiere de un calentamiento tan largo ni tan intenso como el utilizado para la elaboración del chocolate dulce. Sin embargo, el término "tostado total" entre los fabricantes de chocolate europeos equivale aproximadamente a las designaciones estadounidenses usadas para el "tostado medio"



y de "tres cuartos". El "tostado completo" en los Estados Unidos es la tostadura hasta poco antes del desarrollo de características aromáticas de chamuscamiento, que es alrededor de 121 - 131°C.

El tostado invariablemente reduce la humedad y ocasiona variaciones químicas en el color, que se vuelve más oscuro o pardo rojizo. Altera también gran parte del sabor astringente y amargo, destruye el poder adhesivo de la materia mucilaginosa que mantiene la cascarilla pegada al grano. Desnaturaliza parte de las proteínas y modifica los almidones y otros hidratos de carbono naturales, que se convierten en dextrinas. Se efectúa la hidrólisis de algunos glicósidos naturales y se debilita la pared celular. Este tostado destruye enzimas, esteriliza toda la masa y expulsa ácidos volátiles, como el acético y otros ácidos grasos de bajo punto de ebullición. Se cree que los taninos se oxidan, lo que parece comprobarse por su conversión en flobafenos hidroinsolubles de color pardo e insípidos.

Rohan y Stewart han estudiado los efectos de los aminoácidos libres y de los azúcares libres durante el tostado de los granos del cacao. Los resultados de estas investigaciones indican que durante el tostado se da cierta degradación de aminoácidos. Se separaron ocho grupos de aminoácidos, encontrándose que todos ellos estaban parcialmente destruidos o degradados, pero a diferentes rangos, y cerca del 50% de los aminoácidos libres presentes en el grano original permanecieron en el grano tostado.

Un hecho interesante es que no hay pérdidas de N<sup>2</sup> total en el sistema, debido probablemente a la formación de complejos de nitrógeno con los azúcares reductores. Estudios anteriores habían ya mostrado que los azúcares reductores son capaces de degradar aminoácidos, y Rohan y Stewart, siguiendo este estudio, indicaron que había una degradación casi completa de los azúcares reductores durante el tostado. Relacionando la reducción de los aminoácidos libres con la reducción del contenido de azúcares reductores y asumiendo que estos dos grupos de sustancias reaccionan entre sí para producir ciertos productos volátiles, puede suponerse que la razón de la degradación parcial de los aminoácidos es la deficiencia de azúcares reductores en el grano.

Además de estos cambios químicos, se dan los cambios de color y sabor ya mencionados. La manteca de cacao obtenida por expresión de los granos tostados tiene un sabor más fuerte y definido que la manteca obtenida por la expresión de los granos sin tostar. Esta última tiene un sabor más suave y de características ligeramente florales, pero no existe ningún cambio de naturaleza química en la grasa de granos tostados y en la grasa de granos sin tostar.

Inmediatamente después del tostado, los granos son enfriados rápidamente por ventilación para conservar su aroma y evitar que la materia grasa pase a la cascarilla.

Las pérdidas en el tostado van del 4 al 6% en peso (6,7).

### 3.5.2.3 Trituración, descascarillado,

eliminación de los germenés y clasificación de los granos: Como ya se dijo con anterioridad, la parte aprovechable del grano de cacao es la almendra, y que la cascarilla es virtualmente materia de desecho de poco valor. La calidad del producto elaborado a partir del grano depende de la completa eliminación de la cascarilla. Esta es de material fibroso de difícil molienda, no digerible y sin valor nutritivo y que además puede comunicar propiedades sápidas-aromáticas desagradables al producto.

Es por ello, que el grano debe de ser descascarillado antes de ser molido. También durante esta operación se le tritura en fragmentos más pequeños, también llamados "nibs", para facilitar su molienda. Las cascarillas así obtenidas contienen de 4 a 6% de grasa y del 0.9 al 1.3% de teobromina y se utilizan como abono y para la extracción de teobromina (5,7).

El principio de la separación del grano y la cascarilla se basa en la diferencia en la densidad aparente de los fragmentos y la cascara. Las máquinas utilizadas para este doble propósito, triturar y descascarillar el grano (también conocidas como cascacacao) utilizan las acciones combinadas del cribado o tamizado y del efecto aventador del aire. La cascarilla se afloja por efecto del tostado o secado parcial de los granos, que son después aplastados ligeramente, con el objeto de lograr pedazos grandes de cascarilla y fragmentos de cotiledón y para evitar la creación de

partículas pequeñas y polvo. La maquinaria antigua utilizaba rodillos de impacto. Junto con estos rodillos las máquinas están provistas de juegos de cribas y tamices vibratorios que separan la cascarilla de los fragmentos de cotiledón.

El objeto del proceso de separación es producir dos fracciones básicas: el fragmento o "nib", que contiene el mínimo de cascarilla y germen; y la porción de la cascarilla que puede ser dividida en varios grados, y que debe estar libre de fragmentos de cotiledón.

El cotiledón se separa del germen por cribado.

A continuación se detallan la composición y el uso de las diversas fracciones separadas durante las operaciones antes descritas (6).

#### 1.- Fragmentos grandes de cotiledón.-

Este es el cotiledón del grano, puro y limpio, usado para la manufactura de chocolate y cocoa de la mejor calidad. La composición de esta fracción es:

		%	
- Humedad	2.0	-	3.5 (dependiendo del grado de tostado)
- Manteca de cacao	52.2	-	55.5
- Cáscara	0.2	-	1.5 (dependiendo de la maquinaria usada para el tostado)
- Germen	0.1	-	1.5

#### 2.- Fragmentos pequeños de cotiledón.-

Estos son los fragmentos pequeños mezclados con pequeña cantidad de germen y polvo de cascarilla. Cuando se le somete a una segunda separación, los fragmentos pequeños limpios obtenidos pueden mezclarse con los fragmentos grandes para la manufactura de chocolate o cocoa de menor calidad, pero frecuentemente se utilizan en mezclas de prensado para la obtención de manteca de cacao.

La composición de esta fracción es:

	%
- Humedad	3.5 - 6.0
- Manteca de cacao	35.0 - 48.0

3.- Polvo de fragmentos (fragmentos finos).-

No es apropiado utilizar esta fracción en la manufactura de chocolate y cacao. Contiene cascarilla y germen fino y es probable que contenga hasta un 1.5% de materia arenosa. Se utiliza en mezclas de prensado para obtener manteca de cacao.

Su composición es como sigue:

	%
- Humedad	3.8 - 7.5
- Manteca de cacao	30.0 - 36.0

4.- Polvo de cascarilla, trozos pequeños de cascarilla y polvo de cotiledón.

Producto muy variable: la mayoría es cascarilla fina y polvo de cotiledón. Es probable que contenga materia arenosa. No es apropiado para el consumo humano, pero puede ser separado en fragmentos grandes de cascarilla y mezcla de cascarilla fina y polvo de cotiledón.

La composición de esta fracción es:

		%
- Humedad	7.0	- 9.0
- Manteca de cacao	5.0	- 17.0

#### 5.- Fragmentos grandes de cascarilla.-

La grasa de la cascarilla tiene diferente composición a la de la manteca de cacao.

La composición es como sigue:

		%
- Humedad	8.0	- 10.0
- Grasa	2.0	- 3.0

La cascarilla del cacao tiene poco valor comercial. Continuamente se llevan a cabo estudios para encontrar la mejor manera de aprovecharla (5).

Knapp y Coward mostraron la presencia de vitamina D en la cascarilla de cacao; este estudio fue seguido por Kon y Henry, quienes probaron un incremento de la vitamina D en la leche cuando se incluía una porción de cascarilla de cacao

en el forraje. El uso de esta en los alimentos balanceados esta limitado por la presencia de teobromina, que es nociva e incluso venenosa para muchos animales, especialmente para las aves, por lo que se ha determinado que el consumo de teobromina no debe exceder los 0.27 gramos por kilogramo de peso corporal.

La cascarilla tiene cierto valor como constituyente de fertilizantes por su contenido de nitrógeno, potasio y fósforo, y porque su contenido orgánico provee humus.

No tiene valor para la dieta humana debido a su alto contenido en celulosa. Sin embargo, puede ser pulverizada hasta conseguir un polvo muy fino con apariencia agradable, lo que ha hecho que los productores y distribuidores sin escrúpulos lo utilicen como adulterante e incluso como sustituto del polvo de cocoa.

Algunos de los productos secundarios de la limpieza se someten a un prensado mediante prensas de extrusión, que extraen parte de la manteca de cacao que contienen.

La grasa residual, que contiene una pequeña porción de grasa de la cascarilla puede ser extraída mediante solventes y utilizada como manteca de cacao para la elaboración de ciertos chocolates y para repostería y confitería.

El rendimiento en general, en granos, es del orden del 80% con relación a los granos enteros no tostados (6,7).

3.5.2.4. Mezclado: La mayoría de los productos a base de cacao y chocolates consisten en una mezcla de granos, llevada a cabo para obtener características

específicas de color y sabor. La mezcla de los granos puede hacerse antes o después del tostado y siempre antes de la molienda. En algunos casos, incluso la pasta de cacao líquida (licor) es mezclada. En general, las mezclas se realizan con granos comunes o básicos, usualmente africanos o brasileños como base de la mezcla y granos con un sabor más acentuado, como los provenientes de Venezuela, Trinidad, Ecuador, etc., para impartir características específicas. La mezcla final está determinada por el uso final de la misma o por el tipo de producto deseado. Sin embargo, la composición exacta de estas mezclas suele ser un secreto de cada fabricante chocolatero (6,7).

3.5.2.5. Molienda: El cacao mondado y quebrado es un conglomerado celular que contiene aproximadamente 50% de manteca de cacao encerrada en las células. Cuando se rompen las paredes celulares mediante el aplastamiento o molienda, se hace patente la grasa, que humedece las partículas celulares fraccionadas. Con la desintegración progresiva queda libre cada vez mayor cantidad de manteca de cacao que sirve de vehículo a las partículas de cacao y se forma una pasta cremosa que tiene el color, el olor y el sabor propio del chocolate.

La molienda consiste en desmenuzar los granos de cacao a una temperatura de 93 - 115.5°C, a modo de obtener, por fusión de la manteca de cacao, una pasta fluida cuya finura es una de las condiciones de calidad de los productos obtenidos a partir de ella.



La molienda se debe efectuar inmediatamente después de la limpieza y trituración, de preferencia cuando aun estan calientes los fragmentos de cacao, pues las partículas secas, tostadas y quebradizas requieren mínimo esfuerzo para licuarse. En cambio, el cacao ligeramente tostado, que contiene bastante humedad es correoso y difícil de moler, y aunque se puede licuar, su molienda es mas lenta.

El molino original de discos de piedra sometía a la pasta de cacao a muy altas temperaturas, lo que daba sabores fuertes a la pasta y hacia salir la manteca de cacao. Esto era perjudicial para el sabor y hacia defectuosa la preparación de chocolates de sabor delicado.

El chocolate licuado para bebida debe de ser molido uniformemente hasta que sea tan fino que no menos del 99.8% a 99.9% de el pase por un tamiz de malla 150. Si ha de servir para chocolates muy dulces no tiene que ser molido tan finamente la primera vez, pues las partículas de cacao tienen que ser refinadas junto con el azúcar en refinadores de rodillos y otra clase de molino fino. Sin embargo, para cubiertas mas gruesas de chocolate dulce se debe de moler el chocolate tan finamente como sea posible, ya que en este caso la molienda final no es tan minuciosa, y si no se muele de esta manera, es posible que no se obtenga todo el efecto de la totalidad de la manteca de cacao que contiene el grano y acaso sea necesario añadir mayor cantidad de manteca de cacao de la que requiere una cubierta de esta clase.

Aparte de la desintegración física durante la molienda, químicamente casi no hay ninguna diferencia en el análisis del cacao fragmentado o del cacao licuado o pasta de cacao.

La pasta de cacao obtenida de la molienda puede servir para la producción de manteca de cacao y de polvo de cacao, o bien para la fabricación de chocolate.

Puede ser mantenida fluida por el calor, en cuyo caso recibe el nombre de licor de cacao o cacao licuado, o presentarse después de su enfriamiento en forma sólida, en cuyo caso recibe el nombre de pasta o masa de cacao o cacao en masa (5,6,7).

### 3.5.3. Fabricación de manteca de cacao.-

Después de obtenida la pasta de cacao, esta es prensada en grandes prensas hidráulicas, para obtener dos fracciones: la torta de cacao con cantidad variable de grasa, que después será molida y transformada en cacao en polvo (cocoa) y la manteca de cacao, que es la grasa natural del cacao.

La manteca de cacao actúa como vehículo y como medio de suspensión del azúcar y de la materia del cacao en el chocolate dulce. De igual manera actúa en el cacao licuado o torta, sirviendo de medio de suspensión de la materia del cacao. A la temperatura ordinaria, la manteca de cacao es un sólido formado por finos cristales, de color amarillo pálido, que posee habitualmente un aroma "chocolate" característico, compuesta de glicéridos de los ácidos grasos

palmítico, esteárico y oléico, con una pequeña proporción de linoléico, y que tiene las siguientes características físico-químicas:

- Peso específico a 15°C: 0.990 a 0.998
- Índice de refracción a 40°C: 1.456 a 1.458
- Temperatura de fusión: 32 a 35 °C.
- Índice de yodo: 35 a 40
- Índice de saponificación: 192 a 197
- Numero de Reichert - Meissl: 0.1 a 0.5
- Numero de Polenske: 0.2 a 0.5
- Acidos grasos (composicion):

ácido palmítico:	26.2	moles	por	ciento
" esteárico:	34.3	"	"	"
" oléico:	37.3	"	"	"
" linoléico:	2.1	"	"	"

Segun sea la materia prima utilizada para la fabricación de la manteca (granos enteros, pasta de cacao, cacao en polvo, mezcla de subproductos del descascarillado, etc.) y según el procedimiento de extracción utilizado, se distinguen los siguientes tipos de manteca:

- Manteca de cacao obtenida por presión de primera calidad: Se define como la grasa obtenida de los fragmentos de cacao de buena calidad, comercialmente libres de cascarilla, por medio de presión mecánica (hidráulica). No se usa ningun otro refinamiento que no sea el filtrado.

- Manteca de cacao obtenida por extrusión: Las condiciones de operación de la prensa utilizada en este caso son ligeramente diferentes, pero químicamente, la manteca de cacao es igual a la obtenida por presión. Las prensas de extrusión se usan también para extraer la grasa de los granos enteros. El sabor de la manteca de cacao obtenida por este proceso es diferente a la que tiene el producto obtenido por presión; incluso puede ser suave y floral si se utilizan granos crudos. Muchas veces, el prensado por extrusión se utiliza para extraer la grasa de granos de baja calidad (ej: granos inmaduros) y de algunos productos de la limpieza y el descascarillado del grano; en este caso, la manteca generalmente se somete a procesos de refinación.

