UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO

FACULTAD DE INGENIERÍA DE PROCESOS

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA DE INDUSTRIAS ALIMENTARIAS



TESIS

DETERMINACION DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCION DEL CACAO CHUNCHO (Theobroma cacao L) SECO

Presentado por:

Br: Nelvar Barnaby Alvaro Vargas

Br: Karina Bolivar Quispe

Para optar Título Profesional de:

Ingeniero en Industrias Alimentarias

Asesor: Mgt. Antonieta Mojo Quisani

Co asesor: Dr. Augusto Pumacahua Ramos

CUSCO - PERÚ

2023

INFORME DE ORIGINALIDAD

(Aprobado por Resolución Nro.CU-303-2020-UNSAAC)

El que susc Deter	cribe, Asesor del trabajo de investigación/tesis titulada: minación de las Isotermas de Adsorción del	
	Cacao chuncho (Theobioma cacao L) Seco"	
presentado presentado para optar	por: <u>Nelvar Bainaby Alvaro Vargas</u> con DNI Nro.: <u>73032166</u> por: <u>Karina Belivar Quispe</u> con DNI Nro.: <u>46337951</u> el título profesional/grado académico de <u>Ingeniero</u> en Industrias Alimentarias	

Evaluación y acciones del reporte de coincidencia para trabajos de investigación conducentes a grado académico o título profesional, tesis

Porcentaje	Evaluación y Acciones	Marque con una (X)
Del 1 al 10%	No se considera plagio.	X
Del 11 al 30 %	Devolver al usuario para las correcciones.	
Mayor a 31%	El responsable de la revisión del documento emite un informe al inmediato jerárquico, quien a su vez eleva el informe a la autoridad académica para que tome las acciones correspondientes. Sin perjuicio de las sanciones administrativas que correspondan de acuerdo a Ley.	

Por tanto, en mi condición de asesor, firmo el presente informe en señal de conformidad y adjunto la primera página del reporte del Sistema Antiplagio.

Cusco, 07 de Setiembre de 20.<u>2</u>.3

010 Post firma..... 24716895 Nro. de DNI. 0-4409

Se adjunta:

- 1. Reporte generado por el Sistema Antiplagio.
- 2. Enlace del Reporte Generado por el Sistema Antiplagio: 27259:261338617



NOMBRE DEL TRABAJO

DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS D E ADSORCIÓN DEL CACAO CHUNCHO (T heobroma cacao L) SECO

AUTOR

Nelvar Barnaby y Karina Boliva

RECUENTO DE PALABRAS

18825 Words

RECUENTO DE PÁGINAS

86 Pages

FECHA DE ENTREGA

RECUENTO DE CARACTERES 98317 Characters

TAMAÑO DEL ARCHIVO

2.9MB

FECHA DEL INFORME

Sep 7, 2023 10:22 AM GMT-5

• 7% de similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para cada base o

- 4% Base de datos de Internet
- Base de datos de Crossref
- 5% Base de datos de trabajos entregados

• Excluir del Reporte de Similitud

- Material bibliográfico
- Material citado

• 0% Base de datos de publicaciones

Sep 7, 2023 10:26 AM GMT-5

- Base de datos de contenido publicado de Crossr
- Material citado
- Coincidencia baja (menos de 15 palabras)

Agradecimiento

Agradecemos a Dios padre eterno que con su bendición nos permite estar vivos y brindarnos el impulso, la fortaleza para seguir adelante frente a cualquier adversidad y permitirnos alcanzar nuestros logros.

A nuestros padres por el apoyo incondicional que nos brindaron y nos hicieron personas de bien, a nuestros hermanos por siempre motivarnos.

A la facultad de Ingeniería de Procesos de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco por ser nuestra casa de estudios y acogernos en sus aulas donde buenos docentes nos formaron para ser profesionales. A la doctora Mery Luz Masco Arriola, Dra. Amanda Rosa Maldonado Farfán, a la Ing. Hilka Mariela Carrión Sanchez y la Ing. Jessica García Atauchi.

A la Universidad Nacional de Juliaca y la Universidad Intercultural de Quillabamba las cuales nos facilitaron sus laboratorios y equipos necesarios para poder realizar nuestra tesis. A la Dr. Olivia Magaly Luque Vilca.

A nuestra Asesora Mgt. Antonieta Mojo Quisani por el apoyo incondicional que nos brindó en esta tesis.

A nuestro Co asesor Dr. Augusto Pumacahua Ramos por ser nuestro mentor, por el apoyo y paciencia que nos tubo para concluir esta tesis.

