



UNIVERSIDAD NACIONAL

TORIBIO RODRÍGUEZ DE MENDOZA DE AMAZONAS

FACULTAD DE INGENIERÍA Y CIENCIAS AGRARIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL

TESIS PARA OBTENER

EL TÍTULO PROFESIONAL DE

INGENIERO AGROINDUSTRIAL

EFFECTO DEL TIEMPO Y TEMPERATURA DEL PROCESO DE
TOSTADO DE CACAO CRIOLLO (*Theobroma cacao* L.) SOBRE EL
CONTENIDO DE COMPUESTOS VOLÁTILES

Autor: Bach. Marvin Geisler Valle Epquin

Asesor: Ms. Efraín Manuelito Castro Alayo

Coasesor: Ing. César Rafael Balcázar Zumaeta

CHACHAPOYAS – PERÚ

2021

DEDICATORIA

A mi madre Elva Mercedes Epquin Rojas, por su sacrificio, esmero y dedicación que me permitió hacer realidad mis sueños de ser profesional. De igual a mis hermanos, con cariño ya que conforman uno de los motivos de mi esfuerzo y a quienes les inculco el ejemplo para que posteriormente puedan cumplir sus metas y objetivos.

Y a mi compañera Miguelina Zayda Silva Zuta, con mucho amor por las muestras de su confianza y apoyo incondicional brindándome paciencia, comprensión y amor en todo momento.

En memoria de mi padre Delcimo Horacio Valle Mori, por ser el faro que me guio en los años que estuvo a mi lado, y por su admirable amor como padre y amigo.

Asimismo, a mi hija Ligia Zamira Valle Silva, por ser la fuente de inspiración y motivación, y que es el mejor tesoro que Dios me dio.

AGRADECIMIENTO

A Dios, por haberme dado la vida, y brindarme siempre, salud, tenacidad y fe para la realización de mis metas.

Al Ms. Efraín Manuelito Castro Alayo, quien siempre ha mostrado su apoyo incondicional, que a través de su experiencia y conocimientos asesoró la realización del presente trabajo de investigación.

Al Ing. César Rafael Balcázar Zumaeta, Co-asesor de esta tesis, por su valioso aporte al presente trabajo, por su tiempo, paciencia e interés para hacer posible la realización de esta tesis.

Al Proyecto SNIP N° 381743 “Creación de los servicios de investigación en ingeniería de alimentos y post cosecha de la Universidad Nacional Toribio Rodríguez de Mendoza de Amazonas” y al proyecto PNIA N° 16808 “Desarrollo de un cultivo iniciador para incrementar la eficiencia en el proceso de fermentación de cacao criollo nativo (*Theobroma cacao* L.) en la Asociación de Productores Cafetaleros y Cacaoteros – APROCAM de Amazonas”, por brindarme los medios y equipos necesarios para poder realizar la presente investigación.

A la Facultad de Ingeniería y Ciencias Agrarias, que me albergó durante los años que duro mi formación profesional. Y a la Universidad Nacional Toribio Rodríguez de Mendoza de Amazonas, Alma Mater, en cuyas aulas me he formado en todos los aspectos.

Un especial agradecimiento a las personas quienes directa o indirectamente apoyaron en la culminación de mi tesis. De igual forma a mis familiares y amigos quienes con su aprecio, cariño y apoyo que me brindan en mi formación.

**AUTORIDADES DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL TORIBIO
RODRIGUEZ DE MENDOZA DE AMAZONAS**

Dr. Policarpo Chauca Valqui

Rector

Dr. Miguel Ángel Barrena Gurbillón

Vicerrector Académico

Dra. Flor Teresa García Huamán

Vicerrectora de Investigación

Dr. Erick Aldo Auquiñivín Silva

Decano de la Facultad de

Ingeniería y Ciencias Agrarias

**VISTO BUENO DEL ASESOR DE TESIS PARA OBTENER EL
TITULO PROFESIONAL**



UNTRM

REGLAMENTO GENERAL
PARA EL OTORGAMIENTO DEL GRADO ACADÉMICO DE
BACHILLER, MAESTRO O DOCTOR Y DEL TÍTULO PROFESIONAL

ANEXO 3-K

VISTO BUENO DEL ASESOR DE TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL

El que suscribe el presente, docente de la UNTRM (X)/Profesional externo (), hace constar que ha asesorado la realización de la Tesis titulada EFEECTO DEL TIEMPO Y TEMPERATURA DEL PROCESO DE TOSTADO DE CACAO CRIOLLO (Theobroma Cacao L) SOBRE EL CONTENIDO DE COMPUESTOS VOLÁTILES.; del egresado MARVIN GEISLER VALLE EPAJIN de la Facultad de INGENIERIA Y CIENCIAS AGRARIAS Escuela Profesional de INGENIERIA AGROINDUSTRIAL de esta Casa Superior de Estudios.



El suscrito da el Visto Bueno a la Tesis mencionada, dándole pase para que sea sometida a la revisión por el Jurado Evaluador, comprometiéndose a supervisar el levantamiento de observaciones que formulen en Acta en conjunto, y estar presente en la sustentación.

Chachapoyas, 01 de JUNIO de 2020

Firma y nombre completo del Asesor

MS. EFRAÍN MANUELITO CASTRO ALAYO

VISTO BUENO DEL COASESOR DE TESIS PARA OBTENER EL
TITULO PROFESIONAL



REGLAMENTO GENERAL
PARA EL OTORGAMIENTO DEL GRADO ACADÉMICO DE
BACHILLER, MAÉSTRO O DOCTOR Y DEL TÍTULO PROFESIONAL

ANEXO 3-K

VISTO BUENO DEL ASESOR DE TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL

El que suscribe el presente, docente de la UNTRM (x)/Profesional externo (), hace constar que ha asesorado la realización de la Tesis titulada Efecto del tiempo y temperatura del proceso de tostado de cacao criollo (Theobroma cacao L.) sobre el contenido de compuestos volátiles.; del egresado Marvin Geister Valle Epguín de la Facultad de Ingeniería y Ciencias Agrarias Escuela Profesional de Ingeniería Agroindustrial. de esta Casa Superior de Estudios.

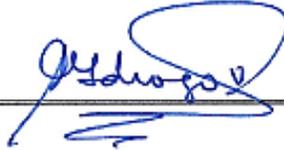
El suscrito da el Visto Bueno a la Tesis mencionada, dándole pase para que sea sometida a la revisión por el Jurado Evaluador, comprometiéndose a supervisar el levantamiento de observaciones que formulen en Acta en conjunto, y estar presente en la sustentación.



Chachapoyas, 01 de JUNIO de 2020


Firma y nombre completo del Asesor
César Rafael Balcazar Zumaeta.

JURADO EVALUADOR



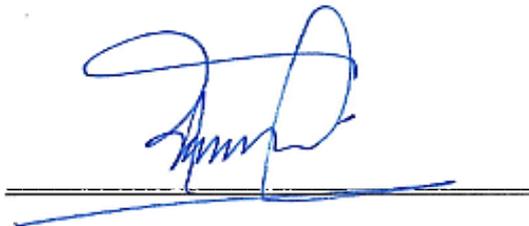
Ing. Guillermo Idrogo Vásquez

Presidente



Mg. Roberto Carlos Mori Zabarrurú

Secretario



Mg. Robert Javier Cruzalegui Fernández

Vocal

DECLARACIÓN JURADA DE NO PLAGIO



UNTRM

REGLAMENTO GENERAL

PARA EL OTORGAMIENTO DEL GRADO ACADÉMICO DE
BACHILLER, MAESTRO O DOCTOR Y DEL TÍTULO PROFESIONAL

ANEXO 3-M

DECLARACIÓN JURADA DE NO PLAGIO DE TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL

Yo, MARVIN GEISLER VALLE EPOWIN, con D.N.I. N° 44802452,
domiciliado en JR. AMAZONAS CUADRA 1 S/N, estudiante del ____ ciclo de
estudios/egresado (X) de la Escuela Profesional de INGENIERIA AGROINDUSTRIAL
de la Facultad de INGENIERIA Y CIENCIAS AGRARIAS,
con correo electrónico institucional MARVIN.VALLE@UNTRM.EDU.PE

Declaro Bajo Juramento

Que:

1. Soy autor de la Tesis titulada:

EFECTO DEL TIEMPO Y TEMPERATURA DEL PROCESO DE
TOSTADO DE CACAO CRULLO (Theobroma cacao L.) SOBRE EL CONTENIDO
DE COMPUESTOS VOLÁTILES.
que presento para obtener el Título Profesional de: INGENIERO AGROINDUSTRIAL

2. La Tesis no ha sido plagiada ni total ni parcialmente, y para su realización se han respetado las normas internacionales de citas y referencias para las fuentes consultadas.
3. La Tesis presentada no atenta contra derechos de terceros.
4. La Tesis presentada no ha sido publicada ni presentada anteriormente para obtener algún grado académico o título profesional.
5. La información presentada es real y no ha sido falsificada, ni duplicada, ni copiada.

Por lo expuesto, mediante la presente asumo toda responsabilidad que pudiera derivarse por la autoría, originalidad y veracidad del contenido de la Tesis para obtener el Título Profesional, así como por los derechos sobre la obra y/o invención presentada. Asimismo, por la presente me comprometo a asumir además todas las cargas pecuniarias que pudieran derivarse para la UNTRM en favor de terceros por motivo de acciones, reclamaciones o conflictos derivados del incumplimiento de lo declarado o las que encontraren causa en el contenido de la Tesis.

De identificarse fraude, piratería, plagio o falsificación de la Tesis para obtener el Título Profesional; asumo las consecuencias y sanciones civiles y penales que de mi acción se deriven.

Chachapoyas, 27 de JUNIO del 2020


Firma del tesista

CONSTANCIA DE ORIGINALIDAD DE TESIS



UNTRM

REGLAMENTO GENERAL
PARA EL OTORGAMIENTO DEL GRADO ACADÉMICO DE
BACHILLER, MAESTRO O DOCTOR Y DEL TÍTULO PROFESIONAL

ANEXO 3-0

CONSTANCIA DE ORIGINALIDAD DE LA TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL

Los suscritos, miembros del Jurado Evaluador de la Tesis titulada:

EFFECTO DEL TIEMPO Y TEMPERATURA DEL PROCESO DE TOSTADO DE
CACAO CRIOLLO (Theobroma cacao L.) SOBRE EL CONTENIDO DE COMPUESTOS
VOLATILES

presentada por el estudiante ()/egresado (x) MARVIN GEISLER VALLE EPÓWIN

de la Escuela Profesional de INGENIERIA AGROINDUSTRIAL

con correo electrónico institucional MARVIN.VALLE@UNTRM-EDU.PE

después de revisar con el software Turnitin el contenido de la citada Tesis, acordamos:

- La citada Tesis tiene 23 % de similitud, según el reporte del software Turnitin que se adjunta a la presente, el que es menor (x) / igual () al 25% de similitud que es el máximo permitido en la UNTRM.
- La citada Tesis tiene _____ % de similitud, según el reporte del software Turnitin que se adjunta a la presente, el que es mayor al 25% de similitud que es el máximo permitido en la UNTRM, por lo que el aspirante debe revisar su Tesis para corregir la redacción de acuerdo al Informe Turnitin que se adjunta a la presente. Debe presentar al Presidente del Jurado Evaluador su Tesis corregida para nueva revisión con el software Turnitin.

Chachapoyas, 16 de DICIEMBRE del 2020


SECRETARIO


VOCAL


PRESIDENTE

OBSERVACIONES:

.....
.....

ACTA DE EVALUACIÓN DE SUSTENTACIÓN DE TESIS



UNTRM

REGLAMENTO GENERAL
PARA EL OTORGAMIENTO DEL GRADO ACADÉMICO DE
BACHILLER, MAESTRO O DOCTOR Y DEL TÍTULO PROFESIONAL

ANEXO 3-Q

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL

En la ciudad de Chachapoyas, el día 11 de Septiembre del año 2020, siendo las 03:00 horas, el aspirante: MARVIN GEISLER VALLE EPOWIN, defiende en sesión pública presencial () / a distancia () la Tesis titulada: EFEECTO DEL TIEMPO Y TEMPERATURA DEL PROCESO DE TOSTADO DE CACAO CRIOLLO (Theobroma Cacao L.) SOBRE EL CONTENIDO DE COMPUESTOS VOLÁTILES, teniendo como asesor a Ms. Efraín Manuelto Castro Alayo, para obtener el Título Profesional de INGENIERO AGROINDUSTRIAL, a ser otorgado por la Universidad Nacional Toribio Rodríguez de Mendoza de Amazonas; ante el Jurado Evaluador, constituido por:

Presidente: Ing. GILBERTO IZORO VÁSQUEZ

Secretario: Mg. ROBERTO CARLOS MORI ZABARBARÚ

Vocal: Mg. ROBERT JAVIER CRUZALEGUI FERNÁNDEZ

Procedió el aspirante a hacer la exposición de la Introducción, Material y métodos, Resultados, Discusión y Conclusiones, haciendo especial mención de sus aportaciones originales. Terminada la defensa de la Tesis presentada, los miembros del Jurado Evaluador pasaron a exponer su opinión sobre la misma, formulando cuantas cuestiones y objeciones consideraron oportunas, las cuales fueron contestadas por el aspirante.