- Manteca de cacao obtenida por extracción con solventes: Esta es la grasa extraída de los residuos de la torta de cacao después del proceso de extrusión o de residuos de cocoa y chocolate. Este tipo de manteca debe siempre de ser sometida a un proceso de refinación. Es un hecho que la presencia de una pequeña cantidad de grasa de la cascarrilla (0.74%) no tiene ningún efecto significativo en las propiedades de la grasa obtenida y no existen pruebas de que no sea una grasa comestible. La extracción por medio de solventes remueve ciertas gomas y fosfátidos al mismo tiempo que la grasa, por ello la grasa extraída se somete a un proceso de desgomado y deodorizado de manera

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

que estas mantecas tienen un sabor suave y menos vigoroso que las obtenidas por presión.

Con las prensas de tipo hidráulico se obtiene normalmente una torta con la cantidad de grasa del 11%. Para obtener un contenido constante de grasa en la torta, deben regularse factores como el tiempo, la presión y la temperatura de operación.

Las prensas llamadas de extrusión se utilizan en la industria del cacao teniendo como materia prima los granos enteros y mezclas de productos provenientes del lavado y descascarillado de los granos, constituidos por polvo fino de cotiledón, fragmentos pequeños de cotiledón y granos inmaduros. También se utilizan, aunque menos frecuentemente, fragmentos grandes de cotiledón completamente limpios para obtener una torta degreasada que se utilizará en la manufactura de coberturas. La manteca obtenida de esta manera puede contener polvo de cocoa muy fino, del que debe de ser separado por filtración o centrifugación.

Con este proceso es posible reducir el contenido de grasa de la pasta de cacao a 8 - 9% sin grandes dificultades.

Después de prensada la manteca es neutralizada y eventualmente refinada. Para usos farmacéuticos debe de ser deodorizada.

Por último la manteca debe de ser templada, es decir, mantenida algun tiempo a una temperatura cercana a su punto de fusión (34 - 35°C), para permitir una primera formación de cristales en forma estable. Entonces es molida y enfiada. La templadura es necesaria para obtener una cristalización homogénea y evitar un fenómeno de sobrefusión que impediría una cristalización correcta (6,12)

3.5.3.1. Grasas de reemplazo para la manteca de cacao: Por muchos años los científicos han trabajado para producir una grasa con las características necesarias para actuar como reemplazo de la manteca de cacao, parcialmente en la manufactura de chocolate y completamente en la fabricación de coberturas.

Estas grasas pueden clasificarse en dos grandes grupos: sustitutos y equivalentes.

1.- Sustitutos: Grasas que no tienen ningun parecido con la manteca de cacao, pero que pueden utilizarse con algun éxito en pequeñas cantidades, junto con la manteca de cacao. Los productos en los cuales se utiliza la mezcla deben llevar la indicación de que lleva uno o varios sustitutos en sus ingredientes.

El uso de estos productos esta prohibido en la mayoría de los países, por presentar características negativas, como son:

a) Bajan el punto de fusión de la grasa, lo que hace

que los chocolates manufacturados con ella estén suaves a la temperatura normal y demasiado suaves a temperaturas cálidas (verano).

- b) Hacen que aumente el efecto polimorfo, lo que dificulta el conseguir un buen templado y hace a los chocolates susceptibles a la formación de manchas de grasa (flores de chocolate).
- c) Son susceptibles a cambios microbiológicos u oxidativos, lo que puede producir rancidez y sabores desagradables.

Las principales grasas utilizadas como sustitutos se producen de grasas con alto contenido de ácido láurico, como el aceite de coco, el aceite de palma o el aceite de nuez de coco, etc., por fraccionamiento e hidrogenación; de grasas mas domésticas como el aceite de soya, aceite de maiz o aceite de algodón por hidrogenación selectiva o de las estearinas de aceite de nuez de coco por fraccionamiento.

Como ya se dijo anteriormente, estas grasas están prohibidas en muchos países, esto es, para el producto denominado "chocolate", pero pueden ser utilizadas en productos muy parecidos al chocolate, como son coberturas, confituras y helados.

2.- Equivalentes: Una grasa equivalente es aquella que tiene las mismas características y propiedades físicas y químicas que la manteca de cacao, pero los glicéridos que la constituyen provienen de otras fuentes. Debido a esto, los

equivalentes pueden reemplazar a la manteca de cacao en cualquier proporción sin efectos físicos negativos. Puede no tener las características de sabor de la manteca de cacao.

Estos productos pueden ser fabricados a partir de diferentes grasas animales y vegetales, como es por cristalización fraccionada del aceite de palma, por síntesis química directa del glicerol y ácidos grasos previamente seleccionados o por cristalización con acetona de grasa animal comestible.

Uno de los equivalentes utilizados con mayor éxito es la "Coberine", producto fabricado por la firma inglesa Unilever trabajando en conjunción con una fábrica líder de chocolates, el cual es un equivalente absoluto de la manteca de cacao.

De la misma manera, la manteca conocida comercialmente con el nombre de "Illipe", que es una grasa natural extraída de las semillas de diversas especies de Shorea, es una grasa vegetal que puede sustituir al cacao.

Los sustitutos y los equivalentes difieren grandemente con respecto a su método de manufactura, fuente de origen de las grasas y funcionalidad. Estas grasas de reemplazo son producidas por diversos procesos químicos y físicos (6,12).

#### 3.5.4. Fabricación de cacao en polvo (cocoa).-

Después de obtener la torta de cacao parcialmente desgrasada, es



necesario reducirla a un polvo fino para obtener el cacao en polvo.

Durante la compresión hidráulica, las partículas de la masa de cacao y la grasa residual han quedado densamente compactados, lo que hace a la torta de cacao difícil de moler, por lo que la primera operación de la obtención de cacao en polvo es hacer pasar la torta por una quebradora, que quiebra la torta en pequeños terrones.

Este polvo aterronado es pasado después por molinos de martillo o desintegradores de espiga, que funcionan en combinación con tamices de viento, selectores rotatorios o mallas de acero.

Se utiliza aire seco y frío para disipar el calor generado por la molienda y enfriar la masa de manera que la manteca forme una fase sólida y estable dentro de las partículas de cacao. En la molienda se debe tener en consideración los caracteres químicos y físicos de la manteca de cacao, los caracteres del cacao sin grasa, los efectos del calor y de la humedad en el aspecto y calidad del polvo y el efecto que toda la operación puede producir en la duración del producto empaquetado y almacenado. El polvo de cacao debe tener un color fuerte, un sabor pleno, debe ser de partículas finas y cuando se almacena en condiciones ordinarias no se ha de apelmazar en el recipiente. Estas propiedades pueden ser alteradas por la manipulación y el almacenamiento inadecuado.

La reducción de la torta de cacao a un polvo fino presenta diversos problemas especiales, problemas no asociados con la reducción a polvo de sustancias minerales o aun materias orgánicas puras, como el azúcar:

- 1.- El tamaño real de las partículas del material de cacao es el que se adquiere durante el proceso de molido de la pasta; de ahí la importancia de una molienda correcta para la obtención de un cacao en polvo fino.
- 2.- La presencia de la manteca de cacao hace necesaria la utilización de aire frío durante la molienda, pues si la temperatura sube de 34°C, la grasa se derretiría y causaría la adhesión de las partículas, pudiendo atascar la maquinaria.
- 3.- El aire de enfriado utilizado debe ser seco, con una humedad relativa de no mas del 50 o 60%, si no se obtendría cocoa con una alto contenido de humedad, lo que puede traer complicaciones de tipo microbiológico. Por supuesto que el aire debe de ser lavado, filtrado, enfriado y libre de olores extranos.

Como consecuencia de la selección del grano, del tostado, el tratamiento (puede ser alcalinizado o no) y de otras operaciones, se obtiene gran variedad de coccos, desde las que tienen 40% de grasa hasta las casi totalmente

desgrasadas, con colores que varían desde el pardo rojizo claro hasta el negro. Tales variedades tienen demanda entre determinados consumidores, como son en la repostería, confitería, nevería, etc. Se usan cantidades menores en la fabricación de refrescos, jarabes, preparados farmacéuticos, tabaco y comestibles.

En el hogar se consume gran cantidad para bebidas y otros alimentos (6,12).

### 3.5.5. Alcalinización.-

El cacao es susceptible a diversos tratamientos como el de vapor, el remojo en agua o el tratamiento en soluciones de malta, dextrosa, enzimas sólidos de leche, jarabe de maíz, ácidos débiles o los ácidos naturales que contiene el propio grano. Puede ser aireado, calentado, deodorizado, o sometido a tratamiento con gases, calor radiante o luz ultravioleta. El tratamiento más importante del chocolate y del cacao es el proceso al álcali o alcalinizado.

C.J. Van Houten, holandés, preparó el primer cacao por el método de alcalinización u "holandés" aproximadamente en 1828, para lo cual agregó al cacao una solución débil de carbonato de potasio. A pesar de todas las objeciones que el proceso trajo consigo, el cacao alcalinizado tiene gran aceptación entre los consumidores.

El proceso al álcali consiste en tratar el grano de cacao, pelado y fragmentado, el cacao licuado (pasta de

cacao) o el cacao en polvo con carbonato, bicarbonato o hidroxido de potasio, sodio o amonio o con carbonato u oxido de magnesio, o con una combinación de dichos alcalis. Las cantidades permitidas de ellos se muestran en el esquema No.8 (6):

Esquema No. 8  
Cantidad permitida de alcali en 100 kg  
de cacao limpio y tostado.

	Carbonato kg	Bicarbonato kg	Hidrato kg	Oxido kg
Potasio	3.00	4.36	2.34	---
Sodio	2.30	3.64	1.74	---
Magnesio	1.83	---	---	0.83
Amonio	2.80	3.43	1.52	---

El proceso al álcali se usa principalmente para mejorar el color y el sabor. Las reacciones químicas ocurridas durante la alcalinización no se conocen con precisión, pero se tienen indicios de que se producen reacciones químicas y físicas complejas. Son reacciones de las sustancias del cacao con el álcali, pero hay que tener presente que el propio disolvente (el agua) puede ser el agente de algunas de ellas y que en otras acaso sea un catalizador. También es probable que el soluto actúe independientemente del disolvente en algunos casos y sea del todo inactivo en otros, salvo en presencia del disolvente. Además hay que considerar los efectos del calor, el aire, la luz, la hidratación y deshidratación, etc.

Las reacciones primarias que se piensa se producen son, entre otras:

1) Neutralización de agua e hinchazón (hidratación) de las paredes celulares, las proteínas, el almidón y la fibra; operaciones mecánicas de disgregación del fragmento o la partícula del cacao.

2) Neutralización de ácidos del vegetal (acético, cítrico, tartárico, tánicos, etc.)

3) Hidrólisis de almidones, glicéridos naturales y resinas; formación de compuestos mas simples, algunos de los cuales son de naturaleza ácida o anfotérica.

4) Neutralización de compuestos secundarios y formación de sales.

5) Reducción de taninos a sustancias menos astringentes, algunas de las cuales obran como compuestos de polihidroxibenceno y absorben oxígeno del aire.

6) Hidrólisis de ésteres que hace posible la reacción entre agentes del sabor.

7) Formación de sales básicas de teobromina, por ejemplo: teobrominato de sodio.

8) Desnaturalización de proteínas y ésteres, descomposición de estas en aminoácidos, aminas y

amoníaco libre; formación de globulina y probablemente otras reacciones proteínicas.

9) Liberación de dióxido de carbono de los carbonatos que se usan en el proceso.

10) Reacción de empardecimiento (de Maillard), probablemente en azúcares reductores y proteínas, que originan colores y sabores.

11) Reacción de hidratos de carbono con agentes alcalinos para producir ácidos débiles, como el mucico y posiblemente el húmico, con los que se forman sales.

12) Degeneración celulósica, de la que se tienen algunas pruebas y conversión de los productos obtenidos en sustancias que tienen sabor parecido al de la vainilla y en sustancias caramelícas de color pardo rojizo obscuro y sabor a caramelo.

13) Neutralización de ácidos grasos libres para formar jabones alcalinos; probable hidrólisis, descomposición o destrucción parcial de la lecitina.

Los procedimientos de alcalinización son todos diferentes, según sea la fracción a alcalinizar: el grano, los fragmentos de cacao tostado y limpio, la pasta de cacao, el licor de cacao, etc. A continuación se explica brevemente algunos de estos procesos:

- Alcalinización de los fragmentos: Este proceso utiliza los fragmentos completos. Cuando se les somete a este tratamiento, los fragmentos requieren estar un tiempo considerable sumergidos en una solución de álcali para absorberla. Al final, los fragmentos habrán absorbido la mitad de su peso en líquido.

Existen ciertas condiciones fundamentales en el proceso, que controlan el color y el sabor del producto final, como son:

- a) El grado de tostado: Un tostado moderado da colores rojizos, mientras que un tostado intenso da colores café oscuro y sabores mas fuertes.
- b) La cantidad y concentración del alcali en agua: Estos dos factores tienen un marcado efecto en el color y el sabor final del cacao.

Las temperaturas de alcalinización deben ser moderadamente altas, de 80 a 85°C para obtener sabores correctos, y la duración del proceso esta determinada por el tiempo que tome a las solución penetrar completamente en los fragmentos. Se ha encontrado que esto sucede en aproximadamente una hora, lo que da suficiente tiempo para que la mezcla alcance los 80°C.

- Alcalinización del Licor: Este tratamiento ha sido ampliamente practicado, pero como se utilizan soluciones de álcali con mucho menos agua que la que se utiliza en la alcalinización de los fragmentos, se obtienen cocoas con un color café arenoso. Si se utilizan soluciones alcalinas mas diluidas, como en el caso de los fragmentos, la cantidad de agua que debe de ser desechada se convierte en un problema. Para resolver este problema, el licor alcalinizado puede ser pasado por un coededor de película que somete el licor, en una capa delgada, a una temperatura suficiente para evaporar el agua. Las temperaturas de alcalinización del líquido son generalmente mas altas que en el proceso utilizado para los fragmentos y puede alcanzar los 115°C para asegurar la evaporación del agua. El tiempo del proceso depende del proceso utilizado: batch (discontinuo) o flash (contiuo).

- Alcalinización de los granos enteros: En este proceso, que se emplea ya raramente, los granos crudos son tratados con una solución de álcali en el tostador (que generalmente es un tostador de tambor) y mucho del álcali es absorbido por las cascarillas de los granos. Se ha dicho que ofrece algunas ventajas económicas, ya que se llevan a cabo al mismo tiempo tanto la alcalinización como el tostado.

