

## **SUSTANCIAS AROMÁTICAS EN EL CACAO COSECHADO EN LA ZONA DE RÍO ANUS, MUNICIPIO SUCRE, ESTADO PORTUGUESA, VENEZUELA\***

### **Aromatic substances in cocoa cropped in Rio Anus area, Sucre Municipality, Portuguesa State, Venezuela**

Mary Lisbeth Alvarado<sup>1</sup>, Elvis Portillo<sup>2</sup>, Renaud Boulanger<sup>3</sup>, Philippe Bastide<sup>4</sup> e Isabel Macía<sup>1</sup>

#### **RESUMEN**

El cacao Venezolano ha sido considerado como uno de los mejores del mundo, debido a sus cualidades aromáticas es clasificado como cacao fino de aroma. Esta condición obedece a la conjunción de factores como la calidad genética de materiales, el ambiente y el buen proceder de los productores. Este trabajo tuvo como objetivo determinar los compuestos aromáticos presentes en el cacao proveniente de la zona de Río Anus, municipio Sucre del estado Portuguesa, Venezuela. La época de cosecha estuvo comprendida entre abril y junio de 2010. Las almendras fueron fermentadas en cajones de madera de 60x60x60 cm y la fermentación se realizó durante seis días, posteriormente fueron secadas al sol, tostadas y pulverizadas con un molino y nitrógeno líquido. Los compuestos volátiles se determinaron por micro extracción en fase sólida en muestras de cacao seco y tostado en el laboratorio de tecnología del CIRAD-Montpellier, Francia, mediante cromatografía de gases y espectrofotometría de masa. Los resultados obtenidos permitieron identificar 93 compuestos volátiles, distribuidos en 12 familias químicas. Las de mayor proporción en el cacao seco fueron los alcoholes como el bencenoetanol, seguidos de las cetonas, 2-heptanona, los aldehídos, benzaldehído y ésteres como el isoamilacetato. Por su parte, en el cacao tostado se observó un incremento de compuestos pertenecientes a la familia de las pirazinas, representada por el tetrametilpirazina y el 1-furfural de los furanos. La investigación permitió identificar sustancias aromáticas presentes en el cacao de Río Anus y determinar que el proceso de torrefacción de las almendras de cacao afecta el contenido de compuestos aromáticos. Con estos resultados se pueden transferir conocimientos a los productores de la región para la obtención de un producto de alta calidad chocolatera.

**Palabras clave:** cacao criollo, aroma del cacao, compuestos volátiles.

#### **ABSTRACT**

The Venezuelan cocoa has been considered one of the best in the world, due their aromatic qualities is classified as fine cocoa aroma. This condition is due to a combination of factors as genetic material quality, the environment and the good behavior of producers. This study aimed to determine the aromatic compounds present in cocoa from Río Anus area, Sucre Municipality, Portuguesa State, Venezuela. The harvest season was between April and June 2010. Almonds were fermented in wooden boxes of 60x60x60 cm, and the fermentation was performed for six days, then were sun dried, roasted and pulverized with a mill and liquid nitrogen. The volatiles were determined by solid phase micro extraction samples of dry cocoa and roasted in laboratory technology CIRAD-Montpellier, France, by gas chromatography and mass spectrometry. The results obtained allowed the identification of 93 volatile compounds, distributed in 12

(\*) Recibido: 07-11-2013

Aceptado: 22-05-2014

<sup>1</sup> Programa Ciencias del Agro y del Mar. Universidad Ezequiel Zamora, UNELLEZ, Guanare 3350, Po. Venezuela. malialpa@hotmail.com, imacia2@yahoo.es.

<sup>2</sup> Departamento de Agronomía. Facultad de Agronomía. Universidad del Zulia. elvisportillo@hotmail.com.

<sup>3</sup> Food Research Centre. Unité Mixte de Recherche (Qualisud), Francia. renaud.boulanger@cirad.fr.