Tras la intervención de los miembros del Jurado Evaluador y las oportunas respuestas del aspirante, el Presidente abre un turno de intervenciones para los presentes en el acto de sustentación, para que formulen las cuestiones u objeciones que consideren pertinentes.

Seguidamente, a puerta cerrada, el Jurado Evaluador determinó la calificación global concedida a la sustentación de la Tesis para obtener el Título Profesional, en términos de:

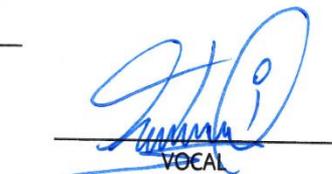
Aprobado ()

Desaprobado ()

Otorgada la calificación, el Secretario del Jurado Evaluador lee la presente Acta en esta misma sesión pública. A continuación se levanta la sesión.

Siendo las 5:07 pm horas del mismo día y fecha, el Jurado Evaluador concluye el acto de sustentación de la Tesis para obtener el Título Profesional.


SECRETARIO


VOCAL


PRESIDENTE

OBSERVACIONES:

.....

ÍNDICE

DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTO	ii
AUTORIDADES DE LA UNTRM	iv
VISTO BUENO DEL ASESOR DE TESIS	v
VISTO BUENO DEL COASESOR DE TESIS	vi
JURADO EVALUADOR	vii
DECLARACIÓN JURADA DE NO PLAGIO	viii
CONSTANCIA DE ORIGINALIDAD DE TESIS	ix
ACTA DE EVALUACIÓN DE SUSTENTACIÓN DE TESIS	x
ÍNDICE	xi
ÍNDICE TABLAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
RESUMEN	xv
ABSTRACT	xvi
I. INTRODUCCIÓN	17
II. MATERIALES Y MÉTODOS	20
2.1. Muestra	20
2.2. Diseño de la investigación	20
2.3. Métodos y técnicas	21

2.4. Análisis estadístico	22
III. RESULTADOS	23
3.1. Identificar el perfil de contenido de compuestos volátiles, en los tratamientos aplicados en la obtención de cacao criollo tostado.	23
3.2. Determinar el grado de asociación existente entre tiempo y temperatura de tostado para la generación de los principales compuestos volátiles responsables del aroma de Cacao Criollo	38
IV. DISCUSIÓN	39
V. CONCLUSIONES	46
VI. RECOMENDACIONES	47
VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48
ANEXOS	55

ÍNDICE TABLAS

Tabla 1. Diseño experimental	20
Tabla 2. Componentes volátiles de granos de cacao criollo tostado	23
Tabla 3. Parámetros de optimización del proceso de tostado para el aroma clave y los marcadores tecnológicos que se encuentran en granos de cacao criollo	38

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Percepción sensorial de los granos de cacao criollo durante el tostado	29
Figura 2. Componentes volátiles identificados por HS-SPME GC–MS durante el proceso de tostado de granos de cacao criollo.	31
Figura 3. Marcadores claves identificados por HS-SPME GC – MS durante el proceso de tostado de los granos de cacao Criollo.....	32
Figura 4. Análisis de componentes principales de granos de cacao Criollo sin tostar (a, b) y tostado para T1 (c, d)	34
Figura 5. Análisis de componentes principales de granos de cacao Criollo para T2	35
Figura 6. Análisis de componentes principales de granos de cacao Criollo para T3	36
Figura 7. Análisis de componentes principales de granos de cacao Criollo T4	37

RESUMEN

El grano de cacao Criollo se clasifica como cacao “fino” o de sabor, siendo percibido como aromático o suave con notas frutales, de pasas, florales, picantes, de nuez, melaza y caramelo. En el presente trabajo, se utilizó la cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas para identificar los compuestos aromáticos del cacao criollo de cuatro distritos amazónicos: Nieva, Cajaruro, Copallín y La Peca, ubicados en la región amazónica del Perú, durante el proceso de tostado. Los resultados mostraron que la percepción sensorial principal del cacao es la fruta, y esto disminuye a medida que aumenta la intensidad del tostado. Se encontraron un total de 96 compuestos volátiles, de los cuales los ésteres tuvieron una mayor presencia en la huella volátil del cacao. El acetato de propilo (3.5%), el acetato de acetoína (1.3%) y el succinato de dietilo (0.8%) se encontraron como los compuestos característicos del cacao criollo de la región amazónica, lo que le da su percepción del fruto. La relación linalol / benzaldehído fue de entre 0,56 y 0,89 para el cacao La Peca y Cajaruro. El análisis del componente principal reveló que el cacao Criollo en cada distrito tiene una huella digital volátil diferente, ya sea granos tostados o sin tostar. El proceso de tostado genera una mayor diferenciación de la huella digital volátil del cacao criollo.

Palabras clave: Cacao criollo, componentes volátiles, proceso de tostado.

ABSTRACT

The Criollo cocoa bean is classified as “fine” or flavor cocoas, being perceived as aromatic or smooth with fruity, raisin, floral, spicy, nutty, molasses, and caramel notes. In the present work, gas chromatography coupled to mass spectrometry was used to identify the aromatic compounds of Criollo cocoa from four Amazon districts: Nieva, Cajaruro, Copallín and La Peca located in the Amazon Region of Peru, during the roasting process. The results showed that the main sensory perception of cocoa is fruit, and this decreases as the roasting intensity increases. A total of 96 volatile compounds were found, of which the esters had a greater presence in the volatile fingerprint of cocoa. Propyl acetate (3.5%), acetoin acetate (1.3%) and diethyl succinate (0.8%) were found as the characteristic compounds of Criollo cocoa from the Amazon Region, which give it its fruit perception. The linalool/benzaldehyde ratio was between 0.56 and 0.89 for La Peca and Cajaruro cocoa. Principal component analysis revealed that the Criollo cocoa in each district has a different volatile fingerprint, whether it is roasted or unroasted beans. The roasting process generates a greater differentiation of the volatile fingerprint of Criollo cocoa.

Key words: Criollo cacao, volatile components, roasting process.

I. INTRODUCCIÓN

La especie *Theobroma cacao* L. comprende una gran cantidad de variedades, caracterizadas por una gran diversidad genética. Las tres tipos más reconocidas son Criollo, Forastero y Trinitario, (Ascrizzi et al., 2017). El Criollo (cacao nativo de sabor fino) representa solo el 5% de la producción mundial, tiene un aroma agradable y penetrante, por lo tanto, se considera de excelente calidad (Caligiani et al., 2014). El Criollo se clasifica como cacao “fino” o de sabor, siendo percibido como aromático o suave con notas frutales, de pasas, florales, picantes, de nuez, melaza y caramelo (Aprotosoie et al., 2016). El cacao Forastero, la principal variedad cultivada en África occidental, se considera como cacao a granel que representa más del 90% de la producción mundial de cacao (Tuenter et al., 2020).

En la producción latinoamericana, el cacao peruano es de interés por su calidad; sin embargo, su producción es insuficiente para la demanda internacional. En Amazonas, Perú, el grano de cacao Criollo fermentado en seco es producido por la Cooperativa de Servicios Múltiples APROCAM para el mercado italiano, y este producto recibió la designación del origen "Cacao Amazonas Perú" por el Estado peruano (Castro-Alayo et al., 2019). La popularidad de los productos de cacao es el resultado de su sabor peculiar, principalmente originario de su fracción aromática volátil (Ascrizzi et al., 2017; Counet et al., 2002; Rottiers et al., 2019b). La mayoría de los principales fabricantes de chocolate tienen productos de chocolate de primera calidad en su gama, que requieren cacao fino o con sabor de orígenes específicos en sus recetas para el sabor o color distintivo de su chocolate (ICCO, 2017).

La calidad sensorial del cacao (aroma, sabor, sensación en la boca y textura) es el factor clave para producir productos premium que satisfagan las preferencias del consumidor. Por lo tanto, los esfuerzos analíticos para el control de calidad deben dirigirse a lograr una buena comprensión del potencial del sabor del cacao desde una perspectiva del mercado (Cordero et al., 2019). El complejo perfil volátil de los granos de cacao, responsables de su aroma único, se deriva de una mezcla de más de 600 compuestos de diferentes clases químicas, a saber, alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos, ésteres y pirazinas (Frauendorfer & Schieberle, 2006; Ziegler, 2008). El trabajo de Ziegler (1990) sugirió que los monoterpenos como el linalool son parte de los componentes o

moléculas responsables del sabor fino en el cacao y concluyó que los cacao de sabor fino contienen mayores cantidades de linalool que el cacao en masa. Durante la fermentación, se inicia la formación de precursores del sabor, como la reducción de azúcares y aminoácidos libres. Principalmente durante el secado y el tostado de los granos de cacao, estos compuestos pueden sufrir reacciones adicionales, que son importantes para el sabor y aroma final de los licores y chocolates de cacao (Tuenter et al., 2020).

El aroma específico del cacao y la composición final de los licores y chocolates de cacao están influenciados por muchos factores, como el genotipo del cacao, el lugar de origen de los granos de cacao, la temporada de cosecha, las prácticas de los agricultores locales y todos los pasos de procesamiento posteriores (Afoakwa et al., 2008; Caligiani et al., 2014; Hinneh et al., 2019; Kongor et al., 2016; Rottiers et al., 2019a; Tuenter et al., 2020). "Terroir" se refiere a la relación entre las características de un producto agrícola (calidad, sabor, estilo) y su origen geográfico, lo que podría influir en estas características. Este concepto ha sido bien documentado en viticultura ya que los atributos sensoriales del vino se han relacionado con las condiciones ambientales en las que se cultivan las uvas. Estos efectos son difíciles de estudiar en otros cultivos como el cacao, donde los efectos de "Terroir" similares a los vinos están implicados en muchos chocolates oscuros específicos de origen, pero nunca se han probado sistemáticamente (Sukha et al., 2017).

El atractivo aroma del cacao tostado es el resultado de un sofisticado proceso tecnológico aplicado a las semillas del árbol de cacao. Entre los pasos de fabricación, tanto la fermentación como el tostado se consideran los más importantes con respecto a la formación de sabor, porque, por ejemplo, el tostado de cacao no fermentado no proporciona el aroma característico del cacao (Frauendorfer & Schieberle, 2008). En particular, el tostado es un paso esencial para desarrollar el sabor de los precursores formados durante la fermentación y el secado: los compuestos formados dependen principalmente de la temperatura y la duración del proceso de tostado (Di Carro et al., 2015). El tostado ayuda a eliminar los compuestos volátiles indeseables, proporciona un aroma y sabor deseables y hace que los granos de cacao sean más frágiles (Ioannone et al., 2015; Taş & Gökmen, 2016). El tostado se considera como un método de cocción que utiliza calor seco (ya sea en una llama abierta, horno u otra fuente de calor) e incurre en cambios vitales en los granos, incluidas las reacciones de Maillard, en las que se reconoce que la reducción de azúcares y aminoácidos produce un sabor característico de cacao.

(Zzaman et al., 2014). El tostado induce alteraciones químicas y físicas de valor agregado, de las cuales el color, aroma y textura únicos son los más importantes (Van Durme et al., 2016).

Durante el tostado, algunos compuestos aumentan su concentración, la fracción volátil disminuye y se forman nuevos compuestos (Djikeng et al., 2018; García-Alamilla et al., 2017). El método de tostado por convección normal se usa comúnmente para tostar granos de cacao a diferentes temperaturas (120-250 ° C) y un tiempo que varía de 5 a 120 min (Ioannone et al., 2015; Zzaman et al., 2014). Las pirazinas y los aldehídos se producen comúnmente durante el tostado, a través de la reacción de Maillard, y se reconocen como compuestos para el enriquecimiento de los sabores de chocolate (Braga et al., 2018). Otros compuestos formados durante el tostado son alcoholes, éteres, furanos, tiazoles, pironas, ácidos, ésteres, iminas, aminas, oxazoles y pirrol (Frauendorfer & Schieberle, 2008).