Como puede observarse, existen muchas y muy variadas maneras de alcalinizar y no se puede decir que un cacao o un



procedimiento determinado sea el mejor sin tener en cuenta el efecto que se desea producir para determinadas circunstancias.

Comparando el cacao alcalinizado con el no alcalinizado el primero tiene un color mucho mas oscuro, menos acidez y su pH en solución acuosa es aprox. de 7.0, mientras que el del cacao natural es aprox de 5.4. El cacao tratado tiene un color pardo rojizo de caoba y el cacao sin tratar tiene un color pardo rojio claro. El primero se humedece mas fácilmente en agua, por lo que tiene una mejor dispersabilidad, se mantiene mas tiempo en suspensión y hay menor separación de la grasa en la superficie.

El proceso de alcalinización se dirige casi exclusivamente a los componentes del cacao distintos de la grasa, que tienen afinidad por las soluciones acuosas que se usan en la operación y puede dar resultados muy variados, por lo que se requiere de un estricto control de todas las operaciones que se llevan a cabo (6,12).

### 3.5.6. Manufactura del chocolate.-

El chocolate es una mezcla de pasta de cacao y azucar, con o sin adición de manteca de cacao y, si se utilizan, de aromatizantes. El arte del chocolatero esta en obtener una mezcla íntima de la pasta con el azucar, pero hay que recordar que tambien reside en la fabricación de la pasta de cacao, cuya calidad

depende de la elección de los granos que entran en la mezcla y en su tostado.

Las operaciones que se realizan para la manufactura del chocolate son las siguientes:

3.5.6.1. Mezcla de azúcar y pasta: La pasta de cacao fluida por el calor es mezclada (malaxada) con el azúcar, previamente triturado, en un mezclador compuesto por una tabla móvil y dos muelas de granito. Puede también utilizarse una amasadera donde la mezcla de pasta y azúcar se hace al vacío y a una temperatura de 60 a 70°C, lo que facilita la eliminación de humedad y de los ácidos volátiles.

También se utilizan máquinas de operación continua. Muchos aparatos y medidores continuos permiten aplicar nuevas técnicas de pesado, mezcla, molienda y manipulación, todo lo cual simplifica mucho la operación continua. Las fórmulas se expresan en libras o kilos por segundo o toneladas por hora. En el caso de operaciones intermitentes se expresan en libras o kilos por partida.

Durante esta operación también se pueden agregar a la pasta los sabores, aromatizantes y especias que se pretendan usar, como son vainilla, canela, aceites esenciales de almendra, limón, naranja, etc., así como sabores compuestos, fabricados por compañías de sabores. También pueden agregarse después del estufado.

Asimismo, se debe añadir una parte de la manteca de cacao para obtener la consistencia adecuada para el refinamiento.

Si se trata de un chocolate con leche, también es en esta etapa cuando se debe agregar a la formulación la leche, ya sea en forma de leche entera, en polvo, leche condensada o las llamadas "migas" de leche (6,12).

### 3.5.6.2. Refinado y estufado.-

La pasta de chocolate que sale del mezclador o de la amasadora debe de ser refinada para obtener una mezcla homogénea y una granulación muy fina. El refinado se efectúa con la pasta lo suficientemente fluída, de ahí que se le añada manteca de cacao durante el mezclado.

Se refina la pasta gruesa haciéndola pasar por rodillos de acero, lo que la convierte en una masa pulverulenta, más seca, con textura más fina y uniforme. Con este refinamiento se deshace el azúcar cristalino, la materia fibrosa del cacao y, en caso de haberlos, los sólidos amorfos de la leche, con los que se forman nuevas superficies que tienen que ser humedecidas nuevamente con manteca de cacao o con una mezcla de manteca de cacao y grasa de la leche. También se utiliza lecitina como emulsificante.

Los molinos utilizados para el refinado constan de unos cilindros lisos de acero templado y enfriado, superpuestos uno sobre otro, cada vez más juntos, que giran más de prisa cada vez, pudiendo el último girar a 200 revoluciones por

minuto. El chocolate sufre a la vez un estrujamiento y una cortadura que desgarran las células de cacao y deshacen los cristales de azúcar. Los cilindros son enfriados por medio de agua fría circulante.

La pasta sale de los molinos en forma de un polvo seco y algodonoso que es encaminado hacia unas estufas o cubas de almacenamiento cuyas paredes están calentadas.

El estufado es la operación que consiste en tratar, por medio de calentar, airear y amasar, la masa pastosa. Todo esto da al chocolate acabado, finura y uniformidad extremas, así como un sabor suave y una menor viscosidad. El amasado genera calor, alisa las aristas de los granos de azúcar y de las partículas de cacao y mantiene superficies nuevas, calientes y líquidas expuestas a la acción del aire, lo que facilita la evaporación de la humedad y de la materia pungente (ácido acético). Los resultados parecen indicar, asimismo, cierto grado de oxidación de las sustancias astringentes no volátiles, que se vuelven más suaves con el estufado.

Las temperaturas de estufado del chocolate obscuro varían entre 55 y 82°C, y en casos especiales hasta los 93°C; en cambio, el estufado del chocolate con leche rara vez se efectúa a más de 60°C, y la temperatura fluctúa entre 43 y 57°C. Cuando el estufado del chocolate con leche se realiza entre 60 y 71°C es apto para desarrollar el sabor a caramelo o a "butterscotch" (dulce de azúcar con mantequilla), que puede ser consecuencia de la

caramelización de la lactosa o debido a los productos finales de las reacciones entre proteínas y aminoácidos y azúcares reductores (lactosa y galactosa que resulta de la lactosa hirolizada). Las temperaturas muy altas son peligrosas en el chocolate con leche y es necesario evitarlas. La grasa de la leche se enrancia si se calienta y se airea en un estufado prolongado con temperaturas elevadas.

El estufado puede durar 12 horas o menos, e incluso se puede suprimir del todo en el caso de cubiertas de pasta gruesamente molidas para barras de dulce. En el chocolate muy refinado y de alta calidad, en cambio, puede durar hasta 120 horas.

Después del estufado, la pasta es amasada de nuevo en una mezcladora para "hacer volver la pasta". En este momento se puede efectuar un segundo refinado. De ser así, se vuelven a agregar pequeñas cantidades de manteca de cacao, según sea la calidad del chocolate a elaborar (6).

### 3.5.6.3. Conchado.-

El conchado es una de las operaciones más importantes de la fabricación del chocolate, de la que depende, en gran parte, la calidad del producto final; también desde el punto de vista de su aroma y de su textura es importante. La calidad y el precio del producto acabado son función de la duración del conchado.

La concha es un recipiente de fundición de paredes espesas, en el cual un rodillo o disco colador va y viene,

removiendo y agitando regular y continuamente la pasta de chocolate para hacerla untuosa, fina y aromática.

La duración del conchado dura, según la calidad del chocolate, de pocas horas a varios días. Muchos chocolates no reciben conchado. Estos chocolates se utilizan para productos de calidad inferior y bajo precio, galletas y helados. Para chocolates de alta calidad, el proceso puede durar hasta 120 horas. Las temperaturas de la pasta están comprendidas entre los 60 y 80°C (6).

Los efectos del conchado son a la vez:

- Mecánicos: Reducción de las dimensiones de las partículas, liberación eventual de la manteca de cacao y afelpado del chocolate.
- Físicos: Homogeneización de la pasta y disminución de su índice de humedad.
- Químicos: Eliminación de ciertos ácidos volátiles y transformación de taninos.

#### 3.5.6.4. Estandarizado.-

Durante esta parte del proceso, se añaden al chocolate manteca de cacao y emulsificantes para ajustar la viscosidad a las especificaciones finales.

La lecitina es el emulsificante más empleado en la industria del chocolate. Es un fosfátido que posee

propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas. Los grupos hidrofílicos se fijan agua, azúcar y sólidos de cacao presentes en el chocolate; por su parte, los grupos hidrofóbicos se fijan a la manteca de cacao. Esto reduce tanto la tensión superficial entre la manteca de cacao y los demás materiales presentes como la viscosidad. De esta manera, se requiere menor cantidad de manteca de cacao para ajustar la viscosidad final del chocolate.

La cantidad de lecitina requerida va de 0.2 a 0.6%. Puede tener un efecto sustancial en la cantidad de manteca de cacao utilizada, reduciendo el contenido final de grasa del chocolate. Debido a que la manteca de cacao es generalmente el ingrediente más costoso de la formulación, los ahorros obtenidos pueden ser considerables.

La lecitina se añade generalmente en la fase de estandarización, pero puede usarse antes en el proceso. La adición en este punto tiene las ventajas de reducir la energía necesaria para enviar el producto a las operaciones subsiguientes, debido a que la viscosidad se reduce.

El control de la viscosidad del chocolate es bastante complejo, debido a que no se comporta como un líquido verdadero, por efecto de la presencia de partículas de cacao (6,12).

#### 3.5.6.5. Templado.-

Si se quiere obtener una buena cristalización en el moldeado y la forma estable de los cristales de manteca de cacao, es necesario evitar que

dicha manteca entre en sobrefusión. Para ello, se debe manejar la pasta de cacao a una temperatura cercana a su punto de fusión (28 a 31°C). La pasta se enriquece con una siembra de cristales. A continuación se calienta la pasta a 32°C para proporcionarle una mayor fluidez, lo que permite una mayor adaptación a los moldes.

Tras el conchado continuo y el enfriamiento regulado para disipar el calor latente, la manteca de cacao se espesa y solidifica, adquiriendo una textura mas fina. Se aglutinan los sólidos en ella suspendidos y forman un bloque sólido.

El templado suele llevarse a cabo enfriando el chocolate en una caldera de templado, provista de una camisa de agua de enfriamiento, con un mezcaldor interno. El chocolate entra en contacto con la superficie fría de la caldera (15°C), causando esto que la manteca de cacao se solidifique o siembre. Este sólido es inmediatamente mezclado con el chocolate líquido restante y la mezcla se deja enfriar hasta alrededor de los 29°C., con lo que el proceso de cristalización continua. La viscosidad del chocolate aumenta rápidamente durante ese tiempo y puede volverse demasiado grueso para manipularlo si no se maneja rápidamente (6.12).

#### 3.5.6.6. Moldeado.-

La fase final del procesado del chocolate es el moldeado. La pasta templada pasa normalmente por una tolva pesadora que deposita en cada molde la cantidad de pasta deseada. Los moldes de hierro



estañado, actualmente plastificados, están dispuestos sobre una cinta giratoria donde quedan sometidos a las diversas operaciones de moldeado y desmoldeado. Los tres métodos básicos de moldeado son: en bloques, chocolates rellenos y moldeado hueco (6).

El moldeado en bloques es el más utilizado. El chocolates, ya sea solo o mezclado con nueces, pasas u otros ingredientes, se deposita en moldes, se deja enfriar y se desmolda en piezas sólidas.

El moldeado de los chocolates rellenos es un proceso muy complicado. Se deposita el chocolate en moldes de metal y por un proceso de reversión, queda una capa de chocolate adherida a la superficie del molde. Cuando esta capa se enfría, es llenada con alguna confitura, como caramelo o chocolate líquido.

Los moldes usados en la fabricación de chocolates huecos están divididos en dos partes, unidas por una bisagra. El chocolate es vertido en una mitad, luego el molde se cierra y se gira de manera que el chocolate cubra el molde entero. Después es enfriado y desmoldado. Los huevos de Pascua y otros chocolates huecos son fabricados mediante este método.

El enfriado de los moldes se lleva a cabo en un túnel frigorífico mantenido a una temperatura de 7°C aprox., que asegura la consolidación del chocolate. Cuando se enfría, el chocolate se contrae, lo que facilita el desmoldado (6).

Por último viene el embalaje de los chocolates.

### 3.5.6.7. Chocolate para fundir, chocolate con leche y chocolate de cobertura.

El proceso de fabricación del chocolate puede estar mas o menos modificado y adaptado a cada calidad de chocolate.

El chocolate para fundir es mucho mas rico en manteca de cacao que el chocolate corriente. Ademas esta sometido a una trituración mas enérgica y a un conchado mas prolongado.

El chocolate con leche se fabrica mediante la adición de leche en polvo o concentrada a la formulación. La mezcla se hace en una amasadera que trabaja al vacío, a una temperatura de 40°C. El chocolate es refinado y estufado por lo menos durante 24 horas y sometido seguidamente a un conchado prolongado, en el curso del cual se añade un complemento de manteca de cacao.

El chocolate de cobertura, utilizado en confitería y repostería, debe contener la suficiente manteca de cacao para darle la fluidez necesaria. Su composición corresponde a la de un chocolate fundiente o con leche (6).

### 3.6.- Cromatografía de líquidos.-

A continuación se hablará de la cromatografía de líquidos de alta presión, por ser esta la técnica empleada en el presente trabajo.

La cromatografía es un término aplicado a una amplia variedad de técnicas de separación de una sustancia, donde se emplea una fase móvil, que puede ser un gas o un líquido, y una fase estacionaria, que puede ser un líquido o un sólido.

Los componentes de una mezcla se transportan a través de la fase estacionaria por medio de la fase móvil, que fluye. Las separaciones se basan en las diferentes velocidades de migración de los componentes en la muestra.

Los componentes que se desean separar deben de ser solubles en la fase móvil y capaces de interactuar con la fase estacionaria, ya sea disolviéndose, adsorbiéndose o reaccionando químicamente con ella. Como consecuencia, durante la separación los componentes se distribuyen en esta fase.

El descubrimiento de la cromatografía se acredita a Mijail Tswet, cuando en 1903 describe un trabajo donde utiliza una columna de yeso para separar pigmentos de hojas verdes. La palabra cromatografía proviene de dos raíces griegas: "CHROMA", que significa color y "GRAPHOS", que significa escritura. Este término fue puesto por el mismo Tswet para describir el color que se mueve en la columna.



Refiriéndose a los compuestos tratados en este trabajo, que son los alcaloides teobromina y cafeína, puede decirse que su identificación y determinación en alimentos ha sido objeto de numerosos estudios, tratando de encontrar la mejor manera de lograr sus separación, identificación y determinación cuantitativa. Dichos estudios comprenden métodos muy diversos, con igual diversidad de técnicas. Entre ellas se puede mencionar la espectrofotometría, la titulación, el análisis gravimétrico, el método Kjeldhal para la determinación de nitrógeno, la cromatografía en capa fina, la cromatografía en papel y la cromatografía de líquidos de alta presión (14,15,16,17,18).

En la mayoría de los estudios anteriores se ha encontrado que la metodología utilizada era inespecífica, ya que no se cuantificaba a los alcaloides como compuestos aislados, sino que se cuantificaba la cantidad de nitrógeno total presente en la molécula para de ahí deducir la cantidad de alcaloides, lo cual daba lugar a resultados erróneos, sobre todo en productos con considerable cantidad de proteína.