<sup>4</sup> Food Research Centre. Unité de Recherche Cultures durabilité des systèmes vivaces, Francia. philippe.bastide@cirad.fr.

chemical families. The higher proportion in the sun dry cocoa were alcohols like benzeneethanol, followed by ketone, 2-heptanone, aldehydes, benzaldehydes and esters such as isoamilacetato. Meanwhile, in the roasted cocoa increased compounds belonging to the family of pyrazines represented by tetramethylpyrazine and 1-furfural (furan). The research allowed to identify the aromatic substances in cocoa River Anus and determine that the roasting process affect the content of aromatic compounds cocoa beans. With these results we can transfer knowledge to farmers in the region to obtain a high-quality chocolate.

**Key word:** creole cocoa, cocoa aroma, volatile compounds

## INTRODUCCIÓN

Venezuela dispone de una importante diversidad de cultivares de cacao fino de excelente sabor y aroma para mezclarlos con otros productos del chocolate, debido a que carecen del extremo sabor amargo del cacao corriente. Los cultivares más comunes usados en el ámbito mundial proceden de los tipos Criollo, Trinitario y Forastero. Estos difieren en condiciones agrícolas idóneas para su desarrollo, producción y susceptibilidad a enfermedades, así como en cualidades de sabor y aroma. La diferencia más fácil de evidenciar se fundamenta en su origen geográfico y en características morfológicas relacionadas con la mazorca y sus almendras (Amores 2004).

Las diferencias de composición química observadas entre variedades de cacao no pueden ser atribuidas únicamente al genotipo, también resultan de la influencia combinada entre la variedad y el tratamiento poscosecha (Pérez *et al.* 2002). En ese sentido, la aplicación del mismo protocolo de preparación permitió evidenciar diferencias aromáticas notables entre la variedad Forastero y Trinitario (Lerceteau 1996). Se han realizado diversas investigaciones sobre el conjunto de sustancias aromáticas presentes en las almendras tostadas o sometidas a torrefacción, proceso mediante el cual las almendras de cacao se colocan en estufa a una temperatura comprendida entre 130 y 140 °C por 20 minutos. En ese sentido, Jinap *et al.* (1998) colocaron almendras de cacao a diferentes temperaturas y tiempo de torrefacción y determinaron el contenido de compuestos aromáticos, informaron incremento del número de pirazinas y ésteres, y la reducción de los alcoholes.

El tostado permite la formación de compuestos en su gran mayoría del tipo de las pirazinas, lo cual se refleja en un comportamiento cualitativo y cuantitativamente importante (Pérez *et al.* 2002). De igual manera, se han realizado trabajos sobre la caracterización del impacto de los compuestos volátiles sobre el aroma del cacao, que reflejan la importancia de la fermentación y el secado en la expresión de la calidad aromática (Amores 2004).

Por su parte, Álvarez *et al.* (2012) caracterizaron una población de cacao tipo "Criollo" de la zona Occidental de Venezuela mediante la identificación de compuestos que constituyen la fracción aromática del cacao tostado. Así, las almendras de cacaos "finos" que provienen de Ecuador, Trinidad y Venezuela contienen más linalol que los cacaos corrientes (Ghana, Costa de Marfil y Brasil). El contenido de esta sustancia puede ser hasta ocho veces más elevado, y contribuye con la calidad aromática y sería responsable de sus notas florales. En ese orden de ideas, Portillo *et al.* (2006) realizaron estudios referentes a la formación del aroma del cacao criollo en función del tratamiento poscosecha en muestras provenientes de la zona sur del Lago en Venezuela, se identificaron 121 compuestos volátiles en el cacao seco y 118 en el cacao tostado, pertenecientes a 14 familias de compuestos químicos, primordialmente a los ésteres, los alcoholes y los ácidos.

No obstante, el conocimiento sobre las características químicas, bioquímicas, físicas y organolépticas del cacao de la zona de Río Anus es escasa. Durante los últimos años el desarrollo y producción de cacao, ha representado una

alternativa de diversificación en los sistemas productivos en esta región conocida como productora de café. Además, existen productores de cacao que requieren información sobre los aspectos más relevantes en el manejo agronómico del cultivo y sobre condiciones de manejo poscosecha e implicaciones sobre la calidad final del producto. En la presente investigación se planteó la determinación de compuestos aromáticos presentes en el cacao cosechado en el área de Río Anus, estado Portuguesa en función del proceso de torrefacción.