Desde que se introdujeron estas técnicas de tostado en la industria del chocolate, se han estudiado el tiempo y la temperatura de tostado. Los resultados han mostrado datos de forma independiente o contradictoria con el punto de vista de la caracterización química, lo que lleva a la necesidad de estudios específicos para el tipo de cacao por región o sistema de tostado (Brito et al., 2001; García-Alamilla et al., 2017; Jinap et al., 1998). Las revisiones de la literatura sugieren que el impacto del tostado en los índices de calidad debe estudiarse teniendo en cuenta el impacto general de los parámetros del proceso; de hecho, el grado de tostado del cacao depende tanto del tiempo como de la temperatura (Ioannone et al., 2015). Por lo tanto, el objetivo de la presente tesis fue estudiar el efecto del tiempo y temperatura del proceso de tostado de Cacao Criollo (*Theobroma Cacao* L.) sobre el contenido de compuestos volátiles.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Muestra

Aproximadamente 14 kg de granos de cacao fermentados secos de la variedad Criollo se obtuvieron directamente de la Cooperativa de Servicios Múltiples APROCAM procedentes de las provincias de Bagua y Condorcanqui; específicamente con las siguientes coordenadas:

- a. **Cajaruro:** 17M0801549, UTM9364819, 933 m.s.n.m.
- b. **Copallín:** 17M0787843, UTM9372723, 964 m.s.n.m.
- c. **La Peca:** 17M0786227, UTM9378161, 1014 m.s.n.m.
- d. **Nieva:** UTM: 9465500 (N), 173770 (E), 220 m.s.n.m.

2.2. Diseño de la investigación

La investigación es de tipo experimental, analítica y transversal para poder determinar el efecto del tiempo y la temperatura durante el proceso de tostado sobre el contenido de compuestos volátiles de cacao criollo (*Theobroma cacao* L.).

La presente investigación tuvo un diseño completamente al azar teniendo como factores de estudio la temperatura y el tiempo de tostado, para ello se realizaron tres repeticiones por cada uno y se analizó a su vez granos de cacao fermentados secos sin tostar (tratamiento control).

Tabla 1. Diseño experimental

Bloques	Control	Temperatura ₁ : 110°C		Temperatura ₂ : 140°C	
		Θ ₁ : 20 min	Θ ₂ : 35 min	Θ ₁ : 20 min	Θ ₂ : 35 min
Cajaruro	T ₀	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
Copallín	T ₀	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
La Peca	T ₀	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
Nieva	T ₀	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄

2.3. Métodos y técnicas

Para la presente investigación se realizaron los siguientes pasos:

- Se recolectó muestras de cacao fermentado seco de las cuatro zonas de estudio de la Cooperativa APROCAM.
- Las muestras fueron sometidas a distintos tiempos y temperaturas de tostado (según los tratamientos) con tres repeticiones por cada una.
- Se preparó la muestra y acondicionó el equipo para la identificación de componentes volátiles.
- La data obtenida fue analizada con la finalidad de evaluar el efecto de tiempo y temperatura en el contenido de compuestos volátiles.

a. Proceso de tostado

Para el tostado se realizó de acuerdo a lo descrito por Fernández-Romero et al. (2020); se seleccionaron los granos de acuerdo con su tamaño, eligiendo granos de tamaño uniforme. Luego, las muestras de cacao fueron sometidas a diferentes tratamientos de tiempo y temperatura según las condiciones de la tabla 1 para el proceso de tostado. Las muestras de cacao criollo (100 g) se tostaron en un tostador (IMSA, ERTC-51, Lima, Perú) en la Planta Piloto de Agroindustria de la Universidad Nacional Toribio Rodríguez de Mendoza de Amazonas (UNTRM), Perú.

b. Análisis de componentes volátiles por HS-GCMS

Preparación de las muestras

Se fragmentaron 6.27 gramos de cacao en grano fermentado seco en un mortero de porcelana y se depositaron en un vial de 22 ml, más 6.6 ml de agua ultra pura. Los viales se cerraron herméticamente con un tabique de butilo/teflón utilizando un sellador específico, dejándolo hasta que se alcance el tiempo de equilibrio.

Para el análisis, se usarón fibras de SPME cubiertas con una película de polidimetilsiloxano (PDMS) con un diámetro exterior de 50/30 μm de Carbowax /divinilbenceno (CWX). Antes de recoger una muestra, la fibra se acondicionó

en el inyector del cromatógrafo a 270 °C durante 1 hora y luego se expuso a la muestra/espacio de cabeza, a 1 mm de distancia de la interfaz entre el fluido y de la cabeza. El tiempo de equilibrio del espacio de cabeza es de 50 ° C, 15 min. Para la determinación del tiempo de equilibrio de la muestra/espacio de cabeza, este parámetro fue de 15 minutos a 30 minutos, y la temperatura constante se fijó a 50 °C. Modificado del autor Álvarez et al. (2016).

Condiciones analíticas del Cromatógrafo de Gases

El cromatógrafo de gases utilizado fue Agilent 7890B Serie II equipado con MSD 5977B y se utilizó una columna capilar de 60m x 0,25mm x 1.0µm (DB – 5MS UI). Se recurrió al método descrito por Álvarez et al. (2016) modificado, para ello la temperatura del horno se programó a 50°C/5 min; 4°C/min hasta 250 °C, tiempo de corrida 55min. Helio (velocidad de flujo de 1.1 mL/min) fue el gas portador y 20 min de tiempo de ejecución. La temperatura del inyector (operado en modo splitl 1:1) y del detector fue de 250 °C: el tiempo de desorción de la fibra SPME considerado fue 5min. El volumen de la muestra inyectada de 1 µL. El proceso se repitió tres veces por cada muestra de granos. Modificado del autor Álvarez et al. (2016).

Identificación de la fracción volátil

La identificación de los volátiles se realizará mediante la comparación de los espectros de masas correspondientes en los cromatogramas GC-MS con los datos de la biblioteca National Institute of Standards and Technology-NIST.

2.4. Análisis estadístico

Para el análisis se empleó estadística descriptiva y análisis de varianza para observar las posibles diferencias significativas en el contenido de compuestos de las muestras evaluadas en función del tiempo y la temperatura. Además, se hizo un análisis de componentes principales (PCA) para determinar la diferencia entre los posibles grupos que se pueden formar debido a la concentración de compuestos identificados.

III. RESULTADOS

3.1. Identificar el perfil de contenido de compuestos volátiles, en los tratamientos aplicados en la obtención de cacao criollo tostado.

Tabla 2. Componentes volátiles de granos de cacao criollo tostado

Nombre	Descripción	Nieva					Cajaruro					Copallín					La Peca				
		T0	T1	T2	T3	T4	T0	T1	T2	T3	T4	T0	T1	T2	T3	T4	T0	T1	T2	T3	T4
<i>Aldehydes</i>																					
2-methylpropanal	Burnt, caramel, cocoa, green, malt [a]						X	X	X	X											
3-methylbutanal	Chocolate [a]			X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X
2-methylbutyraldehyde	Almond, cocoa, fermented, hazelnut, malt [a]	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
3-furancarboxaldehyde										X			X								X
5-methylfurfural	Flavoring agents [a]									X					X						X
Benzaldehyde	Sweet, bitter almond, cherry [a]	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Benzeneacetaldehyde	Berry, geranium, honey, nut, pungent [a]	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
2-isopropyl-5-methyl-2-hexenal	Floral [a]				X	X		X	X	X	X				X	X					X
2-phenyl-but-2-enal	Cocoa, roast, rum [a]							X	X	X	X				X	X					X
5-methyl-2-phenyl-2-hexenal	Cocoa [a]									X	X										
<i>Ketones</i>																					
Diacetyl	Butter, pastry, yeast [a]										X										
2-butanone	Fragrant, fruit, pleasant [a]										X										
2-pentanone	Fruit, pungent [a]										X										
3-methyl-2-butanone	Flavoring agents [a]						X	X	X			X				X					X
Acetoin	Butter, creamy, green pepper [a]	X	X	X	X	X	X		X				X	X		X					X
2-heptanone	Banana-like, fruity [b]	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X
Acetophenone	Almonds, flower, meat, must [a]						X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
3-(hydroxymethyl)-2-nonanone		X	X	X				X					X	X	X						

Alcohols

3-methyl-2-butanol	Flavoring agents [a]									X										X	
2-pentanol	Fermented, ripe banana [a]	X	X			X	X	X	X	X		X	X	X			X	X			X
Isoamyl alcohol	Burnt, cocoa, floral, malt [a]	X	X			X	X	X		X	X	X	X	X	X	X			X	X	
Amyl alcohol	Balsamic, fruit, green, pungent, yeast [a]		X	X	X				X			X			X			X	X	X	X
2,3-butanediol	Sweet, flowery [b]	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
2-heptanol	Citrus, earth, fried, mushroom, oil [a]	X				X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
2-butoxyethanol	Flavoring agents [a]										X	X									
Phenylmethanol	Boiled cherries, moss, roasted bread, rose [a]		X																		
1-phenylethanol	Floral, honey, rose [a]						X		X	X		X									
2-nonanol	Cucumber [a]	X	X	X	X	X		X				X									
2-phenethyl alcohol	Fruit, honey, lilac, rose, wine [a]	X			X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	

Esters

Methyl acetate	Ester, green [a]			X		X	X		X	X	X	X			X			X			X
Ethyl ethanoate	Pineapple [c]	X				X					X	X			X						
Vinyl acetate	Flavoring agents [a]										X										
Propyl acetate	Celery, floral, pear, red fruit [a]	X	X	X	X	X		X	X	X							X	X	X		
2-butyl acetate	Flavoring agents [a]	X	X	X	X	X															
Isobutyl acetate	Apple, aanana, floral, herb [a]	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Butyl acetate	Apple, aanana, glue, pungent [a]								X												

1-methylbutyl acetate	Fruit [a]	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Ethyl 2-methylbutyrate	Apple, ester, green apple, kiwi, strawberry [a]											X									
Ethyl isovalerate	Apple, fruit, Pineapple, Sour [a]		X	X			X	X	X	X		X			X	X	X				
3-methylbutyl acetate	Apple, banana, glue, pear [a]						X					X			X						X
2-methylbutyl acetate	Apple, banana, pear [a]	X					X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Amyl acrylate			X	X																	
Acetoin acetate	Fruit [a]	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Pentyl acetate	Flavoring agents [a]							X													
Prenyl acetate	Putty [a]							X									X				
3-ethoxypropyl acetate								X	X	X		X	X								
Ethyl hexanoate	Apple peel, brandy, fruit gum, overripe fruit, pineapple [a]	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Hexyl acetate	Apple, banana, grass, herb, pear [a]	X		X																	
2-heptyl acetate	Flavoring agents [a]	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
2,3-butanediol, diacetate		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Methoxyacetic acid, 3-methylbutyl ester									X												
2-butoxyethyl acetate								X				X					X				
Trimethylene acetate		X		X			X	X	X	X	X			X	X	X					
Linalyl formate	Citrus, coriander [a]	X					X					X	X	X		X	X				
Benzyl acetate	Fruit [a]			X	X					X											
Diethyl succinate	Cotton, fabric, floral, fruit, wine [a]	X	X	X	X	X												X	X	X	X

Ethyl benzoate	Camomile, celery, fat, flower, fruit [a]	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X									X	
Ethyl octanoate	Apricot, brandy, fat, floral, pineapple [a]	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Ethylphenyl acetate	Floral, fruit, honey, rose [a]	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
2-phenylethyl acetate	Flower, honey, rose [a]	X						X				X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Ethyl decanoate	Brandy, grape, pear [a]	X																			
1-methylbutyl benzoate		X																			
<i>Acids</i>																					
Acetic acid	Acid, fruit, pungent, sour, vinegar [a]			X	X	X	X		X			X	X	X	X				X	X	X
Isobutyric acid	Burnt, butter, cheese, sweat, rancid [a]						X	X			X										
Isovaleric acid	Cheese, pungent, sweat, rancid [a]	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
2-methylbutanoic acid	Butter, cheese, fermented, sour [a]	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X			X	X	
4-hydroxybutanoic acid											X									X	
<i>Pyrazines</i>																					
Methylpyrazine	Cocoa, green, hazelnut, popcorn, roasted [a]																				X
2,5-dimethylpyrazine	Cocoa, roast beef, roasted nut [a]						X			X	X			X	X				X	X	
2-ethylpyrazine	Burnt, green, iron scorch, must, peanut butter, roasted, rum, wood [a]										X										
2,3-dimethylpyrazine	Caramel, cocoa, hazelnut, peanut butter, roasted [a]					X	X	X	X		X		X		X	X					X
2-ethyl-6-methylpyrazine	Cocoa, roasted, green [d]									X	X			X	X						X
2,3,5-trimethylpyrazine	Cocoa, earth, must, potato, roast [a]	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
3-ethyl-2,5-dimethylpyrazine	Earthy, roasted [d]				X	X				X	X			X	X					X	X
Ethyltrimethylpyrazine	Candy, sweet [c]		X	X	X	X	X	X	X	X				X	X					X	X

Terpenoids y terpenes

												X	X				
Myrcene	Balsamic, fruit, geranium, herb, must [a]	X			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
3-carene	Lemon [a]				X	X	X	X			X			X			
Trans-linalool oxide	Floral [e]						X	X		X		X		X			X
Linalool	Coriander, floral, lavender, lemon, rose [a]				X	X	X	X			X			X	X	X	X
Alloocimene	Flavoring agents [a]				X	X		X	X					X			X
Alpha-pyronene							X										