A continuación se explicará con detalle la técnica de cromatografía de líquidos de alta resolución.

### 3.6.1. Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC) (13).

El término de cromatografía de líquidos de alta resolución se define como la técnica de cromatografía de líquidos que emplea en su operación alta presión en la fase móvil. También se le puede llamar cromatografía de líquidos de alta velocidad o cromatografía de líquidos moderna.

El HPLC se basa en los mismos principios que la cromatografía de gases.

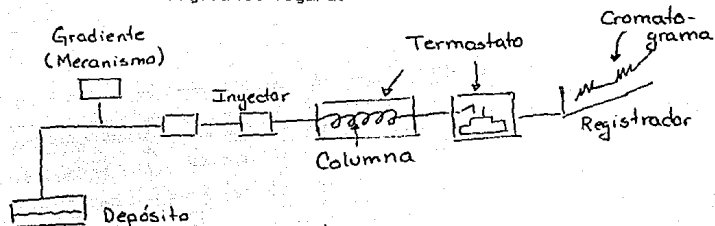
El HPLC tiene muchas ventajas sobre la cromatografía de gas: algunas de ellas son: no está limitada por la estabilidad térmica y volatilidad de la muestra; es ideal para la separación de especies iónicas, productos lábiles, compuestos estables y/o de peso molecular alto; tiene gran variedad de empaques que pueden ser utilizados como fase estacionaria de la columna; la separación de los componentes de una muestra se puede llevar a cabo a temperaturas bajas; sus fases cromatográficas entran en interacción con las moléculas de la muestra y las muestras se pueden recuperar.

El HPLC emplea columnas reusables, que pueden ser usadas en diferentes tipos de muestra. La inyección se lleva a cabo fácil y rápidamente usando una jeringa de inyección o una válvula de muestra. El flujo de solventes se produce por bombas de alta presión. La detección y cuantificación se lleva a cabo en detectores continuos de varios tipos y los

resultados son registrados automáticamente después de la separación de los componentes de la muestra.

### 3.6.1.1. Aparatos para el HPLC.

La partes fundamentales de un cromatógrafo básico de líquidos se muestran en la siguiente figura:



Cada uno de estos componentes funciona con las características propias de la capacidad de cada instrumento en particular.

### 3.6.1.2. Gradiente de elución.

El gradiente de elución se define como el incremento de fuerza de la fase móvil durante el análisis cromatográfico.

Dos solventes miscibles por separado, o juntos, se unen provenientes de una o dos bombas de alta presión. En la práctica, el gradiente se puede formar antes o después de las bombas.

Con el manejo del gradiente de elución se puede lograr que:

- a) El tiempo de análisis se reduzca significativamente

- b) La resolución por unidad de tiempo para una mezcla se incrementa.
- c) La forma del pico se mejora.
- d) La sensibilidad efectiva se incrementa cuando hay poca variación en la forma del pico.

### 3.6.1.3. Fase móvil.

En la cromatografía de líquidos la composición del solvente o fase móvil es una de las variables que más ejercen la separación. Hay una amplia variedad de solventes usados en todas las formas de cromatografía de líquidos de alta resolución.

La fase móvil debe reunir ciertas características, que son:

- a) Ser pura; no contaminada.
- b) Que no reaccione con el empaque.
- c) Ser compatible con el detector.
- d) Disolverse en la muestra.
- e) Tener baja viscosidad.
- f) Permitir la recuperación fácil de la muestra si esto se desea.
- g) Obtenerse comercialmente a un precio razonable.

En general, el solvente se desecha después de su uso, porque su procedimiento de limpieza es tedioso y costoso. De los requerimientos arriba mencionados, los cuatro primeros son los más importantes.



### 3.6.1.4. Bombas.

A la fase móvil en el HPLC (líquida) se le da propulsión a través de la columna mediante bombas, que pueden ser de dos tipos: las de presión constante y las de desplazamiento constante. Las de desplazamiento constante se dividen en bombas reciprocantes y de jeringa.

### 3.6.1.5. Inyectores.

La muestra puede ser introducida en la cabeza de la columna sin afectar el empaque.

Hay dos modos generales de inyección:

- a) Flujo suspendido.
- b) Solvente fluido.

Hay tres tipos básicos de inyectores:

- a) Flujo suspendido:

El flujo es suspendido y la inyección se hace a presión atmosférica en un sistema cerrado, y posteriormente el flujo es reiniciado.

- b) Septum:

Estos inyectores son usados a presiones de 60 a 70 atmósferas. Desafortunadamente no son compatibles con todos los solventes de cromatografía de líquidos.

- c) Válvulas de llave:

Se emplean para inyecciones de volúmenes más grandes de 10 microlitros y comúnmente se emplean en sistemas automáticos.

#### 3.6.1.6. Columnas.

El éxito o fracaso de un análisis depende en gran parte de la selección de la columna y de las buenas condiciones de operación.

Las columnas se dividen en dos grupos:

##### a) Analíticas:

De diámetro interno de dos a seis milímetros, el largo depende del tipo de empaque. Para empaques de películas, el largo usual es de 50 a 100 centímetros. Para empaques de micropartículas porosas, el largo más común es de 10 a 30 centímetros.

##### b) Preparativas:

Generalmente tienen el diámetro de seis milímetros y una longitud de 25 a 100 centímetros.

Las columnas invariablemente son de acero inoxidable y son operadas a temperatura ambiente o a temperaturas altas. En el intercambio iónico y la cromatografía de exclusión, el empaque depende de la forma de cromatografía de líquidos de alta resolución que vaya a realizarse (cromatografía sólido-líquido, de intercambio iónico o exclusión estérica).

### 3.6.1.7. Columnas reusables.

En contraste con la cromatografía de líquidos clásica, las columnas de la cromatografía de líquidos de alta resolución son reusables. Pueden llevarse a cabo muchos análisis en una columna antes de que esta sea reemplazada. Sin embargo, las columnas se degradan debido al tipo de muestra inyectada o a la limpieza y tipo de solventes empleados.

### 3.6.1.8. Detectores.

Se requiere de un detector para indicar la presencia y medir la cantidad de los componentes de una muestra que sale de la columna.

Los buenos detectores tienen alta sensibilidad, bajo ruido, un rango de respuesta lineal amplio y respuesta para todo tipo de compuestos.

Los detectores se dividen en destructivos y no destructivos. Los no destructivos permiten usar la muestra en investigaciones posteriores; entre estos están:

- a) De adsorción de luz ultravioleta y visible:

Este

tipo de detectores es muy sensible y preciso debido a que existen muchos disolventes transparentes en estas longitudes de onda.

- b) De índice de refracción:

Estos detectan la presencia de la muestra por un cambio en el índice de refracción.

Otros detectores que también se emplean son: fluorómetros de calor, ionización a la flama, electroquímicos, etc.

#### 3.6.1.9. Sensibilidad.

Los detectores de absorción ultravioleta comúnmente empleados en cromatografía de líquidos pueden detectar nanogramos ( $10^{-9}$ ) de una amplia variedad de materiales. Los detectores electroquímicos y de fluorescencia pueden detectar cantidades en la región de picogramos ( $10^{-12}$ ). Los detectores que también se pueden emplear en cromatografía de líquidos son espectrómetro de masas, índice de refracción, radiómetros, etc.

#### 3.6.1.10. Manejo de datos.

Los resultados de la separación cromatográfica generalmente se muestran en una carta, de donde se obtiene el tiempo de retención. Esto se puede utilizar, si las condiciones de operación se controlan apropiadamente, para identificar la calidad de un componente. El área bajo el pico y su altura son proporcionales a la concentración y pueden ser usados para obtener resultados cuantitativos.

#### 3.6.1.11. Velocidad.

Los tiempos de análisis de menos de una hora son comunes, y muchos análisis se realizan en 15 o 30 minutos. De hecho, para análisis no complicados, generalmente el tiempo de operación es de menos de cinco minutos.

#### 3.6.1.12. Resolución.

En contraste con la cromatografía de gas, la cromatografía de líquidos tiene dos fases cuando se presentan las interacciones selectivas.

En la cromatografía de gas, el flujo de gas tiene poca interacción con los solutos; la separación se lleva a cabo primero solo en la fase estacionaria.

La capacidad del soluto para interactuar selectivamente con la fase estacionaria y móvil en la cromatografía de líquidos produce parámetros adicionales para llevar a cabo una separación.

#### 3.6.1.13. Ventajas del HPLC.

La cromatografía de líquidos de alta resolución puede ser considerada complementaria a la cromatografía de gas. En muchos casos las dos técnicas se utilizan para efectuar la misma separación. En la cromatografía de gas es necesaria la formación de derivados; en cambio, en la cromatografía de líquidos de alta de resolución esto puede ser o no factible. Para los materiales que son termolábiles o no volátiles, la

cromatografía de líquidos de alta resolución es una selección lógica. La formación de derivados se está haciendo más común en la cromatografía de líquidos para incrementar la sensibilidad del detector visible-ultravioleta.

La cromatografía de líquidos de alta resolución ofrece muchas ventajas sobre la cromatografía de líquidos tradicional, como son:

- a) Rapidez.
- b) Resolución.
- c) Sensibilidad; detector único.
- d) Columnas reusables.
- e) Ideal para grandes moléculas y especies no iónicas.
- f) Fácil resuperación de la muestra.

#### 3.6.1.14. Modo de selección del HPLC.

Como fue mencionado previamente, hay cuatro formas básicas de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC). Es importante tener una referencia para seleccionar la forma conveniente para ver la capacidad de la separación efectuada. En estos casos el análisis debe hacerse para decidir cuál es la mejor forma para obtener la información deseada.

En el esquema No. 10, que se muestra a continuación se ilustra una forma sistemática de aprovechamiento para la selección de la cromatografía de líquidos. Esta información

combinada con aquella obtenida de otras fuentes, permiten el análisis para decidir cual forma es la mas probable para llevar a cabo la separacion deseada. Esto puede ser el caso de cuando se tiene una muestra desconocida o raramente encontrada. La información para solubilidad, grupos funcionales presentes, variación del peso molecular, etc. es muchas veces obtenida de fuentes previas.

El suministro de datos de las muestras, tales como RMN, RI, UV y espectrofotometría de masas se puede usar para guiarse en el análisis para la selección adecuada de la forma de cromatografía de líquidos a emplearse.

Refiriendose nuevamente al esquema No. 10 que se muestra a continuación, rapidamente podemos ver que cuando el peso molecular es mayor de 200 se usa la cromatografía de exclusión. El solvente que se usa es agua si la muestra es soluble en agua; si la muestra es soluble en solventes orgánicos, estos se usan como fase móvil. El empaque puede ser Sephadex (dextranos), Bondagel (Silica) serie E para fases móviles acuosas y Sytragel (poliestireno - divinilbenceno) o Gel Micropack TSK (poliestireno - divinilbenceno) para fases móviles orgánicas.

Si el peso molecular es menor de 2000, primero debe determinarse si la muestra es soluble o poco soluble en agua y según lo que se determine puede usarse como cromatografía de partición de fase reversa o intercambio iónico. Si la solubilidad se realiza por adición de ácidos o bases, o si

el pH de la solución varía por mas de dos unidades del pH de 7, la técnica de selección es la de intercambio iónico.

Si la solubilidad no se afecta por ácidos y bases y la solución acuosa es esencialmente neutra, la forma de cromatografía a seleccionar es la cromatografía de partición de fase reversa. Tambien se puede probar la técnica de exclusion cuando se usan tamaños pequeños de poros de la fase estacionaria y fase acuosa.

Si la muestra es insoluble en agua, la selección apropiada es la cromatografía sólido-líquido o de partición.

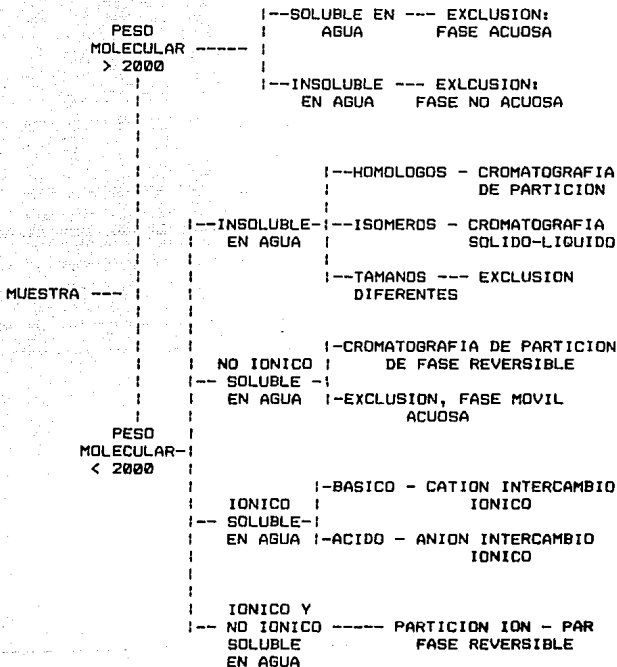
Para el trabajo de rutina es conveniente el uso normal de la cromatografía de partición fase ligada, debido a que las columnas empleadas en esta técnica requieren poco cuidado en su uso.

Para muestras isómeras puede probarse la cromatografía sólido-líquido como la forma mas útil; si hay diferentes tamaños en la muestra, la exclusión esteárica con fases móviles tambien es útil (13).



Esquema No. 10

GUIA PARA LA FORMA DE SELECCION DEL HPLC



#### IV.- PARTE EXPERIMENTAL.

##### 4.1.- Material y metodos.-

##### 4.1.1.- Muestras.-

Las muestras se seleccionaron tratando de abarcar todos los tipos de productos comerciales de cacao existentes en el mercado.

El muestreo se realizó en supermercados y tiendas de auto servicios. Algunas de las muestras, como aquellas provenientes del interior del país o de fuera del mismo fueron suministradas por diversas fuentes.

Las muestras obtenidas se clasificaron bajo los siguientes grupos generales:

- 1er. grupo: Chocolates amargos.
- 2do. grupo: Chocolates semiamargos.
- 3er. grupo: Chocolates de mesa.
- 4to. grupo: Cacaos.
- 5to. grupo: Jarabes.
- 6to. grupo: Polvos.
- 7to. grupo: Chocolates con leche.
- 8vo. grupo: Chocolates mezclados.
- 9o. grupo: Coberturas.

Con esta clasificación se trata de hacer el estudio lo mas representativo posible.

A continuación se presenta un cuadro con el nombre y la procedencia de cada una de las muestras utilizadas.

Cuadro No. 11  
MUESTRAS ESTUDIADAS.