## METODOLOGÍA

Se trabajó con el cacao tipo "Forastero" proveniente de una plantación de cacao situada en la Finca "El Amparo", zona (El Paramito) de Río Anus, municipio Sucre, estado Portuguesa (Venezuela). Las condiciones agro-ecológicas de la región son favorables para la producción de cacao: altitud entre 600 y 800 msnm, pH del suelo entre 4 y 5, precipitación anual entre 2000 y 2500 mm, y temperatura entre 21 y 24 °C. Se cosecharon alrededor de 1.100 mazorcas de cacao maduras en mayo de 2010, las almendras fueron fermentadas durante 6 días en cajones de madera de 60x60x60 cm. La masa de fermentación fue cubierta con hojas de plátano y sacos de yute, se condujo en una sala cerrada con paredes de bloques y techos de zinc. Se tomaron alrededor de 1000 g de almendras a los 6 días de fermentación y se secaron expuestas al sol en patio durante 6 días con dos remociones diarias. Posteriormente, las almendras fermentadas y secas se trasladaron al laboratorio y se descascarillaron manualmente. Se agregó nitrógeno líquido para su molienda, el polvo obtenido se tamizó (<0,5mm) y se conservó a -80°C en un ultra congelador. De igual manera, se seleccionaron 100 g de muestra y se sometieron a torrefacción en una estufa a 130 °C por 25 minutos para posteriormente descascarillarlas y pulverizarlas.

Los compuestos aromáticos se determinaron mediante la técnica de microextracción en fase sólida en el laboratorio de tecnología del Centro de Cooperación Internacional en investigaciones Agronómicas para el Desarrollo (CIRAD), Montpellier-Francia. Para ello se colocaron 2,5 a

3 g de cacao en polvo en un vial y se mezcló con 100 µL de solución de 1-butanol con una concentración de 250µg/L. Una vez sellados, el contenido de los viales se analizó mediante cromatografía de gas. Los espectros de masa obtenidos se compararon con la base de datos del software AMDIS y Enhanced Data Analysis. El contenido de compuestos volátiles se determinó y cuantificó por el método del estándar interno (1-butanol) estimado por la relación entre el área de pico del compuesto volátil/área de pico del estándar interno.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La identificación y cuantificación de la fracción volátil en las muestras de cacao, permitió demostrar la formación de un conjunto de compuestos aromáticos por efecto de la torrefacción o secado. En ese sentido, los compuestos aromáticos identificados en las muestras de cacao se agruparon en 12 familias químicas y se observó mayor predominio de los compuestos de la familia de los alcoholes, seguido de las cetonas y aldehídos (Tabla 1).

En la Tabla 1 se observa que hay compuestos que tienden a aparecer y a desaparecer con el proceso de torrefacción del cacao; en este sentido se observó que desaparecieron 20 compuestos aromáticos con el tostado, pertenecientes principalmente a las familias de los alcoholes, ácidos y ésteres. De igual manera, se observó la aparición de 23 compuestos en su mayoría de las familias de las pirazinas, furanos e hidrocarburos, los cuales están relacionados con las cualidades sensoriales del cacao, puesto que compuestos aromáticos como las pirazinas le brindan un sabor afrutado a los chocolates elaborados con estas almendras de cacao (Portillo *et al.* 2006).

Al comparar las sustancias aromáticas identificadas en el cacao de la zona de Río Anus seco o tostado, en el seco se observa predominio de compuestos de la familia de los alcoholes, en los que el bencenoetanol y 2-heptanol presentaron mayor concentración, seguidos por las cetonas (2-heptanona) y los aldehídos como el isovaleraldehído (Figura 1).