Pyrrols

2-Acetylpyrrole	Bread, Cocoa, Hazelnut, Licorice, Walnut [a]		X	X	X			X	X		X	X	X			X	X
-----------------	----------------------------------------------	--	---	---	---	--	--	---	---	--	---	---	---	--	--	---	---

Furans, furanones, pyrans, pyrones

2-Ethyl-5-methylfuran	Flavoring Agents [a]	X	X						X					X			
2-Acetylfuran	Balsamic, Cocoa, Coffee [a]							X					X				X
Butyrolactone	Caramel, Cheese, Roasted Nut [a]		X				X										

Sulfure compounds

Dimethyl sulfide	Cabbage, Organic, Sulfur, Wet Earth [a]													X			
Dimethyl sulfone					X	X	X	X									X
Disulfide, dimethyl	Cabbage, Garlic, Onion [a]													X			

Hydrocarbons

Styrene	Flavoring Agents [a]	X	X	X													
---------	----------------------	---	---	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Others

1,3-Dioxolane, 2,4,5-trimethyl-		X	X	X		X	X	X	X	X	X		X				
Dimethoxymethane	Flavoring Agents [a]													X	X		
Heptyl tiglate, 4-		X	X	X	X												
1H-1,2,4-Triazol-5-amine, 1-methyl-					X			X	X				X				X
Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 3,6,6-trimethyl-						X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Ethyl 2-(5-methyl-5-vinyltetrahydrofuran-2-yl)propan-2-yl carbonate		X	X				X	X					X				

[a] (FEMA, 2018); [b] (Tran et al., 2015); [c] (Aprotosoie et al., 2016); [d] (Hinne et al., 2019); [e] (Ascrizzi et al., 2017)

La Tabla 2 muestra los compuestos volátiles identificados por HS-SPME-GCMS en el cacao Criollo; considerando los frijoles tostados y no tostados, se identificaron 95 compuestos volátiles, que se agruparon por su clase química.

Se identificaron 40 compuestos en los frijoles sin tostar. Se encontraron acetato de 2-feniletilo (flor, miel, rosa) y acetato de etilfenil (floral, fruta, miel, rosa) en los frijoles de todos los distritos, con la diferencia de que el acetato de 2-feniletilo se degradó completamente en frijoles Nieva y Cajaruro. Se identificaron 2-metilbutirato de etilo (manzana, éster, manzana verde, kiwi, fresa) en Copallín y La Peca; acetato de hexilo (manzana, plátano, hierba, hierba, pera) en Nieva, succinato de dietilo (algodón, tela, flores, fruta, vino) en Nieva y La Peca, decanoato de etilo (brandy, uva, pera) en Nieva.

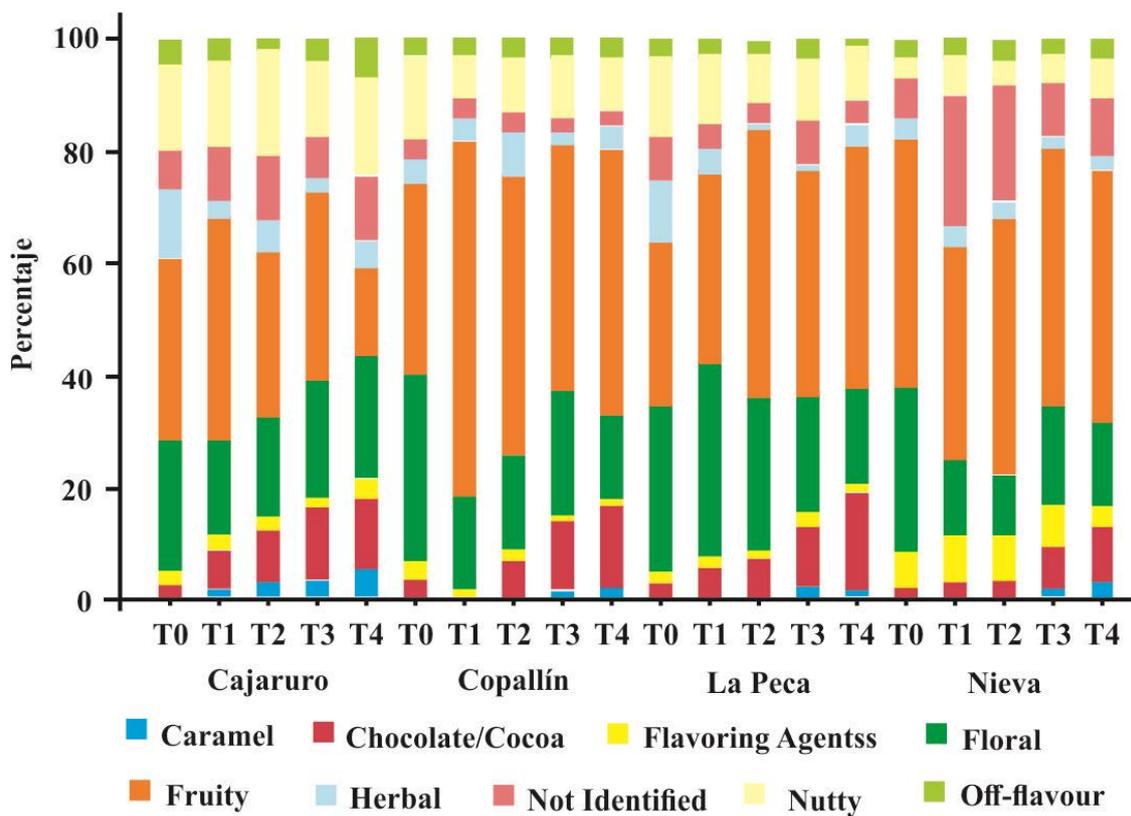


Figura 1. Percepción sensorial de los granos de cacao criollo durante el tostado

En la Figura 1 se muestra la percepción sensorial del cacao de los distritos de Nieva, Cajaruro, Copallín y La Peca, la percepción principal de los granos de cacao de todos los distritos es la fruta, pero esta percepción disminuye a medida que aumenta la intensidad del tostado, en el cacao Cajaruro.

Además, en los frijoles de todos los distritos es floral, y al igual que la percepción de la fruta, disminuye con el grado de tostado. Posteriormente, la percepción de los frutos secos también está presente en los frijoles de todos los distritos.

En la Figura 2 se muestra las clases químicas de los compuestos volátiles encontrados en los granos de cacao Criollo; la cantidad de compuestos volátiles encontrados es una función de la intensidad de tostado, formando una mayor cantidad al tostar a una intensidad más alta, como se demostró en el tratamiento con Cajaruro T4 (Figura 2a) y un alto porcentaje de acidez que se encuentra en los granos de cacao se debe al ácido acético, que se encuentra en una mayor proporción que los otros ácidos (Figura 2b). La mayor cantidad de compuestos volátiles que se encuentran en los granos corresponde a los ésteres, seguidos de ácidos, alcoholes, aldehídos y cetonas.

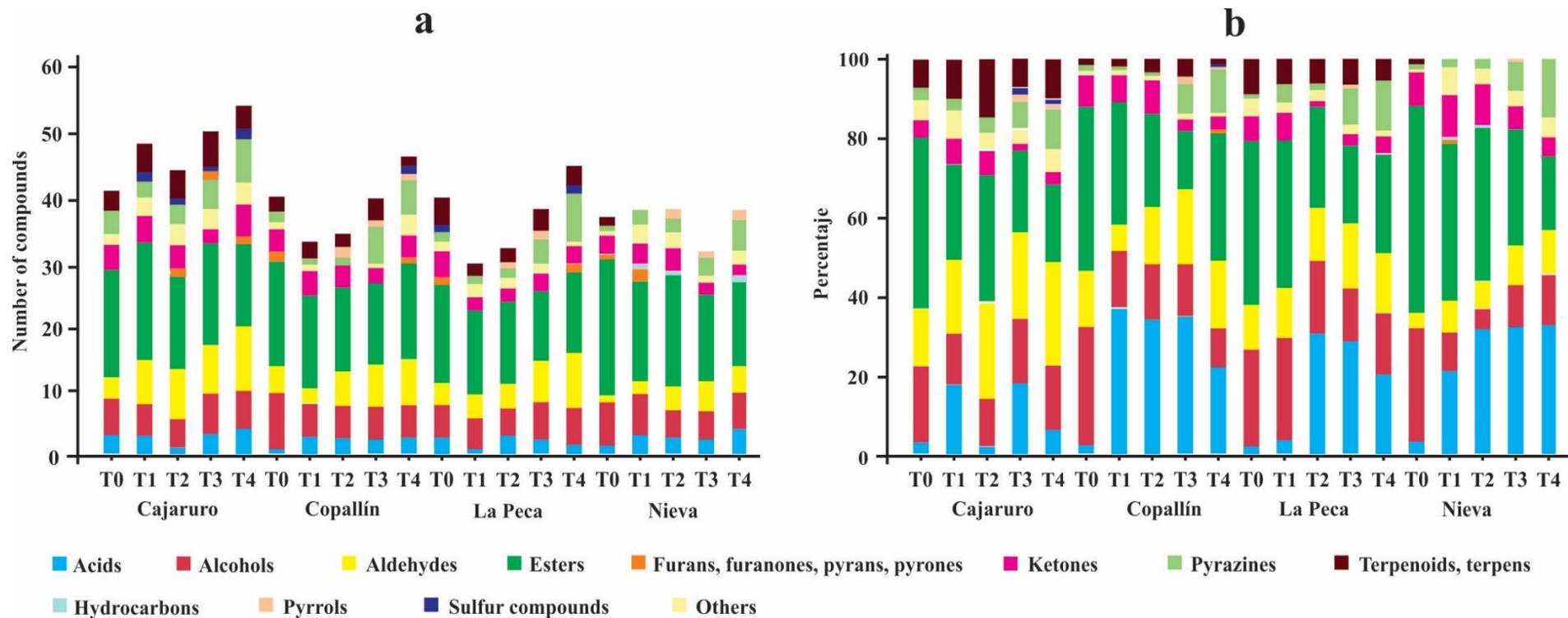


Figura 2. Componentes volátiles identificados por HS-SPME GC-MS durante el proceso de tostado de granos de cacao criollo.

Número de compuestos identificados (a) y Concentración de la familia química (b).

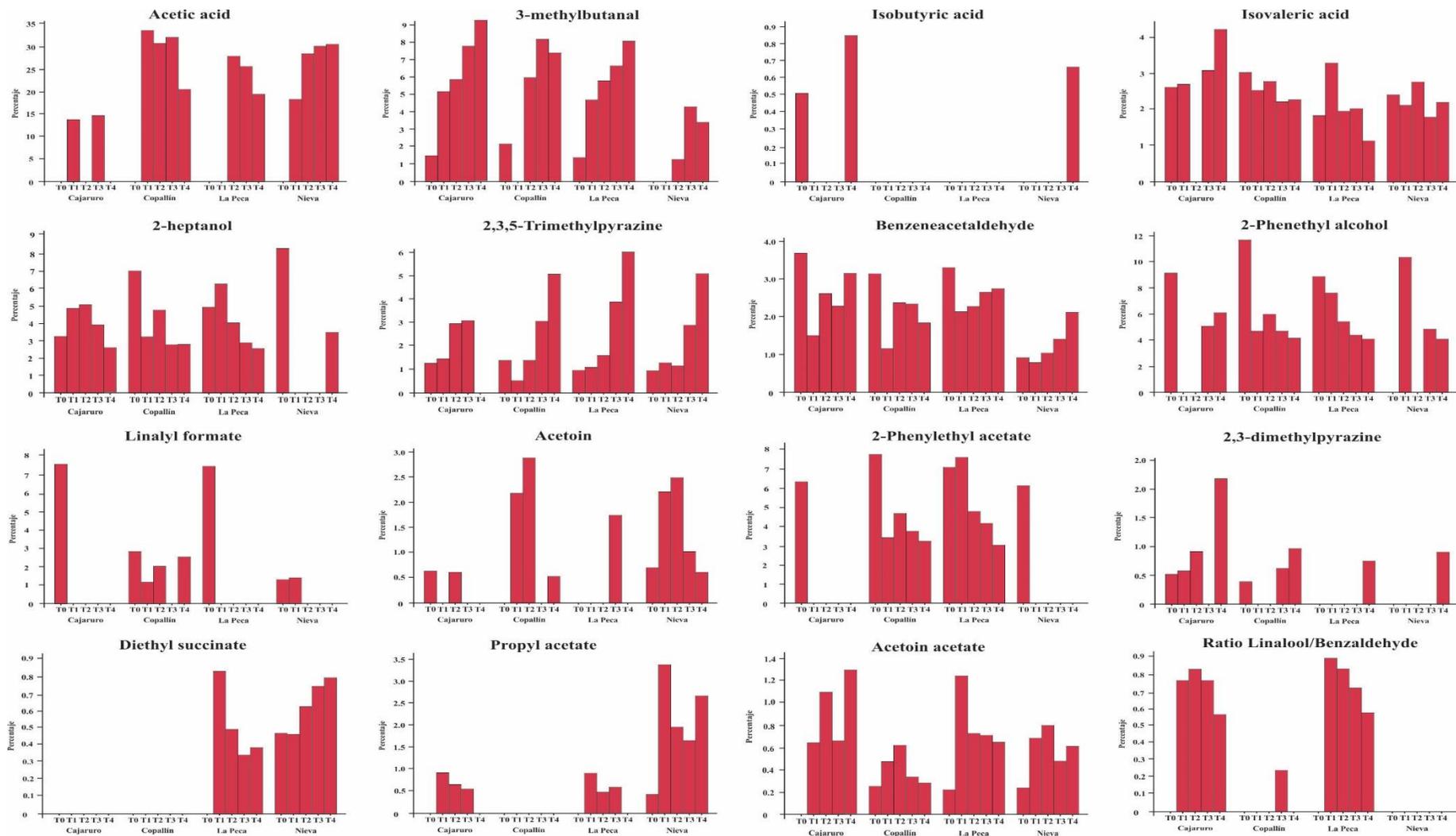


Figura 3. Marcadores claves identificados por HS-SPME GC – MS durante el proceso de tostado de los granos de cacao Criollo.