Nombre.	Procedencia.
1er grupo: Turín amargo.	México, D.F.
2do grupo: Turín semiamargo.	México, D.F.
3er grupo: El Chontal.	Tabasco.
Sin marca.	Chiapas.
Sin marca.	Chiapas.
Morelia.	México, D.F.
Sin marca.	Colombia.
Abuelita	México, D.F.
Marca Libre Aurrera.	México, D.F.
Tacaná.	Chiapas.
Sin marca.	Oaxaca.
Ibarra.	México, D.F.
4to grupo: Hershey.	México, D.F.
Pasa.	México, D.F.
Lagg's.	México, D.F.
5to grupo: Choco Pronto.	México, D.F.
Choco Pschitt.	México, D.F.
6to grupo: Morelia presidencial	México, D.F.
Carlos V.	México, D.F.
Soyacoa.	México, D.F.
Chocomilk.	México, D.F.

	Quick.	México, D.F.
	Marca Libre Aurrera.	México, D.F.
	Sin marca.	Saltillo.
	Nestlé.	Estados Unidos.
7to grupo:	Carlos V.	México, D.F.
	Cote d'Or.	España.
	La Suiza.	México, D.F.
	Hershey.	Estados Unidos.
	Hershey.	México, D.F.
	Nestlé.	Estados Unidos.
	Wong.	México, D.F.
	Turín.	México, D.F.
8vo grupo:	Carlos V c/nueces.	México, D.F.
	Larín c/nueces.	México, D.F.
	Larín c/avellanas.	México, D.F.
	Larín c/almendras.	México, D.F.
	Nestlé c/almendras.	Estados Unidos.
9o grupo:	Cobertura oscura.	México, D.F.
	Cobertura clara.	México, D.F.
	Cobertura blanca.	México, D.F.
	Cobertura blanca.	México, D.F.

Cabe hacer notar aquí que en la Norma Oficial Mexicana (NDM-F-51-1964) se trata a los chocolates amargos, semiamargos y de mesa con una diferente nomenclatura. En dicha norma, los tres tipos de chocolates se agrupan en una sola categoría, conocida como chocolates de mesa, que engloba a los chocolates amargos, semiamargos y dulces (que

es como se conoce en la Norma a los chocolates de mesa). Durante el presente trabajo se llamará al chocolate dulce "de mesa", por ser esta la manera mas conocida y usual de llamarlo.

El tratamiento que se le dió a las muestras fue el siguiente: Las muestras sólidas, como los chocolates de mesa, las coberturas, los chocolates con leche y mezclados fueron rallados con un cuchillo hasta obtener fragmentos pequeños. Las cocoas, los jarabes y los polvos fueron utilizados tal como venian en su presentación comercial.

Por lo que respecta a los granos de cacao utilizados estos fueron obtenidos de una mazorca. El descascarillado se hizo manualmente y las cascarillas obtenidas fueron molidas en un molino de granos Arthur Thomas, Co., U.S.A., con malla #20. Los cotiledones, por su alto contenido de grasa no pudieron ser molidos en el mismo molino que las cascarillas; simplemente fueron molidos en un mortero para obtener fragmentos pequeños.

#### 4.1.2. Metodos.-

Como parte del analisis de las muestras, se les realizaron pruebas para calcular el porcentaje de grasa, de proteina y de cenizas a cada una de ellas. Posteriormente se extrajo la muestra mediante una hidrólisis y se le determinó su contenido de teobromina y cafeína con el

aparato de cromatografía. Las técnicas utilizadas fueron las oficiales del A.O.A.C. (19,20,21):

#### 4.1.2.1. Determinación de grasa.-

La determinación de grasa total se hizo siguiendo el método oficial del A.O.A.C. (13.A05, 13.A06, 13.A07), que establece dicha técnica para los productos de cacao (19,20).

Se pesan exactamente aprox. 4.5 gramos de muestra (chocolate en tablilla, en polvo o jarabe). Se les anade 50 ml de éter de petróleo (el eter etílico disuelve la teobromina presente) y se centrifuga la muestra. La fase eterea se recoge en un vaso previamente tarado y el residuo se lava nuevamente con 30 ml de eter de petroleo y se centrifuga de nuevo. La nueva fase eterea se junta con la anterior y el éter así obtenido se evapora y se recupera en un aparato Goldfisch. La grasa obtenida se seca durante 1 a 1.5 horas en la estufa y despues de enfriarse se pesa. Se obtiene el contenido de grasa de la muestra por diferencia, como porcentaje, mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{Peso matraz + muestra} - \text{peso matraz + grasa}}{\text{peso muestra}} \times 100 = \% \text{ Grasa}$$

#### 4.1.2.2. Determinación de proteínas.-

La determinación de proteínas se hizo mediante un aparato Kjeltec Auto 1030 Analyzer de Tecator. Las sustancias utilizadas, así como la técnica empleadas son las siguientes (22):

- 1.- Acido sulfúrico: grado analítico, libre de nitrógeno.
- 2.- Tabletas catalizadoras, conteniendo Hg, Se y Cu.
- 3.- Peroxido de hidrógeno al 30-35%.
- 4.- Alkali: Se utilizó una solución de hidróxido de sodio (35-40%), con calidad técnica estandar.
- 5.- Acido bórico al 1% con solución indicadora de verde de bromo cresol y rojo de metilo.
- 6.- Solución estandar de ácido clorhídrico 0.05 N.

#### Procedimiento:

1.- Se pesan exactamente las muestras de 0.1-0.3 gramos, las cuales se colocan en tubos digestores, junto con una tableta catalizadora para cada uno de los tubos.

2.- Se añaden 6 ml de acido sulfúrico y se mezcla con cuidado.

3.- Se colocan los tubos en el bloque digestor y se calientan a 200°C durante 15 minutos. Pasado este tiempo, los tubos se retiran del bloque digestor y se enfrían.

4.- Se añade la solución de peróxido de hidrógeno a cada tubo, con cuidado y en cantidades pequeñas (3 ml), dejándolo resbalar por las paredes del tubo. Se agitan los tubos suavemente después de cada adición.

5.- Se digieren las muestras en el bloque digestor a 400°C durante 1.5 horas.

6.- Después que se han digerido las muestras se dejan enfriar y se diluyen con 20 ml de agua, mezclándose bien.

7.- Se ajusta el aparato, se coloca el tubo de digestión preparado y se espera a que se titule.

La titulación se lleva a cabo por la adición automática de 20 ml de hidróxido de sodio al 40%, con lo cual se desprende el hidróxido de amonio, que es titulado con la solución valorada de ácido clorhídrico. Con los mililitros obtenidos de la titulación se obtiene el porcentaje de nitrógeno con la siguiente ecuación:

$$\% N = \frac{(\text{ml obtenidos} - \text{blanco}) \times N \times 0.014}{\text{gramos de muestra.}} \times 100$$

Para el cálculo de proteínas el porcentaje de nitrógeno obtenido se multiplica por el factor 6.25.



#### 4.1.2.3. Determinación de proteínas.-

La determinación de cenizas se hizo mediante la aplicación de la técnica citada en el A.O.A.C. 13.003.

#### 4.1.3. Condiciones del aparato.-

La determinación de los dos alcaloides teobromina y cafeína se hizo por Cromatografía de Líquidos de Alta Presión, empleando para ello un cromatógrafo Varian modelo 5000, con una registradora de datos Vista 401 y un detector de U.V. de rango de 200 a 900 nm. Las condiciones de trabajo de dicho aparato fueron las siguientes:

##### 4.1.3.1. Columna.-

La columna que se utilizó fue de fase reversa, Micro-Pack MCH-10 (Varian), de 30 centímetros de longitud por 4 milímetros de diámetro, empacada con octadecilsilanos.

##### 4.1.3.2. Disolventes.-

Los disolventes utilizados para la fase móvil fueron:

- Agua desmineralizada.
- Acido acético grado analítico.
- Metanol grado espectrofotométrico.

#### 4.1.3.3. Fase móvil.-

Como fase móvil se empleo una mezcla de metanol:ácido acético: agua, en proporción 20:1:79

#### 4.1.3.4. Velocidad de flujo.-

La velocidad de flujo utilizada fue de 0.8 mililitros por segundo.

#### 4.1.3.5. Longitud de onda del detector.-

La longitud de onda del detector fue de 280 nm.

#### 4.1.3.6. Velocidad del papel.-

La velocidad utilizada para el papel en el cromatógrafo fue de 0.5 centímetros por minuto.

#### 4.1.4. Determinación de teobromina y cafeína.-

Primeramente se hizo una extracción de estos alcaloides. Para ello se utilizó el método oficial del Journal del A.O.A.C. (13.A05, 13.A06, 13.A07) que determina la presencia de teobromina y cafeína en productos de cacao por cromatografía de líquidos de alta presión. Sin embargo, se introdujo una variante en dicho método, consistente en extraer la muestra antes de desengrasarla, y al extracto acuoso se le hizo un desengrasado con éter de petróleo. Así, la técnica utilizada quedó como sigue:

Se pesan no mas de 0.5 gramos de muestra (0.05 gramos para cochoas). Se coloca la muestra en matraces Erlenmeyer de 125 ml y se somete a ebullicion durante 25 minutos con 50 ml de agua desmineralizada, previamente calentada y perlas de vidrio para regular la ebullicion. Pasado este tiempo, la muestra se enfria y se afora a 100 ml con agua desionizada. Se toma una alicuota de 25 ml y se agita en un embudo de separacion con 10 ml de eter de petroleo. La fase organica se desecha y la fase acuosa se filtra dos veces: primero por papel y despues por membrana Millipore (tipo HVLP, para soluciones organicas y acuosas, con tamano de poro de 0.47 mm). Por ultimo la muestra se inyecta, en porciones de 10 microlitros. Se recomienda no guardar la muestra por mas de un dia, pues puede ponerse turbia, lo cual la hace inutil para su uso en el cromatografo.

Todas la mediciones se hicieron cinco veces, obteniendose cada vez el promedio y la desviacion estandar de los resultados.

Anteriormente, se hicieron estudios comparativos del metodo, probando diferentes temperaturas, tiempos de retencion, estandares internos, etc., de manera de valorar el metodo

#### 4.1.5. Curva estandar.

Se hizo la preparacion de la curva con soluciones de alcaloides puros de grado analitico (de los laboratorios Sigma, San Luis Mo. U.S.A.), para poder

Se pesan no más de 0.5 gramos de muestra (0.05 gramos para coacas). Se coloca la muestra en matraces Erlenmeyer de 125 ml y se somete a ebullición durante 25 minutos con 50 ml de agua desmineralizada, previamente calentada y perlas de vidrio para regular la ebullición. Pasado este tiempo, la muestra se enfría y se afora a 100 ml con agua desionizada. Se toma una alícuota de 25 ml y se agita en un embudo de separación con 10 ml de éter de petróleo. La fase orgánica se desecha y la fase acuosa se filtra dos veces: primero por papel y después por membrana Millipore (tipo HVLP, para soluciones orgánicas y acuosas, con tamaño de poro de 0.47  $\mu$ m). Por último la muestra se inyecta, en porciones de 10 microlitros. Se recomienda no guardar la muestra por más de un día, pues puede ponerse turbia, lo cual la hace inútil para su uso en el cromatógrafo.

Todas las mediciones se hicieron cinco veces, obteniéndose cada vez el promedio y la desviación estándar de los resultados.

Anteriormente, se hicieron estudios comparativos del método, probando diferentes temperaturas, tiempos de retención, estándares internos, etc., de manera de valorar el método

#### 4.1.5. Curva estándar.

Se hizo la preparación de la curva con soluciones de alcaloides puros de grado analítico (de los laboratorios Sigma, San Luis Mo. U.S.A.), para poder tener concentraciones exactas con las cuales poder comparar las muestras analizadas.

Se preparo una solución con una concentración de 100 mcg/ml de cada uno de los alcaloides, y se hicieron diluciones para obtener soluciones con concentraciones de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 16, y 20 mcg/ml. Estas diluciones se filtraron por membrana Millipore (del tipo indicado con anterioridad) y después se inyectaron al aparato de HPLC en cargas de 10 microlitros. Con los datos de concentraciones y áreas obtenidos de cada uno de los alcaloides se contruyeron las gráficas de la curva estandar.

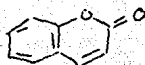
Los datos de concentración para las curvas estandar de teobromina y cafeína, así como las gráficas de cada una de ellas se presentan en el capítulo de resultados.

#### 4.1.5.2. Estándar interno.

El estándar interno es una sustancia seleccionada, con estructura parecida a el o los compuestos a investigar, que no se encuentra de manera natural en el material de estudio.

El estandar interno debe ser agregado a la solución que contiene el o los compuestos que se desean determinar; preferentemente debe tener un tiempo de retención no muy alejado de los compuestos contenidos en las muestras que se analizan.

La sustancia utilizada como estandar interno fue la cumarina.



Cumarina

Nombre químico: 2H-1-benzopirran  
-2-ona.

Peso molecular: 146.14

#### 4.1.5.2. Tiempos de retención.-

Para obtener estos datos, se utilizaron soluciones de alcaloides puros, de grado analítico.

Estas soluciones fueron inyectadas al aparato de cromatografía (en porciones ya indicadas con anterioridad). El promedio obtenido de tales inyecciones nos dio los datos de los tiempos de retención de los alcaloides analizados, que son:

- Teobromina:  $5.8 \pm 0.3$  minutos.
- Cafeína :  $9.8 \pm 0.5$  minutos.

#### 4.2. Calculo de las concentraciones de teobromina y cafeína en las muestras.-

Con los cromatogramas obtenidos se obtuvieron las concentraciones correspondientes para cada uno de los alcaloides en cada muestra. Estos datos se compararon con la curva estandar, obteniéndose una concentración para cada compuesto.

Para la obtención de la concentración de cada alcaloides en 100 gramos de muestra se utilizaron las siguientes formulas:

Concentración X aforo

$$\text{mcg/ml} = \frac{\text{Concentración X aforo}}{\text{peso de la muestra}} \times 100$$

mcg/100 g

$$\text{mcg/100g} = \frac{\text{Concentración X aforo}}{100}$$

V.- RESULTADOS Y DISCUSION.

5.1. Resultados de la curva estandar.

Como primera

parte de este capítulo de resultados, se presenta a continuación el cuadro que contiene los datos de las curvas estandar utilizadas en el calculo de las concentraciones para cada uno de los alcaloides en cada muestra, así como las gráficas que corresponden a las citadas curvas estandar de teobromina y cafeina, respectivamente, que se utilizaron en el presente trabajo.