Dedicatoria

Dedico esta tesis a mis padres, Carlos Alvaro y Nelly Vargas por guiarme, cuidarme, educarme y hacer de mí una persona de éxito no solo en lo profesional si no también en lo personal. A mi hermana Jetzabeth por alentarme y motivarme en este camino. Al Doctor Augusto Pumacahua por ser un gran mentor y ayudarme a crecer profesionalmente. A mi pareja y compañera Karina Bolivar por acompañarme en los momentos más difíciles y motivarme a nunca rendirme.

Nelvar B. Alvaro Vargas

Esta tesis la dedico primero a mis queridos padres, Maximiliano Bolivar y Maria Quispe por enseñarme a nunca rendirme y a dar todo de mi ante cualquier adversidad. A mis hermanos Natalia, Nilda y Saul por animarme, ayudarme y apoyarme. Al Doctor Augusto Pumacahua por ser mi mentor y un gran ejemplo para seguir. A mi compañero y pareja Nelvar B. Alvaro por impulsarme a seguir adelante y acompañarme en todas las dificultades.

Karina Bolivar Quispe

Tabla de Contenido

I. Intr	oducción	1
1.1.	Planteamiento del problema	3
1.1.1	. Preguntas de investigación	4
1.2.	Objetivos de la investigación	5
1.3.	Hipótesis	6
1.4.	Justificación	7
II. Ma	rco Teórico Conceptual	9
2.1.	Bases teóricas	9
2.1.1	. Cacao	9
2.1.2	Almacenamiento	. 11
2.1.3	Agua en los alimentos	. 12
2.1.4	. Isotermas de adsorción	. 15
2.1.5	. Modelos matemáticos para isotermas de adsorción	. 19
2.1.6	. Propiedades termodinámicas	. 24
2.2.	Antecedentes	. 27
2.3.1	. Antecedentes nacionales	. 27
2.3.2	Antecedentes internacionales	. 27
III. Mat	teriales y Métodos	. 30
3.1.	Ubicación geográfica	. 30
3.2.	Materia prima	. 30
3.3.	Equipos y Materiales	. 31
3.4.	Tipo y nivel de la investigación	. 32
3.4.1	. Tipo de investigación	32

3.4.2.	Nivel de investigación	
3.5.	Fécnicas de recolección de información	
3.5.1.	Método para la obtención de la muestra	
3.5.2.	Análisis proximal	
3.5.3.	Isotermas de adsorción	
3.5.4.	Diseño experimental	
3.5.5.	Ajuste de las isotermas	40
3.5.6.	Determinación de las energías de activación a partir del modelo de G.A.B.	
3.5.7.	Determinación de las propiedades termodinámicas	41
IV. Resul	ltados y Discusión	
4.1. Id	lentificación de árbol de cacao chuncho	
4.3. I	Fermentación	44
4.4. <i>A</i>	Análisis proximal	45
4.5. I	sotermas de adsorción	46
4.6. <i>A</i>	Ajuste de datos experimentales con modelos matemáticos	52
4.7. I	Energías de activación a partir del modelo de G.A.B.	57
4.8. I	Propiedades termodinámicas	58
4.8.1.	Calor isostérico de adsorción	58
4.8.2.	Entropía de sorción	60
4.8.3.	Energía libre de Gibbs	61
Conclusio	ones	63
Recomend	daciones	65
Bibliograf	fía	66
Anexos		72

Lista de Tablas

Tabla 1 Composición química de las almendras fermentadas de cacao seco en 100 10
Tabla 2 Aspectos generales del cacao chuncho
Tabla 3 Análisis proximal de granos secos de cacao chuncho
Tabla 4 Resultado de actividades de agua y % contenido de humedades de equilibrio a tres
temperaturas
Tabla 5 Valores de las constantes de seis modelos matemáticos y criterios estadísticos para el
ajuste de valores experimentales
Tabla 6 Resultados de energías de activación a partir del modelo de G.A.B. a tres temperaturas de
25, 35, 45°C

Lista de Figuras

Figura 1 Cambios que ocurren en los alimentos en función de la actividad del agua 1	3
Figura 2 Mecanismos de adsorción 1	5
Figura 3 Curvas típicas de las isotermas de adsorción y desorción de los alimentos 1	7
Figura 4 Los cinco tipos de isotermas de adsorción de Van der 1	7
Figura 5 Proceso de obtención de granos secos de cacao chuncho	3
Figura 6 Visita de la agencia agraria para la verificación de los árboles de cacao chuncho 3	4
Figura 7 Mazorcas de cacao chuncho	64
Figura 8 Programación del equipo LABQUEST para la obtención de datos con el Dr. August	to
Pumacahua Ramos	6
Figura 9 Experimento con el equipo Analizador de Sorción de Vapor (VSA)	9
Figura 10 Diagrama de bloques para la obtención de granos secos 4	3
Figura 11 Diagrama de bloques para la obtención de granos secos 4	4
Figura 12 Porcentaje de variación de peso de los granos de cacao chuncho vs tiempo 4	9
Figura 13 Isotermas de Adsorción de granos de cacao chuncho a 25°C, 35°C y 45°C 5	60
Figura 14 Ajustes de isoterma de adsorción a temperatura de 25, 35, 45 °C con el modelo d	le
G.A.B	5
Figura 15 Ajustes de isoterma de adsorción a temperatura de 25, 35, 45 °C con el modelo de Pele	g
	6
Figura 16 Calores isostérico experimentales de adsorción de agua calculados5	8
Figura 17 Variación de entropía del agua en granos de cacao chuncho seco en función al contenio	lo
de humedad de equilibrio6	50
Figura 18 Variación de la energía libre de Gibbs del agua en granos de cacao chuncho seco e	n
función al contenido de humedad de equilibrio6	51