En la figura 3, se observa que los granos de cacao de Copallín y La Peca mostraron concentraciones de 2,3,5-trimetilpirazina que excedían el 5% en las condiciones de tostado más intensas, las concentraciones más altas de acetato de 2-fenetilo (flor, miel, rosa) tuvieron los frijoles sin tostar de Copallín y La Peca, alcanzando el 7%. Nieva fue el distrito con la mayor concentración de acetato de propilo, mientras que Cajaruro tuvo la mayor concentración de acetato de acetoína. El succinato de dietilo solo se encontró en los granos de cacao Nieva y La Peca.

La Figura 4ab muestra que la variabilidad total de las muestras se demostró en dos PC que explican el 75% de la varianza. Se muestra que cuando los frijoles no se tostan, existe una clara separación entre los distritos de Copallín y Nieva, ya que se encuentran en diferentes cuadrantes. También podemos notar que La Peca y Cajaruro forman un grupo que los distingue de los otros distritos, principalmente debido a su contenido en pirazinas y terpenos. En la Figura 4cd podemos notar la presencia de dos PC que explican el 73% de la varianza, por lo que podemos afirmar que T1 (asado a 110 ° C durante 20 min), hace que Cajaruro y Copallín formen un grupo caracterizado principalmente por la presencia de aldehídos, ésteres y linalool. Este grupo difiere considerablemente de Nieva, cuyas diferencias se caracterizan por pirrol y ésteres (entre ellos acetato de acetoína); que a su vez difiere de La Peca.

De manera similar, las Figuras 5, 6 y 7 muestran los análisis de PCA para los tratamientos T2, T3 y T4; en el caso de T2 (asado a 110 ° C durante 35 min), los componentes explican el 88,6% de la varianza; Copallín y La Peca forman un grupo caracterizado por bencenoacetaldehído y 2-heptanol, Nieva y Cajaruro forman dos grupos opuestos entre sí y también opuestos al grupo de Copallín y La Peca.

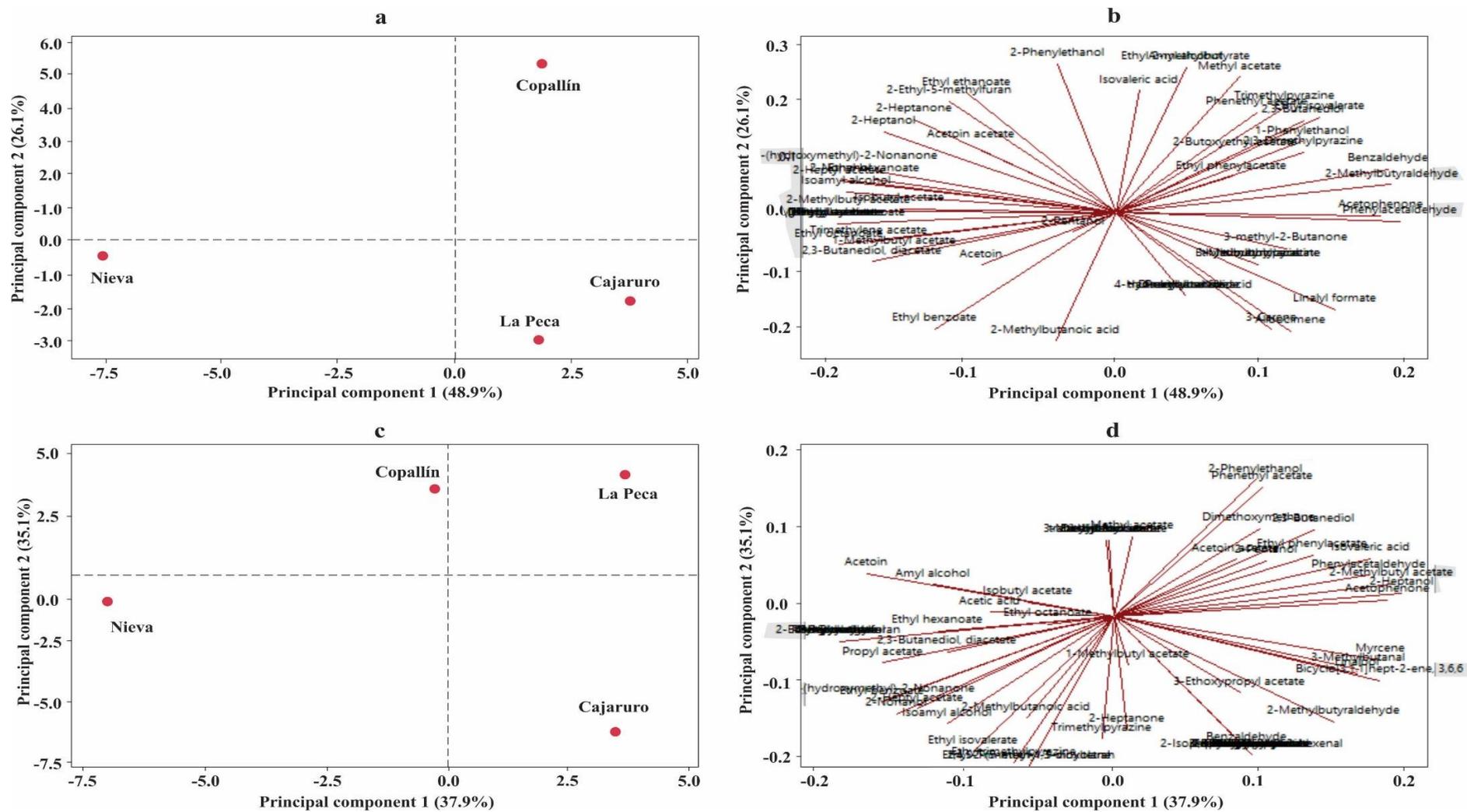


Figura 4. Análisis de componentes principales de granos de cacao Criollo sin tostar (a, b) y tostado para T1 (c, d)

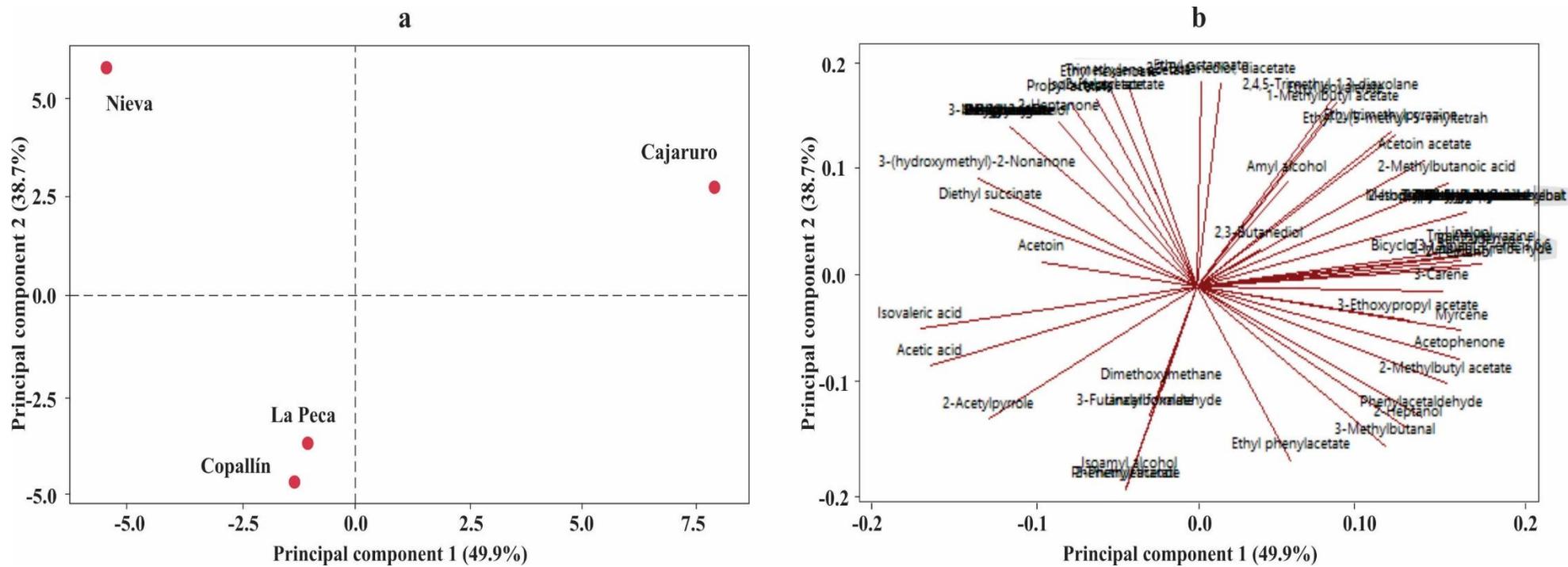


Figura 5. Análisis de componentes principales de granos de cacao Criollo para T2

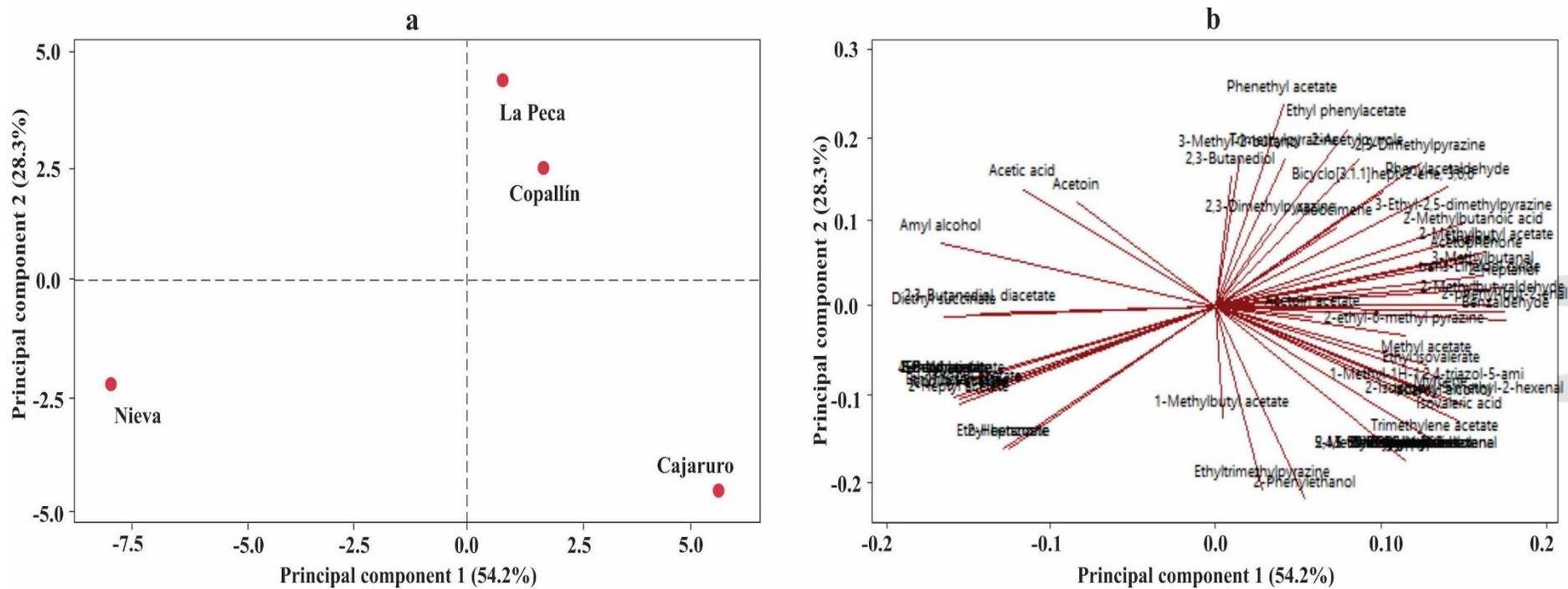


Figura 6. Análisis de componentes principales de granos de cacao Criollo para T3

3.2. Determinar el grado de asociación existente entre tiempo y temperatura de tostado para la generación de los principales compuestos volátiles responsables del aroma de Cacao Criollo