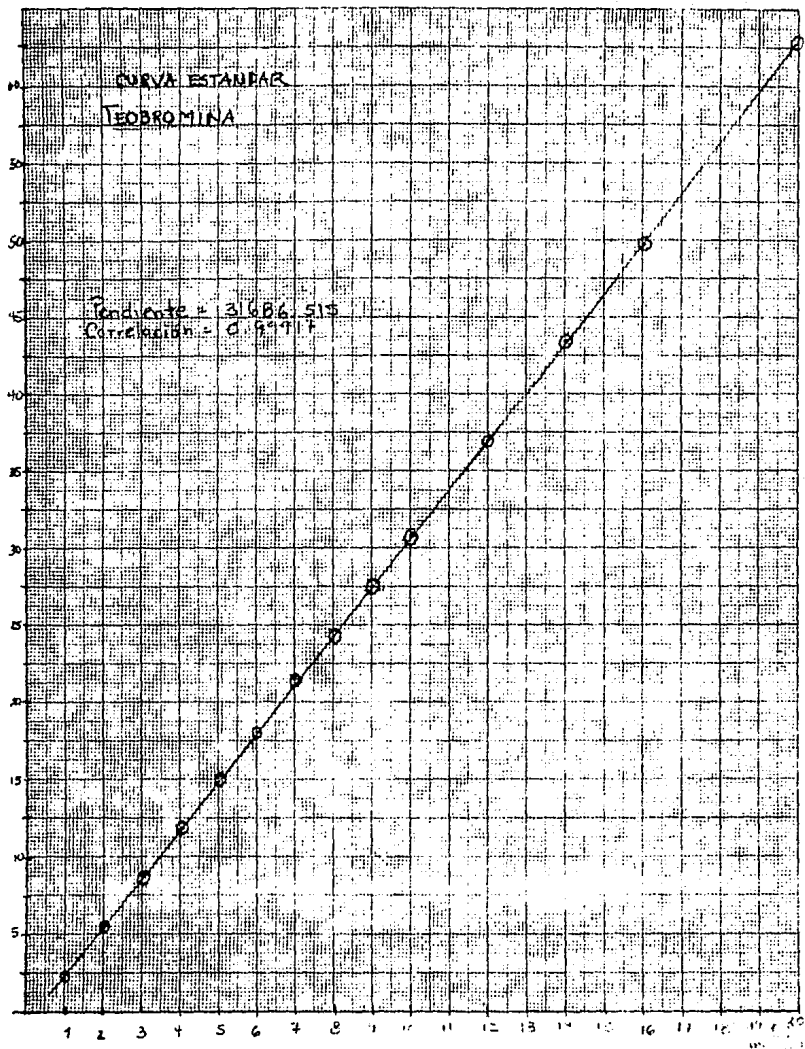
DATOS DE LAS CURVAS ESTANDAR DE  
TEOBROMINA Y CAFEINA.

Concentración (mcg/ml)	Teobromina	Cafeina
1	22441.39	-8945.39
2	54127.98	21765.74
3	85814.42	52477.20
4	117500.94	83188.66
5	149187.46	113988.12
6	180873.98	144611.58
7	212560.49	175323.04
8	244272.01	206034.49
9	275933.52	236745.95
10	307620.04	267457.41
12	370993.07	328888.32
14	434366.10	390303.24
16	497739.13	451726.16
20	624485.19	574571.99



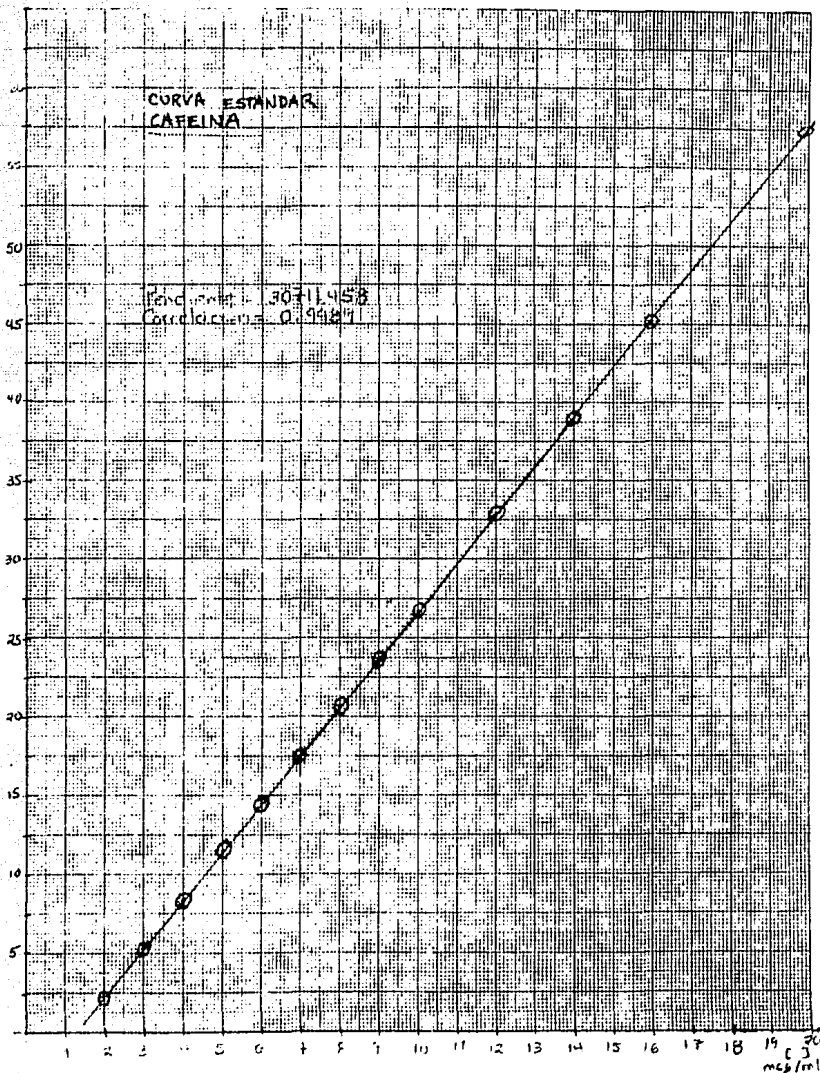
CURVA ESTANDAR  
TEOBROMINA

Pendiente = 31686.515  
Correlación = 0.99917



CURVA ESTANDAR  
CAFEINA

Pendiente: 30711458  
Correlacion: 0.9987



Como segunda parte de este capítulo, se presentan los resultados obtenidos experimentalmente para las diversas muestras analizadas.

En el presente capítulo se presentaran los resultados siguiendo el mismo orden que se establece en el capítulo de Parte Experimental. Igualmente, la discusión se hara en relación a los contenidos de grasa, teobromina y cafeína de cada una de las muestra, por ser estos los parámetros de mayor importancia en la fabricación de chocolates.

## 5.2. Partes del cacao.-

Primeramente se muestran los resultados obtenidos para las partes del cacao, antes de proceder con los productos comerciales.

En los siguientes cuadros, No.1 y No.2, se presentan los resultados obtenidos experimentalmente para las partes de cacao. De la misma manera, para efectos de comparación, se presentan los datos bibliográficos de los mismos (1,3). Primeramente se mostrarán los resultados de cenizas, grasa y proteína, con su correspondiente discusión, y después se hara lo mismo con los datos de teobromina y cafeína.

Cuadro No. 1

CONTENIDO DE CENIZAS, GRASA Y PROTEINAS  
DE LAS PARTES DEL CACAO.

Parte del cacao	% Cen	% Grasa	% Prot
Flores	11.2330	ND	14.67
Hojas	13.9780	ND	9.73
Cascarilla	4.5381	4.52	11.56
Grano	3.8385	42.92	16.48
*Cascarilla	---	0.10	10.0
*Grano	2.63	45 - 55	15.0

\* = Datos bibliograficos (1,5).

ND = No determinado.

Puede observarse que los contenidos de grasa, tanto en la cascarilla como en el grano no son coincidentes. Esto puede deberse a que, como se trabajó con granos de cacao que ya tenian tiempo de cosechados, parte de la grasa pudo haber pasado de la cascarilla al grano. Con respecto a las cenizas, el dato obtenido experimentalmente es parecido al reportado en la bibliografía, por lo cual, puede suponerse que es correcto. En cuanto a los datos obtenidos para proteína ocurre lo mismo, o sea, que son coincidentes los datos experimentales con los datos bibliográficos, por lo cual tambien se les puede considerar a los primeros como correctos.

En cuanto a los datos obtenidos para el contenido de teobromina y cafeína, el cuadro No. 2 muestra los resultados obtenidos, así como la comparación con la bibliografía antes citada.

Cuadro No. 2

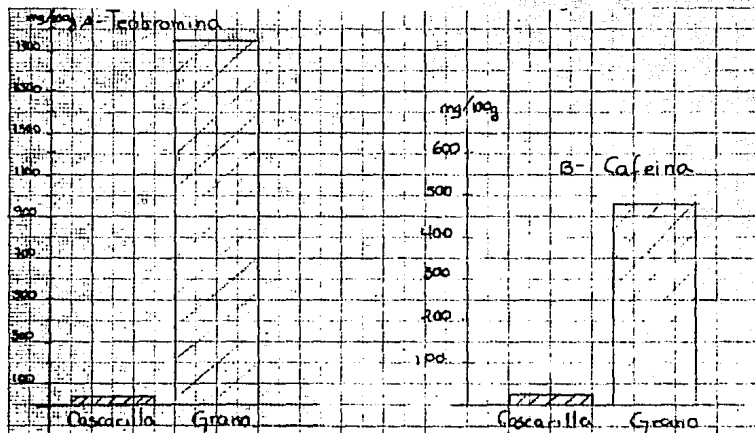
CONTENIDO DE TEOBROMINA Y CAFEINA  
EN LAS PARTES DEL CACAO.

Parte del cacao	Tb mg/100g	Ca mg/100g
Cascarilla	49.19	24.90
Grano	1749.09	483.79
*Cascarilla	100.00	---
*Grano	1700 - 2500	60 - 200

\* = Datos bibliográficos (1,5).

En la gráfica No. 1 que se encuentra a continuación se ilustran los datos antes reportados:

Gráfica No. 1  
CONTENIDO DE TEOBROMINA Y CAFEINA EN  
LAS PARTES DEL CACAO.



Mediante el cuadro No.2 y la gráfica No.1 puede notarse que el contenido de teobromina obtenido experimentalmente para el grano de cacao coincide con el dato obtenido en la bibliografía. No así el de cafeína, que por el contrario, es de más del doble del rango citado en la bibliografía. Asimismo, los datos obtenidos para la cascarilla no son coincidentes con los reportados en la bibliografía. Esto puede deberse a que, como ya se mencionó antes, se trabajó con granos de cacao que seguramente tenían una fermentación incompleta. Como ya se establece en los antecedentes, en cuanto la mazorca de cacao es cosechada, comienza la fermentación y puede darse una difusión de la teobromina hacia la cascarilla, disminuyendo su cantidad en el grano y, por lo mismo, aumentando en la cascarilla. Otro factor que también puede influir y que por lo tanto también hay que tomar en cuenta es la variedad del cacao, que puede influir en la composición química del grano, así como en sus variaciones.

A continuación se presentaran los resultados obtenidos para los productos comerciales.

### 5.3. Chocolates amargos.-

En este caso se contó con solo una muestra. En el cuadro No. 3 y en la gráfica No. 2 se esquematizan los datos obtenidos experimentalmente para este tipo de chocolate.

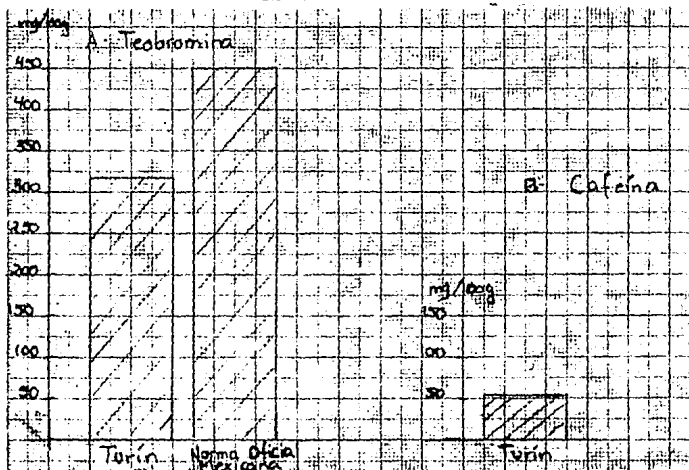
Cuadro No. 3

RESULTADOS OBTENIDOS PARA LOS CHOCOLATES AMARGOS.

Nombre	%Cen	%Grasa	%Prot	Tb mg/100g	Cs mg/100g
Turin Amargo	1.6995	32.25	6.70	319.91±31.2	38.82±7.2
Norma Oficial	---	25.00	--	450.00	----

\* = NOM-F-61-1964

Grafica No. 2  
 CONTENIDO DE TEBROMINA Y CAFEINA  
 DE CHOCOLATES AMARGOS.



Como puede verse, si se compara el dato obtenido de manera experimental con el dato registrado en la Norma, puede observarse que el contenido de teobromina es menor al establecido, pero el contenido de grasa es mayor; por lo que

puede pensarse que un porcentaje mayor de grasa hace posible la disminución del contenido de teobromina en el producto. Es de esperarse que la grasa añadida en exceso no sea manteca de cacao, pues como ya se anotó en los antecedentes, el costo de este producto es muy alto, y su exceso haría poco rentable el producto.

#### 5.4. Chocolates semiamargos.-

Este grupo estuvo compuesto de dos muestras, que son la de mayor incidencia en el mercado. Se muestra a continuación el cuadro No. 4 y la gráfica No. 3 con los datos obtenidos.

Cuadro No. 4

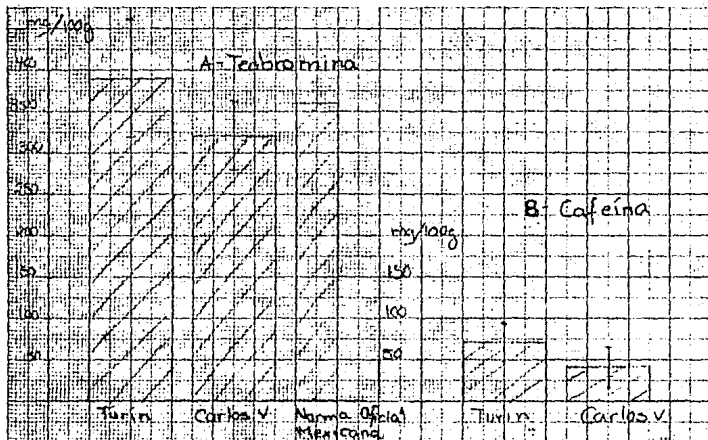
RESULTADOS OBTENIDOS PARA CHOCOLATES SEMIAMARGOS.

Nombre	%Cen	%Grasa	%Prot	Tb mg/100g	Ca mg/100g
Turín semiam.	1.4602	26.66	5.80	390.87±70.3	72.81±20.1
Carlos V semi.	1.5524	22.80	6.18	327.78±44.1	41.09±20.4
Norma Oficial Mexicana *	----	20.00	--	360.00	----

\* = NOM-F-61-1964



Gráfica No. 3  
 CONTENIDO DE TEOBROMINA Y CAFEINA EN  
 CHOCOLATES SEMIAMARGOS.