Resumen

Los granos secos de cacao (Theobroma cacao) de la variedad Chuncho son almacenados y transportados secos hasta su procesamiento y están constantemente bajo cambios de temperatura y humedad relativa del aire. El objetivo del presente trabajo fue determinar el comportamiento del agua de los granos secos mediante isotermas de adsorción a temperaturas de 25, 35 y 45°C y determinar las Energías de Activación (Ea), el calor isostérico neto de adsorción (qst), el calor isostérico total de adsorción (Q_{st}), la variación de entropía (ΔS) y la variación de la energía de Gibbs (ΔG). Para determinar las isotermas, granos secos de cacao previamente fermentados fueron analizados con un Analizador de Sorción de Vapor (VSA) por el método del punto de rocío dinámico (DDI). Dos a tres granos de cacao fueron mantenidos en un medio con actividades de agua (a_w) que variaron entre 0.1 a 0.8 para cada temperatura. El equipo almacenó los contenidos de agua de equilibrio en base seca. Esos resultados se ajustaron a seis modelos matemáticos (GAB, Oswin, Chung-Pfost, Henderson, Halsey y Peleg) y se determinó la mejor ecuación mediante el R², MRSE y MA%E. Los modelos GAB, Halsey y Peleg tuvieron MA%E menores a 10%. A partir de las constantes (Xm, C y K) del modelo de GAB se obtuvieron las energías de activación que fueron de 96.475, 188.480 kJ/kg y 74.8778 kJ/kg para Hx, Hc y HK, respectivamente. Las propiedades termodinámicas se determinaron mediante el modelo de Peleg. El qst mostró valores entre 722.50 a 28.65 kJ/kg, el Qst mostró valores entre 3140.86 a 2447.01 kJ/kg y la ∆S entre 10.914 a 8.278 kJ/kg, 10.465 a 8.004 kJ/kg y 10.099 a 7.7568 kJ/kg para 25, 35 y 45°C, respectivamente. Por otra parte, las variaciones de ∆G mostraron valores -113.181 a -21.308 kJ/kg, -84.072 a -19.404 kJ/kg y -72.308 a -20.815 kJ/kg para 25, 35 y 45°C, respectivamente. Las propiedades termodinámicas indican que el fenómeno de adsorción que ocurre se da de forma natural. Según la presente investigación los contenidos de agua crítico a una aw de 0.69 no deben superar 9.83%, 9.19%, 8.85% a las temperaturas de 25, 35 y 45°C respectivamente, para garantizar el correcto almacenamiento de los granos secos de cacao chuncho.

Palabras clave: Punto de rocío dinámico, GAB, Peleg, energías de activación, entalpía, entropía y energía libre de Gibbs.

Abstract

Dried cocoa beans (Theobroma cacao) of the Chuncho variety are stored and transported dry until processing and are constantly under changes in temperature and relative humidity. The objective of the present work was to determine the behavior of water in the dried beans by means of adsorption isotherms at temperatures of 25, 35 and 45°C and to determine the Activation Energies (E_a) , net isosteric heat of adsorption (q_{st}) , total isosteric heat of adsorption (Q_{st}) , entropy variation (ΔS) and variation of Gibbs energy (ΔG) . To determine the isotherms, previously fermented dry cocoa beans were analyzed with a Vapor Sorption Analyzer (VSA) by the dynamic dew point method (DDI). Two to three cocoa beans were kept in a medium with water activities (a_w) ranging from 0.1 to 0.8 for each temperature. These results were fitted to six mathematical models (GAB, Oswin, Chung-Pfost, Henderson, Halsey, and Peleg) and the best equation was determined by R^2 , MRSE and MA%E. The GAB, Halsey and Peleg models had MA%E less than 10%. From the constants (X_m, C and K) of the GAB model, the activation energies were obtained which were 96.475, 188.480 kJ/kg and 74.8778 kJ/kg for H_X, H_C and H_K, respectively. Thermodynamic properties were determined using the Peleg model. The q_{st} showed values between 722.50 to 28.65 kJ/kg, the Q_{st} showed values between 3140.86 to 2447.01 kJ/kg and the Δ S between 10.914 to 8.278 kJ/kg, 10.465 to 8.004 kJ/kg and 10.099 to 7.7568 kJ/kg for 25, 35 and 45°C, respectively. On the other hand, the variations of ΔG showed values -113.181 to -21.308 kJ/kg, -84.072 to -19.404 kJ/kg and -72.308 to -20.815 kJ/kg for 25, 35 and 45°C, respectively. The thermodynamic properties indicate that the adsorption phenomenon that occurs naturally. According to the present investigation, the critical water contents at an aw of 0.69 should not exceed 9.83%, 9.19%, 8.85% at temperatures of 25, 35 and 45°C, respectively, to guarantee the correct storage of the dried chuncho cocoa beans.