Tabla 3. Parámetros de optimización del proceso de tostado para el aroma clave y los marcadores tecnológicos que se encuentran en granos de cacao criollo

Distrito	Compuesto	Parámetros		Valor óptimo (%)	Intervalo de predicción
		Tiempo (min)	Temperatura (°C)		
Cajaruro	Isovaleric acid	35	110	0.00	0.00-2.02
	Acetic acid			0.00	0.00-14.44
	2,3,5-Trimethylpyrazine			2.92	2.22-3.62
	2,3-Dimethylpyrazine			0.89	0.35-1.43
Copallín	2-heptanol	35	122.4	3.91	2.87-4.94
	Benzeneacetaldehyde			2.15	1.40-2.90
	3-methylbutanal			6.54	4.26-8.81
	2,3,5-Trimethylpyrazine			2.93	2.41-3.45
La Peca	2-heptanol	20	122.6	4.86	2.58-7.13
	2-Phenylethyl acetate			6.10	3.77-8.44
	2,3,5-Trimethylpyrazine			2.28	1.99-2.58

En la tabla 3, se observa que los parámetros necesarios para maximizar el contenido de 2,3,5-trimetilpirazina hasta el 2,93% en Copallín fueron 122,4 ° C durante 35 minutos, mientras que en La Peca fueron 122,6 ° C durante 20 minutos para maximizar hasta el 2,28% (Tabla 3)

IV. DISCUSIÓN

El cacao criollo es de alto valor y es un cacao fino que se utiliza para producir chocolates de alta calidad. Los aromas finos incluyen notas frutales (frescas y maduras), florales, herbales, madera, nueces y notas de caramelo (Castro-Alayo et al., 2019). La Figura 1 muestra la percepción sensorial del cacao APROCAM Criollo de los distritos de Nieva, Cajaruro, Copallín y La Peca según la intensidad del proceso de tostado. La percepción principal de los granos de cacao de todos los distritos es la fruta, pero esta percepción disminuye a medida que aumenta la intensidad del tostado, en el cacao Cajaruro; mientras que ocurre lo contrario con el cacao de otros distritos. Rottiers et al. (2019a) y Tuentler et al. (2020) que estudiaron la composición aromática volátil de los granos de cacao Trinitario, Nacional y Forastero de sabor fino, atribuyen la fruta característica a la presencia de 2-heptanol y 2-nonanona. Otra percepción que muestran los frijoles de todos los distritos es floral, y al igual que la percepción de la fruta, disminuye con el grado de tostado. Posteriormente, la percepción de los frutos secos también está presente en los frijoles de todos los distritos. Sin embargo, a diferencia de los anteriores, esta percepción de las nueces disminuye con la intensidad del tostado. Finalmente, los granos de cacao también tienen una percepción herbal, pero en menor medida.

Durante la fermentación, se forman precursores de aroma, como aminoácidos libres, péptidos de cadena corta y azúcares reductores, a partir de los cuales se sugiere que se genera el aroma típico del cacao durante el proceso de tostado posterior (Frauendorfer & Schieberle, 2008). El objetivo principal del tostado es doble: la eliminación de compuestos no deseados con bajo punto de ebullición, como el ácido acético, y la formación del sabor típico de los granos tostados (Marseglia et al., 2020). Si bien los mismos compuestos están presentes en los granos de cacao tostados y no tostados, respectivamente, estos difieren claramente en su intensidad (Frauendorfer & Schieberle, 2008). La Figura 2 muestra las clases químicas de los compuestos volátiles encontrados en los granos de cacao Criollo APROCAM. La cantidad de compuestos volátiles encontrados es una función de la intensidad de tostado, formando una mayor cantidad al tostar a una intensidad más alta, como se demostró en el tratamiento con Cajaruro T4 (Figura 2a). El alto porcentaje de acidez que se encuentra en los granos de cacao se debe al ácido acético, que se encuentra en una mayor proporción que los otros ácidos (Figura 2b). La mayor cantidad de compuestos volátiles que se encuentran en los frijoles tostados

y no tostados corresponde a los ésteres, seguidos de ácidos, alcoholes, aldehídos y cetonas. Cabe señalar que la proporción de ésteres disminuye a medida que aumenta la intensidad del tostado. Además, hay una considerable concentración de terpenos y terpenoides en frijoles tostados y sin tostar de La Peca y Cajaruro. Por lo tanto, estos compuestos son característicos de la variedad de cacao, señalando que el tostado, dependiendo del tiempo y la temperatura, reduce sus cantidades y genera otros compuestos como pirrol, pirazinas y aldehídos Strecker, que coinciden con lo mencionado por Marseglia et al. (2020).

Las reacciones de Maillard son de suma importancia durante el tostado e inician reacciones entre la reducción de azúcares y aminoácidos. Los productos de reacción típicos de Maillard incluyen dicarbonilos (por ejemplo, butanodiona), compuestos heterocíclicos (por ejemplo, pirazinas, pirrol, piridinas, furanos y tiazoles), aldehídos formados por la degradación de Strecker (por ejemplo, fenilacetaldehído), cetonas, ésteres, alcoholes y compuestos fenólicos. Además, el tostado también afecta la liberación de ácidos volátiles (como el ácido acético) (Van Durme et al., 2016). Las huellas digitales de MS en los espacios de cabeza de cacao son una técnica de clasificación muy potente y rápida (Tran et al., 2015). La Tabla 2 muestra los compuestos volátiles identificados por HS-SPME-GCMS en el cacao Criollo de APROCAM y su descripción de olor obtenida de FEMA (2018). Considerando los frijoles tostados y no tostados, se identificaron 95 compuestos volátiles, que se agruparon por su clase química.

Se identificaron 40 compuestos en los frijoles sin tostar. Aldehídos, 2-metilpropanal (quemado, caramelo, cacao, verde, malta), 2-isopropil-5-metil-2-hexenal (floral), 2-fenil-2-butenal (cacao, asado, ron), 5-metilo Se identificaron -2-fenil-2-hexenal (cacao) en granos tostados, por lo que su presencia se debe a este proceso. Se desea una alta concentración de aldehídos y cetonas en los granos de cacao (Marseglia et al., 2020); por ello, se observa que 2-butanona (fragante, fruta, agradable), acetoína (mantequilla, crema, pimiento verde), 2-heptanona (tipo plátano, afrutado) y acetofenona (almendras, flores, carne, mosto) se produjeron durante el tostado. La presencia de alcoholes aumentan la calidad del grano de cacao (Rodríguez-Campos et al., 2011), alcoholes como 2-pentanol (fermentado, plátano maduro), alcohol isoamílico (quemado, cacao, floral, malta), 2,3 butanodiol (dulce, florido), 2-heptanol (cítricos, tierra, fritos, champiñones, aceite) y alcohol 2-fenetílico (fruta, miel, lila, rosa, vino) se identificaron en los frijoles de todos

los distritos, su presencia en frijoles sin tostar significa que se produjeron en fermentación, la mayoría de ellos producidos por levaduras (Marseglia et al., 2020). Se identificaron otros alcoholes, como fenilmetanol (cerezas hervidas, musgo, pan tostado, rosa) y 1-feniletanol (floral, miel, rosa), en los granos de cacao de Nieva, Cajaruro y La Peca.

Es beneficioso para la calidad del cacao aromático tener 2-feniletil acetato y etilfenil acetato en altas concentraciones, debido a las notas de sabor asociadas con ellos (Rodríguez-Campos et al., 2012). Se encontraron acetato de 2-feniletilo (flor, miel, rosa) y acetato de etilfenil (floral, fruta, miel, rosa) en los frijoles de todos los distritos, con la diferencia de que el acetato de 2-feniletilo se degradó completamente en frijoles Nieva y Cajaruro. Se identificaron 2-metilbutirato de etilo (manzana, éster, manzana verde, kiwi, fresa) en Copallín y La Peca; acetato de hexilo (manzana, plátano, hierba, hierba, pera) en Nieva, succinato de dietilo (algodón, tela, flores, fruta, vino) en Nieva y La Peca, decanoato de etilo (brandy, uva, pera) en Nieva (Tabla 2). La producción de estos ésteres puede ser el resultado del metabolismo de la levadura durante el proceso de fermentación, que produce aromas clave de cacao como notas de sabor a flores y miel (Aculey et al., 2010; Frauendorfer & Schieberle, 2008; y Marseglia et al., 2020).

Las pirazinas se consideran los componentes volátiles más importantes en los granos de cacao. Se originan en parte por procesos microbiológicos durante la fermentación, pero especialmente por la degradación de Strecker que acompaña a la reacción de Maillard durante el tostado. Las pirazinas son sustancias con bajo peso molecular y alta volatilidad y constituyen la parte fundamental del aroma del cacao junto con ésteres, alcoholes, aldehídos e hidrocarburos (Marseglia et al., 2020). La 2,3-dimetilpirazina (caramelo, cacao, avellana, mantequilla de maní, tostada) y la 2,3,5-trimetilpirazina (cacao, tierra, mosto, papa, asado) fueron las únicas pirazinas identificadas en los frijoles sin tostar (Tabla 2), por lo tanto, fueron producidos durante la fermentación y su concentración aumentó durante el tostado. Los terpenos están relacionados con las propiedades aromáticas y antioxidantes de algunas plantas que los contienen (Ahmed et al., 2019) informan el alto poder antioxidante del aceite esencial de toronja y su alto contenido de mirceno; El Atki et al. (2020) también informan sobre el alto potencial antioxidante del *Teucrium polium* L. marroquí y el compuesto 3-careno como uno de sus componentes principales. Se identificaron mirceno (balsámico, fruta, geranio, hierba, mosto), 3-careno

(limón), óxido de trans-linalol (floral) y linalol (cilantro, floral, lavanda, limón, rosa) en los granos tostados y sin tostar de todos distritos excepto Nieva, que se encontró solo en frijoles sin tostar y luego desapareció durante todos los tratamientos (Tabla 2), estos terpenos parecen ser más débiles en los frijoles Nieva. La presencia de estos terpenos podría estar relacionada con las propiedades antioxidantes del cacao estudiado. Estos compuestos también se identificaron en el cacao Criollo de otras ubicaciones geográficas estudiadas por Qin et al. (2016).

De acuerdo con Utrilla-Vázquez et al. (2020), marcadores clave de aroma y marcadores tecnológicos son los que determinan las propiedades aromáticas y la calidad de los granos de cacao. Los 16 marcadores clave de aroma y marcadores tecnológicos encontrados por Utrilla-Vázquez et al. (2020) se encontraron en los granos de cacao APROCAM Criollo (Figura 3). El ácido acético (ácido, fruta, picante, agrio, vinagre) se encontró en valores superiores al 30% en los frijoles tostados (T2) de Copallín, seguido de Nieva con valores superiores al 25%, mientras que el porcentaje más bajo de ácido acético fue obtenido en los frijoles tostados (T4) de Cajaruro; lo que indica que una mayor intensidad de tostado permite la liberación de ácido acético. Esto está de acuerdo con Tuentler et al. (2020) que analizó el licor de cacao nacional de Ecuador y Forastero de África occidental, encontrando el ácido acético como el compuesto dominante en ambas muestras. Al aldehído Strecker 3-metilbutanal se le ha visto como un compuesto propuesto con frecuencia aromático e importante en el cacao tostado (Frauendorfer & Schieberle, 2008), la mayor concentración de 3-metilbutanal se encontró en los granos de cacao Cajaruro, seguido de Copallín, La Peca y Nieva. En estos distritos, la concentración de 3-metilbutanal aumentó de acuerdo con la intensidad del proceso de tostado (Figura 3), coincidiendo con Frauendorfer & Schieberle (2008) que sugieren que estos odorantes deberían contribuir más a los cambios en el aroma general después de asado. Teniendo en cuenta que el modelo estadístico de 3-metilbutanal para los distritos de Cajaruro, Nieva y La Peca no fue significativo, solo fue posible optimizar el proceso de tostado de los granos de Copallín, en el que fue necesario tostar a 122.4 ° C durante 35 minutos para maximizar la concentración de 3-metilbutanal hasta 6.54% (Tabla 3). Parámetros de tostado más intensos causarán la reducción del contenido de aldehídos de Strecker, ya que, como se explica en Afoakwa (2010), la degradación de estos aldehídos puede servir como precursores de otros tipos de pirazinas debido a reacciones de heterociclación, siendo verificado por Hinneh et al. (2019).