Como puede observarse, de las dos muestras analizadas, en cuanto a contenido de teobromina, la primera sí cumple con lo establecido en la Norma; no así la segunda. Esto puede deberse a varias razones; procesos de manufactura, materia prima utilizada, etc. En cuanto al contenido de grasa, ambas cumplen con lo establecido. El mayor contenido de teobromina hace pensar que la primera muestra tiene un mayor contenido de cacao que la segunda, pero son muchos los parámetros que se deben analizar (dos de los cuales se citan arriba) para poder establecer si esto hace que sea un mejor chocolate o no.

### 5.5. Chocolates de mesa.-

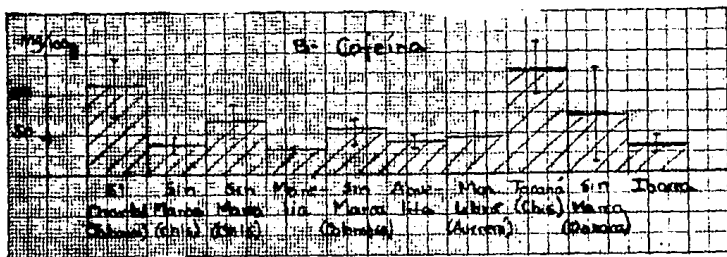
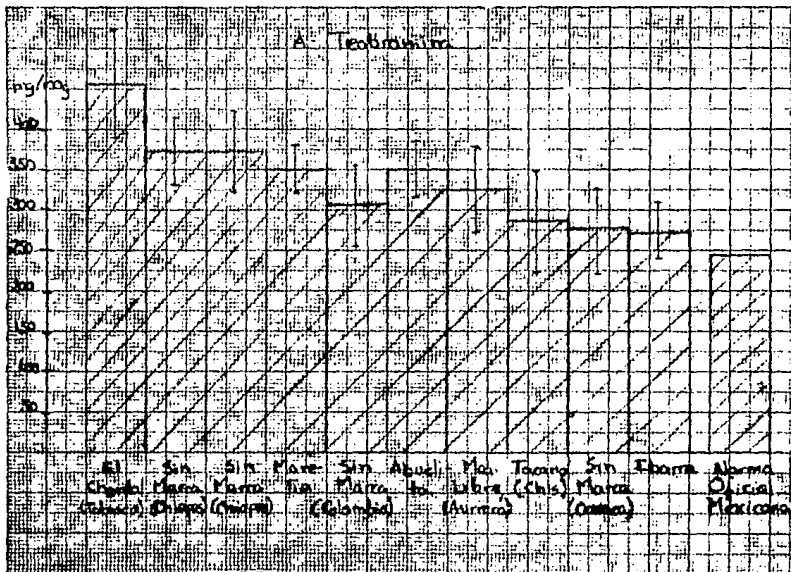
En este grupo se analizaron diez muestras, siendo el mas numeroso. Esto se explica fácilmente si consideramos el hecho de que los chocolates de mesa son los mas populares, así como la gran cantidad de chocolates de mesa que existen manufacturados artesanalmente. En el cuadro No. 5 y en la gráfica No. 4 se muestran los resultados obtenidos:

Cuadro No. 5  
RESULTADOS OBTENIDOS PARA LOS CHOCOLATES DE MESA.

Nombre	%Cen	%Grasa	%Prot	Tb mg/100g	Ca mg/100g
El Chontal (Tab)	1.1006	16.02	4.30	433.39±67.1	111.05±31
S/marca (Chiapas)	0.8786	11.87	3.89	372.32±42.8	37.51±8.6
S/marca (Chiapas)	0.8590	9.35	3.12	372.24±48.4	68.30±20.5
Morelia	1.3103	17.35	4.29	355.75±31.6	31.96±2.0
S/marca (Colombia)	1.1009	14.98	4.22	308.46±46.0	57.40±13.2
Abuelita	1.1006	16.02	4.30	353.34±34.1	40.47±7.5
Mca Libre (Ayerca)	1.0701	14.66	5.37	323.56±53.7	46.00±31.9
Tacaná (Chiapas)	1.3343	13.36	4.43	287.07±60.0	130.0±32.9
S/marca (Oaxaca)	1.3470	11.86	3.97	278.79±49.4	72.42±57.6
Ibarra	1.1010	15.80	4.89	271.86±33.9	35.53±10.8
Norma Oficial Mexicana.	----	15.00	--	270.00	

\* = NOM-P-61-1964

Gráfica No. 4  
 CONTENIDO DE TEOBROMINA Y CAFEINA  
 EN CHOCOLATES DE MESA.



Tanto en el cuadro No. 5 como en las gráficas comparativa No. 4 puede observarse que el contenido de teobromina de todos los productos analizados sobrepasa el límite fijado por la Norma, por lo que puede considerarseles a todos de una calidad aceptable y homogénea. En cuanto al contenido de grasa, puede verse que los resultados son muy heterogéneos, sin embargo, todos están en un valor promedio al establecido por la Norma, exceptuando el chocolate sin marca originario del Estado de Chiapas, que aun así, sí cumple con la cantidad de teobromina establecida por la Norma, lo cual establece que es un producto elaborado con cacao.

#### 5.6. Cocos.-

En este grupo se analizaron tres muestras. Pudo observarse que en el mercado, la de mayor aceptación es la primera marca, por lo que las otras dos son poco consumidas. Los datos obtenidos se esquematizan en el cuadro No. 6 y en la gráfica No. 5.

Cuadro No. 6

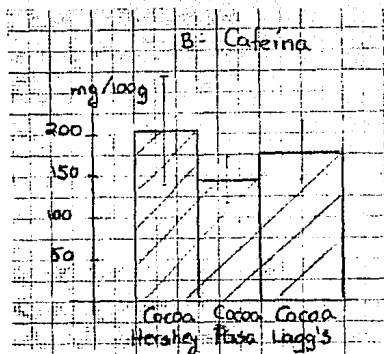
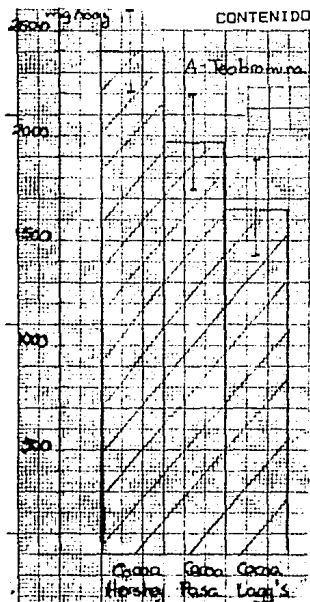
#### RESULTADOS OBTENIDOS PARA LAS COCCAS.

Nombre	%Cen	%Grasa	%Prot	Tb mg/100g	Ca mg/100g
Cocoa Hershey	5.747	12.39	25.93	2406.0±194	203.8±65.8
Cocoa Pass	5.1817	8.80	25.70	1968.0±213	146.9±28.2
Cocoa Lagg's	5.3091	8.58	21.04	1646.8±218	178.0±35.2

La Norma Oficial Mexicana (NOM-F-54-1982) divide los cacaoos en polvo o cacaoos en dos grupos, cacaoos tratadas y cacaoos no tratadas, segun el tratamiento de alcalinización explicado en los antecedentes. Respecto a los parámetros tomados en cuenta durante esta discusión (contenido de teobromina, cafeína y grasa), dicha Norma solamente especifica los porcentajes mínimo y máximo de grasa que cada cocoa, tratado o no tratada, debe contener segun pertenezca a los tres subgrupos propuestos, que son:

No. GRUPO	ESPECIFICACIONES	MIN %	MAX %
I	Cocoa con contenido bajo en grasa.	9	14
II	Cocoa con contenido medio en grasa.	14.1	19.1
III	Cocoa con contenido bajo en grasa.	20% minimo	

Grafica No.5  
DE TEOBROMINA Y CAFEINA  
EN LAS COCOAS.



Si se comparan los datos obtenidos con los datos registrados en la Norma, puede verse que las tres muestras analizadas pertenecen al grupo de cochas de bajo contenido de grasa; incluso las dos últimas muestras no llegan al mínimo de grasa requerido. Esto puede deberse, como ya se ha mencionado, a muchas variables que afectan a la cocoa, como son la materia prima utilizada, el proceso de manufactura que se utiliza, etc. Incluso pueden afectar parámetros como

las condiciones de embalaje y almacenaje, etc. En cuanto al hecho de que sean o no tratadas, esta especificación deberá venir incluida en la etiqueta del producto. Este tratamiento o alcalinización no afecta a los parámetros que se toman aquí en cuenta, sino que afecta al pH. Los datos tan altos de teobromina son correctos, puesto que la cocoa es solamente el grano molido y parcialmente desgrasado por medio de extrusión, por lo que su contenido de cacao (y por consiguiente de teobromina) es muy alto.

#### 5.7. Jarabes.-

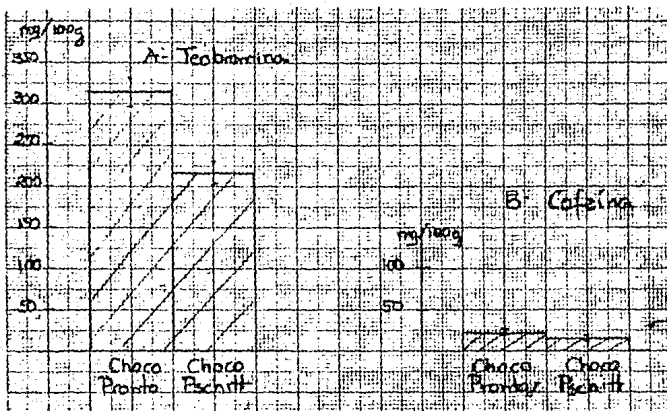
Este grupo estuvo constituido por dos muestras. La primera es la mas conocida comercialmente. Se muestra el cuadro de resultados No. 7 y la grafica No. 6 a continuación. No existe Norma oficial para este tipo de productos, por lo cual solo se muestran los datos obtenidos experimentalmente.

Cuadro No. 7

#### RESULTADOS OBTENIDOS PARA JARABES.

Nombre	%Cen	%Grasa	%Prot	Tb mg/100g	Ca mg/100g
ChocoPronto	0.9274	0.28	3.59	316.44±15.7	23.10±2.3
ChocoSchitt	0.9862	--	2.73	216.18±10.4	15.96±2.7

Gráfica No. 6  
 CONTENIDO DE TEOBROMINA Y CAFEINA  
 EN JARABES.



En cuanto al contenido de grasa de ambas muestras, puede verse que es muy bajo; inclusive en una de ella no se encontró nada. Esto es lógico si consideramos que el producto está constituido principalmente por agua y azúcar (además del licor de cacao). Puede también observarse que el contenido de teobromina de la primera muestra es mayor que el de la segunda, lo que nos indica que este producto contiene mayor cantidad de cacao que el segundo y menos aditivos y sabores artificiales, que de ser así deberán estar incluidos en la etiqueta del producto.



### 5.8. Chocolates en polvo.-

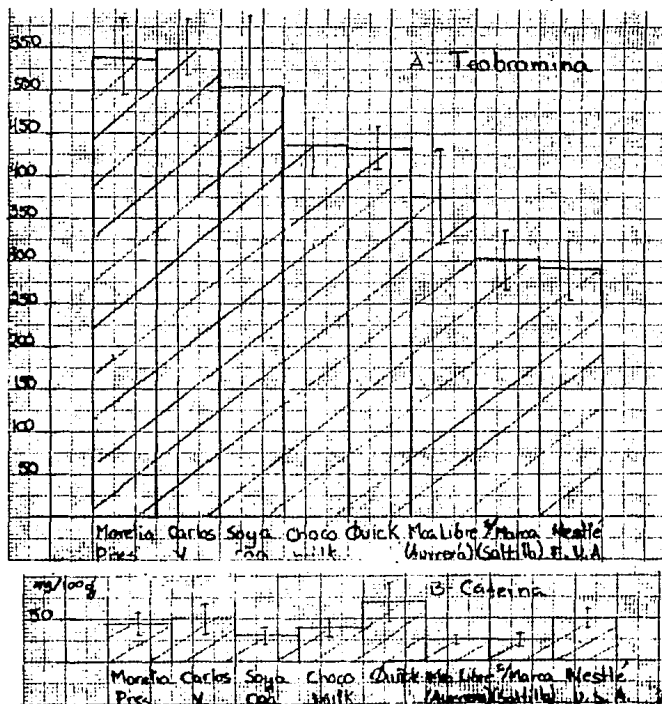
En este grupo se conto con nueve muestras. Dentro de estas muestras se incluyeron tanto productos de marcas comerciales conocidas como polvos de manufactura regional y artesanal, tratando así de conseguir un grupo representativo. Tambien se incluyó una muestra americana para comparar su resultado con los obtenidos de muestras de origen nacional. A continuación se muestran el cuadro No. 8 y la gráfica No. 7 con los resultados obtenidos. Tampoco existe una Norma oficial para este tipo de productos.

Cuadro No. 8  
RESULTADOS OBTENIDOS PARA LOS CHOCOLATES EN POLVO

Nombre	%Cen	%Grasa	%Prot	Tb mg/100g	Ca mg/100g
Morelia Pres.	1.6405	5.60	5.33	539.67±46.9	45.77±13.5
Carlos V	2.3226	3.21	6.12	548.28±32.1	52.10±18.8
Soyacoa	2.4722	3.16	14.02	505.96±82.8	32.25±9.2
Chocomilk	1.8524	2.89	10.02	436.99±35.0	40.58±11.7
Quick	2.2207	4.49	5.01	432.15±30.3	69.58±23.2
Mca Libre (Aveo)	1.3267	2.28	4.00	375.83±54.8	26.67±6.5
S/marca (Saltillo)	2.6723	10.78	4.12	303.95±31.5	36.27±7.9
Nestlé (E.U.A.)	3.0908	2.57	6.81	292.31±36.5	51.38±11.9
Norma Oficial *	---	12.00	---	120 - 150	---

\* = NOM.-D-60-1964

Grafica No. 7  
 CONTENIDO DE TEOBROMINA Y CAFEINA EN  
 CHOCOLATES EN POLVO.



Observando los resultados de contenido de teobromina y cafeína puede verse que son muy variados. Esto puede tener muy diversas causas; desde el tipo y cantidad de materia prima utilizada hasta los procesos de maufactura empleados. Sin embargo los contenidos de estos alcaloides son elevados,

incluso mayores que los de los chocolates de mesa; puede deberse principalmente a que este tipo de productos tiene bajo contenido de grasa dada su presentación, lo cual se comprueba en los resultados obtenidos para grasa, que son aproximadamente la mitad de los obtenidos para los chocolates de mesa.