**Tabla 1. Compuestos volátiles en cacao seco y tostado de la zona de Río Anus.**

N°	COMPUESTO	Cacao seco	Cacao tostado
<i>Aldehídos</i>			
1	Etanal	•	•
2	Propionaldehído	–	•
3	Isobutanal	•	•
4	2-metil butanal	•	•
5	Isovaleraldehído	•	•
6	Butiraldehído	•	•
7	Fenil acetaldehído	•	•
8	1-nonanal	–	•
9	1- hexanal	–	•
10	2-fenil-2-butenal	•	•
11	2,5-Bis[(trimetilsilil)oxi]benzaldehído	•	•
12	Benzaldehído	•	•
<i>Furanos</i>			
63	2- etil 5-metil furano	•	•
64	2-etil metil furano	•	•
65	Alcohol furfurilico	–	•
66	5- Hidroxi -2-metil furfural	–	•
67	Trans oxido linalol furano	•	–
68	Acetil -2-furano	–	•
69	4-metil 2,3 dihidrofurano	•	–
70	1-furfural	–	•
<i>Compuestos azufrados</i>			
71	Isopropil iso tiocianato	•	•
72	Metanotiol	–	•
73	Dimetildisulfide	•	•
<i>Hidrocarburos</i>			
74	1-cloro isopentano	–	•
75	Metil-3-ciclohexeno-2	–	•
76	2,2,4- trimetilbenceno	•	•
77	Etenil benceno	•	•
78	1,1 dietoxy etano	•	–
79	β Pinene	•	–
80	Tolueno	–	•
81	Trans-1,3 pentadieno	–	•
82	Propil benceno	•	–
83	Benzonitril	•	•
<i>Pirazinas</i>			
84	Metil pIrazina	–	•
85	2,5 dimetil pirazina	–	•
86	2,3 dimetil pyrazina	–	•
87	2-et-5-Me-pirazina	–	•
88	2,6 dimetil pirazina	–	•
89	Tetrametil pirazina	•	•
<i>Pirroles</i>			
90	2-acetil pirrol	–	•
<i>Terpenos</i>			
91	Cis linalol oxido	•	•
92	Linalol	•	•
<i>Éteres</i>			
93	Eter dietil	•	–

– = ausencia; • = presencia

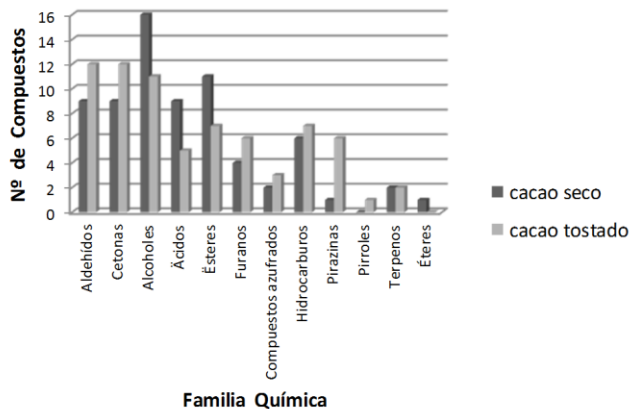


Figura 1. Distribución de los compuestos aromáticos por familias en cacao seco y tostado.

De igual manera, se observa en la Figura 1 que en el cacao tostado se encuentra mayor cantidad de compuestos volátiles de las familias de las cetonas, seguido de los aldehídos y alcoholes. Asimismo, se nota el predominio de las pirazinas, furanos e hidrocarburos, en el cacao tostado con respecto al seco. En ese sentido, Álvarez *et al.* (2012) identificaron en el cacao tipo criollo de la zona Occidental de Venezuela, mediante Cromatografía de Gases, 69 compuestos aromáticos distribuido en 12 familias químicas, los aldehídos, alcoholes, ácidos y pirazinas presentaron mayor concentración.

Al observar la evolución de los compuestos aromáticos (Figura 2), se demuestra que la mayoría tiende a aumentar su concentración con el proceso de torrefacción, esto de igual manera afecta las características sensoriales del cacao e influye positivamente en su intensidad aromática, sabor afrutado y acidez (Álvarez *et al.* 2012).