El ácido isovalérico (queso, picante, sudor, rancio) puede estar formado por bacterias putrefactivas aeróbicas de leucina y valina, respectivamente, una gran cantidad de estos ácidos, principalmente relacionada con la sobre fermentación (Rottiers et al., 2019a). Se encontraron concentraciones de este compuesto superiores al 2% en el cacao de todos los distritos, sin embargo, esta concentración se redujo con el tostado hasta alcanzar valores inferiores al 1% (Figura 3). Se supuso que algunos volátiles finos se derivan de la pulpa (por ejemplo, linalool, β -mirceno, acetato de 2-heptilo) o intrínsecos al frijol (por ejemplo, 2-heptanol, 2-heptanona, 2-pentanol) (Rottiers et al., 2019a). Se encontró 2-heptanol (cítricos, tierra, frito, champiñones, aceite) en concentraciones considerables (7%) en frijoles Nieva. Además, debido a que Copallín y La Peca presentaron una interacción significativa de tiempo y temperatura de tostado, la optimización del proceso nos permitió encontrar los parámetros de tostado de 122.4 ° C durante 35 minutos para obtener una concentración maximizada de 3.91% de 2-heptanol en Copallín y 122.6 ° C durante 20 minutos en La Peca para obtener una concentración maximizada de 4.86% (Tabla 3).

Los granos de cacao de Copallín y La Peca mostraron concentraciones de 2,3,5-trimetilpirazina que excedían el 5% en las condiciones de tostado más intensas, por lo tanto, se demuestra la producción de 2,3,5-trimetilpirazina por el proceso de tostado, pero también debe tenerse en cuenta que en la fermentación se produjeron cantidades de 2,3,5-trimetilpirazina inferiores al 1% (Figura 3), de acuerdo con lo establecido por Hinneh et al. (2019), y Schwan & Wheals (2004). Del mismo modo, los parámetros necesarios para maximizar el contenido de 2,3,5-trimetilpirazina hasta el 2,93% en Copallín fueron 122,4 ° C durante 35 minutos, mientras que en La Peca fueron 122,6 ° C durante 20 minutos para maximizar hasta el 2,28% (Tabla 3) Los aldehídos Strecker se forman durante la fermentación y el tostado (Cordero et al., 2019), el bencenoacetaldehído (bayas, geranio, miel, nueces, picante), se produjeron en pequeñas concentraciones en los frijoles sin tostar como consecuencia de la fermentación, estas concentraciones aumentaron a medida que se tostaban. intensificado alcanzando valores significativos en los frijoles de Copallín, por lo que los parámetros de tostado que maximizaron la concentración de bencenoacetaldehído (2.15%) fueron 122,4 ° C y 35 min.

La alta producción de alcoholes podría explicarse por la fermentación de azúcares de pulpa mucilaginosa de cacao (Koné et al., 2016). Schwan & Wheals (2004) informaron

que el 3-metil-1butanol, el 2,3-butanodiol y el alcohol 2-fenetílico son deseables para productos de cacao de alta calidad. La mayor concentración de alcohol 2-fenetílico (fruta, miel, lila, rosa, vino) se encontró en Copallín, La Peca y Nieva, con concentraciones superiores al 10%. Las concentraciones más altas de acetato de 2-fenetilo (flor, miel, rosa) tuvieron los frijoles sin tostar de Copallín y La Peca, alcanzando el 7% (Figura 3). La acetoína podría producirse por fermentación alcohólica a partir de piruvato y butanodiol y parece ser un precursor de la tetrametilpirazina (Rodríguez-Campos et al., 2011), entonces, este compuesto es deseable para el desarrollo del sabor en el proceso de fermentación (Utrilla-Vázquez et al., 2020).

Se encontró acetoína (mantequilla, crema, pimienta verde) en los frijoles de todos los distritos, siendo Copallín el que tenía la concentración más alta, también notamos que el porcentaje de acetoína aumentó en el tratamiento T1 con respecto a los frijoles sin tostar, pero luego, su contenido disminuyó con la intensidad del tostado (Figura 3). Debido a que no se encontró en otras referencias, consideramos el acetato de propilo (apio, floral, pera, fruta roja), acetato de acetoína (fruta) y succinato de dietilo (algodón, tela, floral, fruta, vino) como los marcadores clave de aroma para APROCAM Cacao criollo, acetato de acetoína se encontró en todos los distritos, en diferentes concentraciones. Nieva fue el distrito con la mayor concentración de acetato de propilo, mientras que Cajaruro tuvo la mayor concentración de acetato de acetoína. El succinato de dietilo solo se encontró en los granos de cacao Nieva y La Peca (Figura 3).

Se identifican el linalol (cilantro, floral, lavanda, limón, rosa) y benzaldehído (dulce, almendra amarga, cereza) (Tabla 2). Linalool obviamente demuestra ser un compuesto clave importante, que clasifica los orígenes del cacao. Como el linalol es un producto de la biosíntesis, su generación en principio depende de las variedades de plantas, el cultivo y las condiciones de fermentación. Durante el proceso de tostado, el contenido de linalool disminuye levemente debido a la volatilidad, pero la diferencia relativa entre el cacao básico y el grado de sabor permanece (Ziegleder, 1990). Este componente se identificó principalmente en granos de cacao tostados de Cajaruro y La Peca y su concentración disminuyó ya que hubo un proceso de tostado más intenso (Figura 3). Ziegleder (1990) establece la relación linalool/benzaldehído como un indicador del control de calidad industrial del cacao sin tostar, y una relación de linalool/benzaldehído superior a 0,3 indica cacao típico de grado de sabor y puede usarse como índice de sabor. Esta

proporción solo se puede observar en los granos de cacao de los distritos de Cajaruro y La Peca, porque el linalool se produjo solo durante el tostado. Los valores de estas proporciones estuvieron entre 0,56 y 0,82 para Cajaruro y entre 0,57 y 0,89 para La Peca.

Como se informó para los granos de cacao sin tostar, la huella digital volátil mostró un potencial interesante para la autenticación del origen de los granos de cacao sin tostar y tostar. De hecho, el aroma generado durante la fermentación juega un papel clave en el desarrollo de huellas digitales volátiles, manteniendo un fuerte impacto en los granos de cacao tostados Marseglia et al. (2020). Por lo tanto, los tratamientos de tostado se sometieron a un Análisis de Componentes Principales (PCA) para encontrar grupos de distritos formados de acuerdo con la huella digital volátil de los granos de cacao de cada uno. El PCA de los frijoles sin tostar muestra una clara separación entre distritos, la Figura 4ab muestra que la variabilidad total de las muestras se demostró en dos PC que explican el 75% de la varianza. Se muestra que cuando los frijoles no se tostan, existe una clara separación entre los distritos de Copallín y Nieva, ya que se encuentran en diferentes cuadrantes. Esta separación es causada por la mayor cantidad de ésteres que tiene Copallín, que son precisamente los que les dan a los granos de cacao el aroma afrutado. También podemos notar que La Peca y Cajaruro forman un grupo que los distingue de los otros distritos, principalmente debido a su contenido en pirazinas y terpenos.

A medida que se lleva a cabo el proceso de tostado, los distritos comienzan a formar nuevos grupos; por ejemplo: en la Figura 4cd podemos notar la presencia de dos PC que explican el 73% de la varianza, por lo que podemos afirmar que T1 (asado a 110 ° C durante 20 min), hace que Cajaruro y Copallín formen un grupo caracterizado principalmente por la presencia de aldehídos, ésteres y linalool. Este grupo difiere considerablemente de Nieva, cuyas diferencias se caracterizan por pirrol y ésteres (entre ellos acetato de acetoína); que a su vez difiere de La Peca. De manera similar, las Figuras 5, 6 y 7 muestran los análisis de PCA para los tratamientos T2, T3 y T4; en el caso de T2 (asado a 110 ° C durante 35 min), los componentes explican el 88,6% de la varianza; Copallín y La Peca forman un grupo caracterizado por la presencia de bencenoacetaldehído y 2-heptanol, Nieva y Cajaruro forman dos grupos opuestos entre sí y también opuestos al grupo de Copallín y La Peca. En los tratamientos restantes (T3 y T4), la formación de grupos es la misma que en T2, con diferencia en las intensidades de los compuestos volátiles.

V. CONCLUSIONES

El cacao APROCAM-Amazonas Criollo tiene una percepción sensorial principalmente frutal, floral y de nuez. Fue posible encontrar nuevos marcadores clave de aroma para el cacao criollo amazónico, que no se han identificado en otros cacao criollos o trinitarios cultivados en otros países.

La cantidad más abundante de compuestos volátiles relacionados con el aroma del cacao criollo se encontró en los granos tostados, ya que el proceso de tostado hizo que la concentración y el número de estos compuestos disminuyeran y permitieron la generación de otros, como las pirazinas.

La huella digital de los compuestos volátiles en el cacao Criollo cambió de acuerdo con los parámetros de tostado, encontrando que estos parámetros permiten la formación de diferentes grupos entre los distritos donde se cultiva; por lo tanto, aunque el cacao pertenece a la misma región de producción, existe una variabilidad en su huella digital aromática que es específica de cada ubicación geográfica. Por esta razón, para optimizar el proceso de tostado, se debe tener en cuenta el origen de cada grano de cacao, y se deben usar los parámetros apropiados para preservar los aromas del grano y hacer chocolates con perfiles aromáticos según el origen.

VI. RECOMENDACIONES

Se sugiere seguir haciendo estudios del cacao criollo en la región Amazonas en los diferentes lugares de cultivos para mejorar el beneficio pos cosecha y poder generar productos de calidad competitivos en el mercado.

Se recomienda realizar estudios de optimización del tiempo y temperatura en el proceso de tostado de cacao criollo con la finalidad de desarrollar un perfil de compuesto volátiles que generen un mejor aroma del grano.

El cacao criollo debe ser estudiado en la región desde su punto de vista alimentario y su aporte benéfico a la salud humana; asimismo, se debe estudiar factores que intervienen en la calidad final (altitud, etapa de procesamiento, condiciones de cultivo, etc.)

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aculey, P. C., Snitkjaer, P., Owusu, M., Bassompierre, M., Takrama, J., Nørgaard, L., Petersen, M. A., & Nielsen, D. S. (2010). Ghanaian cocoa bean fermentation characterized by spectroscopic and chromatographic methods and chemometrics. *Journal of Food Science*, 75(6), S300-307. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2010.01710.x>
- Afoakwa, E. O. (2010). *Chocolate science and technology*. Wiley-Blackwell.
- Afoakwa, E. O., Paterson, A., Fowler, M., & Ryan, A. (2008). Flavor Formation and Character in Cocoa and Chocolate: A Critical Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48(9), 840-857. <https://doi.org/10.1080/10408390701719272>
- Ahmed, S., Rattanpal, H. S., Gul, K., Dar, R. A., & Sharma, A. (2019). Chemical composition, antioxidant activity and GC-MS analysis of juice and peel oil of grapefruit varieties cultivated in India. *Journal of Integrative Agriculture*, 18(7), 1634-1642. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(19\)62602-X](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(19)62602-X)
- Álvarez, C., Pérez, E., Boulanger, R., Lares, M., Ssemat, As., Davrieux, F., & Cros, E. (2016). Identification of the Volatile Compounds in the roasting Venezuela Criollo cocoa beans by Gas Chromatography-Spectrometry Mass. *Journal of Nutritional Health & Food Engineering*, 5(4). <https://doi.org/10.15406/jnhfe.2016.05.00178>
- Aprotosoiaie, A. C., Luca, S. V., & Miron, A. (2016). Flavor Chemistry of Cocoa and Cocoa Products-An Overview: Flavor chemistry of cocoa *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15(1), 73-91. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12180>
- Ascrizzi, R., Flamini, G., Tessieri, C., & Pistelli, L. (2017). From the raw seed to chocolate: Volatile profile of Blanco de Criollo in different phases of the processing chain. *Microchemical Journal*, 133, 474-479. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.04.024>