#### 5.9. Chocolates con leche.-

En este grupo se analizaron ocho muestras. Se incluyeron, además de las marcas nacionales, dos muestras de chocolates americanos, con el fin de compararlos con los que aquí se producen. Los resultados para estas muestras se dan en el cuadro No. 9 y la gráfica No. 8.

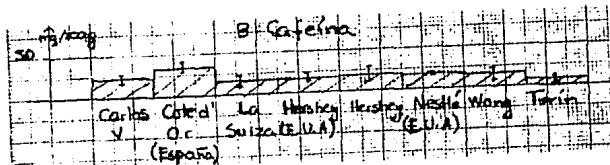
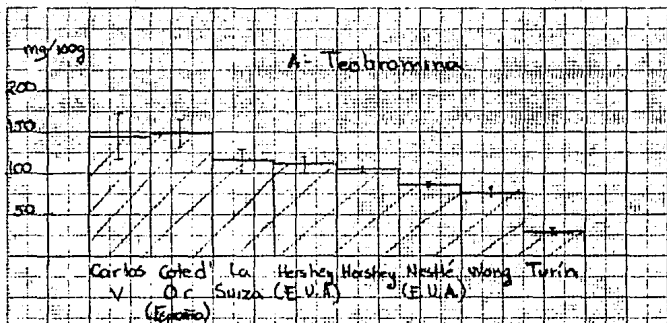
Cuadro No. 9

#### RESULTADOS OBTENIDOS PARA LOS CHOCOLATES CON LECHE.

nombre	%Cen	%Grasa	%Prot	Tb mg/100g	Ca mg/100g
Carlos V	1.7728	24.63	6.31	145.75±28.1	21.22±4.2
Cote d' Or	1.9559	29.87	8.22	149.34±15.7	24.27±5.1
La Suiza	1.8235	24.51	4.72	117.61±11.3	17.12±6.4
Marshy (E.U.A.)	1.1792	39.30	7.22	112.55±10.2	17.75±3.1
Marshy (Mexico)	1.5709	26.65	7.13	104.70±1.8	18.20±8.2
Nestlé (E.U.A.)	1.4234	29.50	6.30	88.25±9.4	17.64±0.6
Wang	1.6619	23.48	2.67	77.10±5.2	17.11±7.2
Turín	1.6202	30.78	7.62	30.12±2.6	8.62±3.8

La Norma Oficial Mexicana para el chocolate con leche (para el consumo humano citada arriba) no especifica un contenido mínimo de teobromina en el producto como tal, sino que especifica un mínimo de pasta de cacao. La pasta de cacao, como ya se definió antes, es la semilla de cacao, limpia y de buena calidad, seca o fermentada, torrificada, descascarada, molida y sin desgrasar. Los datos se citan en el cuadro No. 9.

Gráfica no. 8  
CONTENIDO DE TEOBROMINA Y CAFEINA  
EN CHOCOLATES CON LECHE.



Observando los datos obtenidos puede verse que el contenido de grasa es, en todos los casos, superior al indicado por la Norma. Puede entonces suponerse que la adición de otro tipo de grasa al producto (por el factor económico antes citado) para obtener una textura mas suave sea la causa de esta elevación. Aún cuando su contribucion al total es muy pequeña, tambien debe tomarse en cuenta la grasa de la leche. En cuanto al contenido de teobromina, esta puede en cierta forma relacionarse con el contenido de pasta fijado en la Norma. Su variación se debirá probablemente a que dentro de este grupo se tienen chocolates claros y oscuros, y en este caso, puede suponerse una mayor o menor adición de pasta de cacao al chocolate (esto en relación directa con el contenido de teobromina). Por último, es interesante hacer notar que los chocolates americanos no mostraron superioridad alguna sobre los mexicanos, en cuanto al contenido de teobromina. Su contenido de grasa si fue mayor que el de los chocolates mexicanos, lo cual puede explicar su textura mas untuosa y cremosa.

#### 5.10. Chocolates mezclados.-

Bajo este título se analizaron aquellos chocolates que tienen como ingrediente principal alguna fruta seca, como son nueces, almendras o avellanas. De la misma manera, se incluyó un chocolate americano, para efectos de comparación. Los resultados se

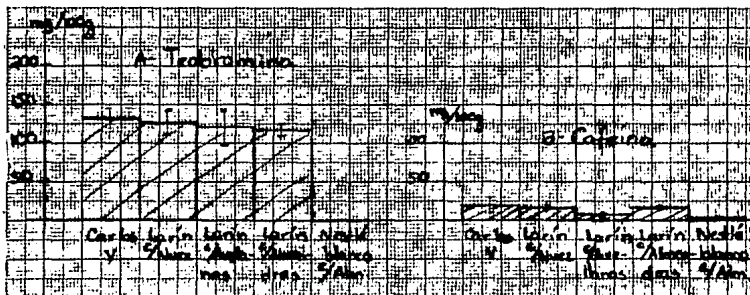
presentan en el cuadro No. 10 y en la gráfica No. 9. En este caso, tampoco existe una Norma oficial para el producto.

Cuadro No. 10

RESULTADOS OBTENIDOS PARA LOS CHOCOLATES MEZCLADOS

Nombre	%Cen	%Grasa	%Prot	Pb mg/100g	CA mg/100g
Carlos V c/nuez	2.1227	24.63	7.62	133.14±12.7	20.88±2.5
Lerín c/nuez	1.6387	28.41	6.16	128.65±15.8	16.74±3.3
Lerín c/avellana	1.9741	23.86	6.60	121.97±22.1	8.87±1.3
Lerín c/luenda	1.7285	25.56	6.50	118.22±7.2	17.13±1.1
Nestlé (E.U.A.)	1.7369	29.50	6.36	-----	3.01±0.3

Gráfica No. 9  
CONTENIDO DE TEOBROMINA Y CAFEINA  
EN CHOCOLATES MEZCLADOS.



Según los datos obtenidos, puede observarse que los contenidos de teobromina de todas las muestras fue muy similar, lo que hace pensar que las materias primas utilizadas para su manufactura son muy similares. Los contenidos de grasa varían según cada muestra, pero debe tomarse en cuenta que los ingredientes adicionales de los productos (nueces, almendras, avellanas) pueden influir en esta variación. Debe hacerse notar que el chocolate americano incluido en este grupo no contiene teobromina por el hecho de ser chocolate blanco y, como ya se ha indicado en los antecedentes, el chocolate blanco no contiene pasta de cacao, que es en donde se encuentra la mayor cantidad de teobromina. El principal ingrediente del chocolate blanco es la manteca de cacao y la teobromina es insoluble en dicha grasa. De ahí el que no contenga teobromina. En cuanto a la grasa, al igual que los otros chocolates americanos, su contenido fue ligeramente mayor. Esto puede deberse al hecho de una mayor adición de grasa, de ahí su textura más untuosa y suave.

#### 5.11. Coberturas de chocolate.-

Las coberturas son chocolate para fundir que se utiliza para hacer figuras de chocolate o chocolates rellenos. Existen tres tipos de coberturas: blanca, clara y oscura. En este grupo se incluyó además una cobertura blanca americana, para hacer más representativo el grupo. A continuación se muestran los

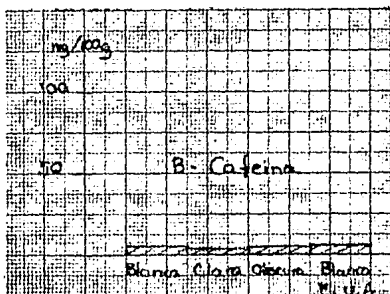
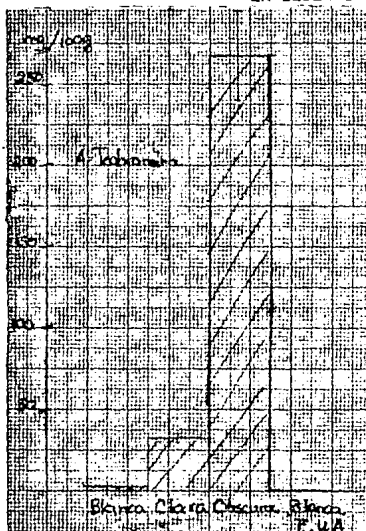
datos obtenidos en el cuadro No. 11 y en la gráfica No. 10.  
Nuevamente en set caso no existe una Norma oficial para el  
productó.

Cuadro No. 11

RESULTADOS OBTENIDOS PARA LAS COBERTURAS DE CHOCOLATE

Nombre	%Cen	%Grasa	%Prot	Tb mg/100g	Ce mg/100g
Cob. Blanca	1.1650	20.66	4.16	3.08±0.5	5.96±0.9
Cob. Clara	2.1746	32.21	8.00	33.85±2.4	4.66±1.0
Cob. Oscura	1.9436	36.40	8.62	266.85±28.4	5.05±0.6
Cob. Blanca (E.U.A.)	0.2935	29.89	1.06	-----	6.16±0.8

Gráfica No. 10  
CONTENIDO DE TEBROMINA Y CAFEINA  
EN COBERTURAS DE CHOCOLATE





Como puede verse, los resultados de teobromina corresponden a la cantidad de pasta de cacao utilizada en la elaboracion de cada tipo de cobertura; a mayor contenido de pasta, mayor contenido de teobromina y lógicamente, un color mas oscuro. Con la grasa puede observarse que la cobertura blanca, que tiene mayor porporción de manteca de cacao (y como consecuencia menor cantidad de teobromina) en sus ingredientes, tiene mayor contenido de grasa, lo cual es lógico. No asi la cobertura americana, cuyo contenido de grasa es menor, lo que puede deberse a la materia prima utilizada así como a los porcesos de manufactura llevados a cabo.

## VI.- CONCLUSIONES.

De los resultados obtenidos en el presente estudio, se pueden sacar varias conclusiones:

- Primera: El método utilizado durante la realización de esta tesis, que es el método oficial del A.D.A.C., con algunas modificaciones, es altamente eficiente y adecuado para la detección de los alcaloides teobromina y cafeína en el cacao. Ofrece mayores ventajas que los otros métodos antes utilizados, ventajas que se basan en el hecho de la rapidez con que se obtienen los datos requeridos, lo cual no deja de representar una ganancia desde el punto de vista económico, además de la exactitud y con que se obtienen las concentraciones de los alcaloides investigados. Asimismo, las muestras utilizadas no requirieron de tratamientos previos muy elaborados, lo cual también representa una ventaja y evita errores de manipulación.

De igual manera, las modificaciones realizadas al método oficial dieron buenos resultados, lográndose con ellos una mayor eficiencia del método y por ende, mejores resultados finales.

- Segunda. Puede observarse que los resultados de las concentraciones de teobromina y cafeína fueron muy variados, aun dentro de cada grupo. De esto, puede concluirse que el dato de concentración de metilxantinas, por sí solo, no puede tomarse como parámetro único para definir la calidad

de un producto comercial de cacao. Puede, sí, servir como una guía para determinar la cantidad de cacao presente en el producto o detectar adulteraciones, pero la calidad de estos productos va a depender de muchos otros factores, como son: los demás ingredientes utilizados, condiciones de manufactura, lugar de la misma, tecnología utilizada, etc.

VI.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- NOSTI NAVA, J. Cacao, Café y Té, Salvat Ed. Barcelona.  
1953
- 2.- DIAZ DEL CASTILLO, BERNAL. Historia Verdadera de la  
Conquista de la Nueva España. Fernandez Editores.  
México, 1972
- 3.- SOLIS y RIVADENEIRA, ANTONIO DE. Historia de la  
Conquista de México. Ed. Porrúa, México, 1980
- 4.- CERVANTES SALAZAR, FRANCISCO. Mexico en 1554, Diálogos.  
Ed. Joaquín García Icazbalceta.
- 5.- ROHAN, T.H. El Beneficio del Cacao Bruto Destinado al  
Mercado. F.A.O. Italia, 1964
- 6.- MINIFIE, C. CHEM. Chocolate, Cocoa and Confectionery.  
Av. Publishing Co. Inc. E.U.A. 1977
- 7.- KIRK & OTHMER, Enciclopedia of Chemical Technology.  
Vol. 1 Publisher Inc. Co., New York, 1970
- 8.- CONADECA. Comision Nacional del Cacao. Proyecto:  
Deficiente Calidad y Beneficio del Cacao en el  
Soconusco. 1986
- 9.- NORMA OFICIAL MEXICANA, NOM-F-61-1964
- 10.- NORMA OFICIAL MEXICANA, NOM-F-54-1982

- 11.- NOMRA OFICIAL MEXICANA, NOM-D-60-1984
- 12.- KIRK & OTHMER, Enciclopedia of Chemical Technology,  
Vol. 6 Publisher Inc. Co., New York, 1970
- 13.- STEVENSON, R., Basic Liquid Chromatography. Ed. L  
Johnson, Varian Associated Inc., U.S.A. 1978
- 14.- SENANAYAKE, V.W., & WIJESEKA, R.O.B. A rapid  
rapid micromethod for the separation, identificacion  
and estimation of the purine bases: caffeine,  
theobromine and theophiline. J. of Chromatography 32:  
75-76 1968
- 15.- SJOBERG, A.W. & RAJAMA, J. Simple method for the  
determination of alkaloids in cocoa using paper  
chromatography and U.V. spectrophotometry. J. of  
Chromatography 245: 291-294 1984
- 16.- TRADA, H., & SAKABE, Y. HPLC Determination of  
theobromine, theofiline and caffeine in food products.  
J. of Chromatography 291: 453-454 1984
- 17.- DULISTKY, W., DE LA TEJA, E., & LEWIS, H.F.  
Determination of caffeine in tea by HPLC and modified  
digestion procedure. J. of Chromatography 318: 403-404  
1984
- 18.- HURST, W.J., SYDNER, K.P. & MARTIN, R.D. Jr. Use of  
microbore HPLC for the determination of caffeine,  
theobromine and theophiline in cocoa. J. of

19.- Official Methods of Analysis. Published by Asociacion  
of Official Analytical Chemistry. 14<sup>th</sup> edition.,  
U.S.A. 1984

20.- KREISER, W. & MARTIN Jr, R., High Pressure Liquid  
Chromatographic Determination of Theobromine and  
Caffeine in Cocoa and Chocolate Products. Journal A.O.  
A.C., Vol. 61, No. 6 1978

21.- KREISER, W. & MARTIN Jr, R., High Pressure Liquid  
Chromatographic Determination of Theobromine and  
Caffeine in Cocoa an Chocolate Products: Collaborative  
Study. Journal A.O.A.C., Vol 63, No. 3 1980

22.- Manual del Tecator Kjeltac Auto 1030 Analyzer,  
Hoganas, Suecia.