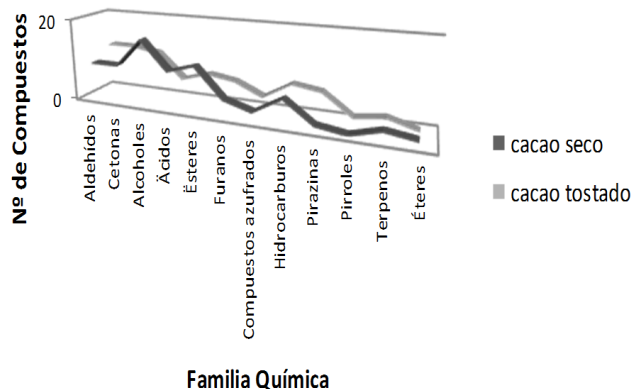


Figura 2. Comportamiento de los compuestos aromáticos en el cacao seco y tostado de la zona de Río Anus.

Se puede afirmar que mientras más importantes son las operaciones térmicas, más significativa resulta la fracción de origen térmico. Brito *et al.* (2001) mostraron que los chocolates elaborados a partir de almendras no tostadas de cacao Trinitario "fino" de Madagascar son más afrutados que los mismos chocolates elaborados a partir de almendras tostadas. Esto significa que los compuestos perdidos durante la torrefacción están implicados en las particularidades aromáticas del cacao.

## CONCLUSIONES

- Los compuestos aromáticos de las familias de los alcoholes, ésteres, aldehídos y cetonas se encuentran en mayor proporción en el cacao seco de Río Anus.
- Las familias químicas predominantes en el cacao tostado estudiado son los aldehídos seguidos de las cetonas, alcoholes y ésteres; mientras que con el proceso de torrefacción tienden a aparecer compuestos de las familias de los furanos, hidrocarburos y pirazinas. De manera contraria, los compuestos volátiles de las familias de los alcoholes, ácidos y ésteres tienden a desaparecer con el proceso de torrefacción.
- Los compuestos aromáticos de las familias de los terpenos permanecen en el cacao seco y tostado.

## REFERENCIAS

- Álvarez, C., Pérez, E., Boulanger, R., Lares, M., Assemat, S. Davreux, F. y Cros, E. 2012. Identificación de los compuestos aromáticos en el cacao criollo de Venezuela usando microextracción en fase sólida y cromatografía de gases. *Vitae* 19 (1): 370-372.
- Amores, F. 2004. Cacaos finos y ordinarios. Taller Internacional de calidad integral de cacao teoría y práctica. Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias. Quevedo, Ecuador. 47-54pp.

- Brito, E., Pezoa, N., Gallão, M. and Cortelazzo, A. 2001. Structural and Chemical Changes in cocoa (*Theobroma Cacao L.*) during fermentation, drying and roasting. Journal of the science of food Agriculture 81 (2): 281-286.
- Jinap, S., Rosli, W., Rurrly, A. and Nordin, L. 1998. Effect of roasting time and temperature on volatile component profiles during nib roasting of cocoa beans (*Theobroma cacao L.*). Journal science food Agriculture 77 (1): 441-448.
- Lerceteau, E. 1996. Diversité génétique, recherche de QTL et analyse des profils protéiques de fèves de *Theobroma cacao L.* pendant la fermentation. Conséquences sur la qualité. Thèse de Docteur en sciences. Université d'Orsay (Paris XI). 235p.
- Pérez, E., Álvarez, C. y Lárez, M. 2002. Caracterización física y química de granos de cacao fermentado, seco y tostado en la región de Chuao. Agronomía Tropical 52(2): 161-172.
- Portillo, E., Graziani, L. y Cros, E. 2006. Efectos de algunos factores postcosecha sobre la calidad sensorial del cacao criollo porcelana (*Theobroma cacao L.*). Revista digital de la Facultad de Agronomía, UCV. 23 (1): 49-57.