- Braga, S. C. G. N., Oliveira, L. F., Hashimoto, J. C., Gama, M. R., Efraim, P., Poppi, R. J., & Augusto, F. (2018). Study of volatile profile in cocoa nibs, cocoa liquor and chocolate on production process using GC × GC-QMS. *Microchemical Journal*, *141*, 353-361. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.05.042>
- Brito, E. S. de, García, N. H. P., Gallão, M. I., Cortelazzo, A. L., Fevereiro, P. S., & Braga, M. R. (2001). Structural and chemical changes in cocoa (*Theobroma cacao* L) during fermentation, drying and roasting. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *81*(2), 281-288. [https://doi.org/10.1002/1097-0010\(20010115\)81:2<281::AID-JSFA808>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1097-0010(20010115)81:2<281::AID-JSFA808>3.0.CO;2-B)
- Caligiani, A., Palla, L., Acquotti, D., Marseglia, A., & Palla, G. (2014). Application of ¹H NMR for the characterisation of cocoa beans of different geographical origins and fermentation levels. *Food Chemistry*, *157*, 94-99. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.01.116>
- Castro-Alayo, E. M., Idrogo-Vásquez, G., Siche, R., & Cardenas-Toro, F. P. (2019). Formation of aromatic compounds precursors during fermentation of Criollo and Forastero cocoa. *Heliyon*, *5*(1), e01157. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01157>
- Cordero, C., Guglielmetti, A., Sgorbini, B., Bicchi, C., Allegrucci, E., Gobino, G., Baroux, L., & Merle, P. (2019). Odorants quantitation in high-quality cocoa by multiple headspace solid phase micro-extraction: Adoption of FID-predicted response factors to extend method capabilities and information potential. *Analytica Chimica Acta*, *1052*, 190-201. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.11.043>
- Counet, C., Callemien, D., Ouwerx, C., & Collin, S. (2002). Use of Gas Chromatography–Olfactometry To Identify Key Odorant Compounds in Dark Chocolate. Comparison of Samples before and after Conching. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *50*(8), 2385-2391. <https://doi.org/10.1021/jf0114177>

- Di Carro, M., Ardini, F., & Magi, E. (2015). Multivariate optimization of headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry for the determination of methylpyrazines in cocoa liquors. *Microchemical Journal*, *121*, 172-177. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.03.006>
- Djikeng, F. T., Teyomnou, W. T., Tenyang, N., Tiencheu, B., Morfor, A. T., Touko, B. A. H., Houketchang, S. N., Boungo, G. T., Karuna, M. S. L., Ngoufack, F. Z., & Womeni, H. M. (2018). Effect of traditional and oven roasting on the physicochemical properties of fermented cocoa beans. *Heliyon*, *4*(2), e00533. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00533>
- El Atki, Y., Aouam, I., El Kamari, F., Taroq, A., Lyoussi, B., Oumokhtar, B., & Abdellaoui, A. (2020). Phytochemistry, antioxidant and antibacterial activities of two Moroccan *Teucrium polium* L. subspecies: Preventive approach against nosocomial infections. *Arabian Journal of Chemistry*, *13*(2), 3866-3874. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.04.001>
- FEMA. (2018). *Flavor Ingredient Library*. <https://www.femaflavor.org/about>
- Fernández-Romero, E., Chavez-Quintana, S. G., Siche, R., Castro-Alayo, E. M., & Cardenas-Toro, F. P. (2020). The Kinetics of Total Phenolic Content and Monomeric Flavan-3-ols during the Roasting Process of Criollo Cocoa. *Antioxidants*, *9*(2), 146. <https://doi.org/10.3390/antiox9020146>
- Frauendorfer, F., & Schieberle, P. (2006). Identification of the Key Aroma Compounds in Cocoa Powder Based on Molecular Sensory Correlations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *54*(15), 5521-5529. <https://doi.org/10.1021/jf060728k>
- Frauendorfer, F., & Schieberle, P. (2008). Changes in Key Aroma Compounds of Criollo Cocoa Beans During Roasting. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *56*(21), 10244-10251. <https://doi.org/10.1021/jf802098f>

- García-Alamilla, P., Lagunes-Gálvez, L. M., Barajas-Fernández, J., & García-Alamilla, R. (2017, julio 2). *Physicochemical Changes of Cocoa Beans during Roasting Process* [Research Article]. *Journal of Food Quality*; Hindawi. <https://doi.org/10.1155/2017/2969324>
- Hinne, M., Van de Walle, D., Tzompa-Sosa, D. A., De Winne, A., Termote, S., Messens, K., Van Durme, J., Afoakwa, E. O., De Cooman, L., & Dewettinck, K. (2019). Tuning the aroma profiles of forastero cocoa liquors by varying pod storage and bean roasting temperature. *Food Research International*, *125*, 108550. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108550>
- ICCO. (2017). *Fine or Flavour Cocoa*. <https://www.icco.org/about-cocoa/fine-or-flavour-cocoa.html>
- Ioannone, F., Di Mattia, C. D., De Gregorio, M., Sergi, M., Serafini, M., & Sacchetti, G. (2015). Flavanols, proanthocyanidins and antioxidant activity changes during cocoa (*Theobroma cacao* L.) roasting as affected by temperature and time of processing. *Food Chemistry*, *174*, 256-262. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.11.019>
- Jinap, S., Rosli, W. I. W., Russly, A. R., & Nordin, L. M. (1998). Effect of roasting time and temperature on volatile component profiles during nib roasting of cocoa beans (*Theobroma cacao*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *77*(4), 441-448. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(199808\)77:4<441::AID-JSFA46>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(199808)77:4<441::AID-JSFA46>3.0.CO;2-#)
- Koné, M. K., Guéhi, S. T., Durand, N., Ban-Koffi, L., Berthiot, L., Tachon, A. F., Brou, K., Boulanger, R., & Montet, D. (2016). Contribution of predominant yeasts to the occurrence of aroma compounds during cocoa bean fermentation. *Food Research International*, *89*, 910-917. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.04.010>
- Kongor, J. E., Hinne, M., de Walle, D. V., Afoakwa, E. O., Boeckx, P., & Dewettinck, K. (2016). Factors influencing quality variation in cocoa (*Theobroma cacao*) bean flavour profile—A review. *Food Research International*, *82*, 44-52. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.01.012>

- Marseglia, A., Musci, M., Rinaldi, M., Palla, G., & Caligiani, A. (2020). Volatile fingerprint of unroasted and roasted cocoa beans (*Theobroma cacao* L.) from different geographical origins. *Food Research International*, *132*, 109101. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109101>
- Qin, X.-W., Lai, J.-X., Tan, L.-H., Hao, C.-Y., Li, F.-P., He, S.-Z., & Song, Y.-H. (2016). Characterization of volatile compounds in Criollo, Forastero, and Trinitario cocoa seeds (*Theobroma cacao* L.) in China. *International Journal of Food Properties*, *20*(10), 2261-2275. <https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1236270>
- Rodriguez-Campos, J., Escalona-Buendía, H. B., Contreras-Ramos, S. M., Orozco-Avila, I., Jaramillo-Flores, E., & Lugo-Cervantes, E. (2012). Effect of fermentation time and drying temperature on volatile compounds in cocoa. *Food Chemistry*, *132*(1), 277-288. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.078>
- Rodriguez-Campos, J., Escalona-Buendía, H. B., Orozco-Avila, I., Lugo-Cervantes, E., & Jaramillo-Flores, M. E. (2011). Dynamics of volatile and non-volatile compounds in cocoa (*Theobroma cacao* L.) during fermentation and drying processes using principal components analysis. *Food Research International*, *44*(1), 250-258. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.10.028>
- Rottiers, H., Tzompa Sosa, D. A., De Winne, A., Ruales, J., De Clippeleer, J., De Leersnyder, I., De Wever, J., Everaert, H., Messens, K., & Dewettinck, K. (2019a). Dynamics of volatile compounds and flavor precursors during spontaneous fermentation of fine flavor Trinitario cocoa beans. *European Food Research and Technology*, *245*(9), 1917-1937. <https://doi.org/10.1007/s00217-019-03307-y>
- Rottiers, H., Tzompa Sosa, D. A., Van de Vyver, L., Hinneh, M., Everaert, H., De Wever, J., Messens, K., & Dewettinck, K. (2019b). Discrimination of Cocoa Liquors Based on Their Odor Fingerprint: A Fast GC Electronic Nose Suitability Study. *Food Analytical Methods*, *12*(2), 475-488. <https://doi.org/10.1007/s12161-018-1379-7>

- Schwan, R. F., & Wheals, A. E. (2004). The microbiology of cocoa fermentation and its role in chocolate quality. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44(4), 205-221. <https://doi.org/10.1080/10408690490464104>
- Sukha, D. A., Umaharan, P., & Butler, D. R. (2017). The Impact of Pollen Donor on Flavor in Cocoa. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 142(1), 13-19. <https://doi.org/10.21273/JASHS03817-16>
- Taş, N. G., & Gökmen, V. (2016). Effect of alkalization on the Maillard reaction products formed in cocoa during roasting. *Food Research International*, 89, 930-936. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.12.021>
- Tran, P. D., Van de Walle, D., De Clercq, N., De Winne, A., Kadow, D., Lieberei, R., Messens, K., Tran, D. N., Dewettinck, K., & Van Durme, J. (2015). Assessing cocoa aroma quality by multiple analytical approaches. *Food Research International*, 77, 657-669. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.09.019>
- Tuenter, E., Delbaere, C., De Winne, A., Bijttebier, S., Custers, D., Foubert, K., Van Durme, J., Messens, K., Dewettinck, K., & Pieters, L. (2020). Non-volatile and volatile composition of West African bulk and Ecuadorian fine-flavor cocoa liquor and chocolate. *Food Research International*, 130, 108943. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108943>
- Utrilla-Vázquez, M., Rodríguez-Campos, J., Avendaño-Arazate, C. H., Gschaedler, A., & Lugo-Cervantes, E. (2020). Analysis of volatile compounds of five varieties of Maya cocoa during fermentation and drying processes by Venn diagram and PCA. *Food Research International*, 129, 108834. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108834>
- Van Durme, J., Ingels, I., & De Winne, A. (2016). Inline roasting hyphenated with gas chromatography–mass spectrometry as an innovative approach for assessment of cocoa fermentation quality and aroma formation potential. *Food Chemistry*, 205, 66-72. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.03.004>

- Ziegleder, G. (1990). Linalool contents as characteristic of some flavor grade cocoas. *Zeitschrift Für Lebensmittel-Untersuchung Und -Forschung*, 191(4-5), 306-309.
<https://doi.org/10.1007/BF01202432>
- Ziegleder, G. (2008). Flavour Development in Cocoa and Chocolate. En *Industrial Chocolate Manufacture and Use* (Four). S.T. Beckett.
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781444301588.ch8>
- Zzaman, W., Bhat, R., & Yang, T. A. (2014). Application of Response Surface Methodology to Optimize Roasting Conditions in Cocoa Beans Subjected to Superheated Steam Treatments in Relevance to Antioxidant Compounds and Activities. *Drying Technology*, 32(9), 1104-1111.
<https://doi.org/10.1080/07373937.2014.884134>

ANEXOS



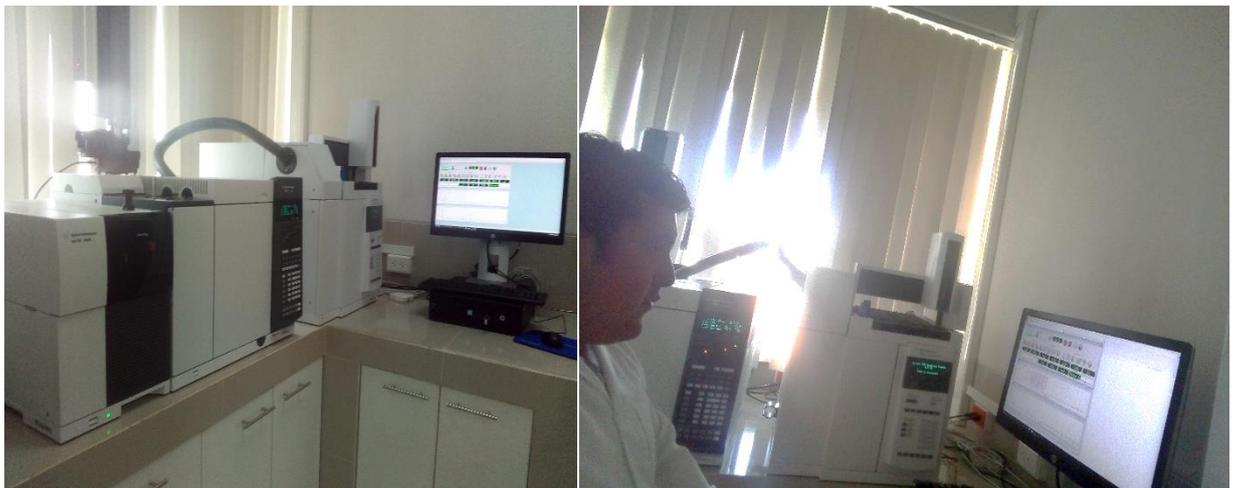
Fotografía 1. Proceso de tostado realizado en las muestras



Fotografía 2. Muestras de cacao criollo tostado empacadas



Fotografía 3. Preparación de las muestras



Fotografía 3. Acondicionamiento del cromatógrafo para análisis de compuestos volátiles