Keywords: Dynamic dew point, GAB, Peleg, activation energies, enthalpy, entropy and Gibbs free energy.

I. Introducción

Los alimentos luego de ser cosechados pierden sus propiedades nutricionales mediante factores internos y externos como el tiempo, temperatura, humedad relativa del ambiente, carga microbiana, actividad de agua, etc. La conservación de los alimentos es una tecnología muy importante para garantizar la disponibilidad en temporadas que no se produce este alimento. La conservación busca mantener la calidad inicial hasta su comercialización y consumo, para lo cual se requiere conocer como este se comporta frente a los agentes de degradación internas y externas (Díaz, 2009). En zonas tropicales la humedad relativa (HR) y la temperatura son factores que influyen en la conservación de alimentos, entre estos los más afectados son los granos secos, debido a que estos son higroscópicos por lo que tienden a perder o ganar agua.

La actividad de agua (a_w) es una propiedad muy importante en los alimentos ya que si se desconoce podrían sufrir reacciones de degradación. La a_w es un factor determinante en la conservación, por lo que sí está en intervalos de 0,6 - 0,75 o superiores, los microorganismos empezaran a desarrollarse y por lo tanto a deteriorar la calidad del grano (Labuza y Altunakar, 2007). El deterioro inicia cuando las propiedades fitoquímicas y sensoriales de los granos secos se ven afectados por el incremento de la HR y la variación de la temperatura, esto provoca que el grano gane humedad provocando así que se malogre (Garay y Mendieta, 2018).

Según Alvarado (2012) la isoterma de adsorción se puede representar gráficamente con la actividad de agua y el contenido de humedad de equilibrio de un alimento a una temperatura constante. La determinación de isotermas para cada alimento es de vital importancia, pues no se puede utilizar una isoterma de un grano para interpretar otro grano distinto. Así mismo, el uso de las soluciones salinas sobresaturadas es un método tradicional para determinar las isotermas, este método consume tiempo y es menos certero. La dinámica de punto de rocío (DDI) es un método gravimétrico que genera isotermas dinámicas. Esta tecnología reciente, es automática y veloz lo que la hace más eficiente que las isotermas tradicionales. La alta resolución de las isotermas dinámicas las hace valiosas para observar cambios repentinos en las propiedades de sorción asociadas con cambios en la matriz, como la transición vítrea (Yao et al., 2020).

Los modelos matemáticos son ecuaciones que permiten evaluar las variables obtenidos del desarrollo experimental de las isotermas. Existen modelos matemáticos como; G.A.B., Oswin, Chung-Pfost, Henderson, Peleg, Halsey, etc., estos modelos matemáticos dan a conocer la relación que existe entre la estructura del grano con el agua (Badui, 2006). Mediante las constantes de los modelos matemáticos, se determinan las propiedades termodinámicas como; la energía de activación, calor de sorción, entropía diferencial y energía de Gibbs. Estas propiedades termodinámicas en productos agrícolas son de importante información para calcular la energía requerida en el proceso, estudiar las propiedades del agua adsorbida, evaluar la microestructura de los granos y el estudio de los cambios que presentan en la parte exterior del alimento en el tiempo de almacenamiento.

1.1.Planteamiento del problema

El cacao es un producto que se cultiva en zonas tropicales. Una de las variedades es el cacao chuncho que se cultiva en la provincia de La Convención, que es una variedad difundida y representativa por ser de fino aroma en esta zona. Este mismo se comercializa a nivel nacional e internacional. La temporada de producción se da entre los meses de enero hasta abril así mismo se realiza la cosecha, secado y almacenado de este cacao, en esta misma temporada el clima es inestable debido a las constantes lluvias que se suscitan en esta zona, y como consecuencia la HR se incrementa, afectando así a los granos secos. El incremento de la humedad contribuye a la proliferación de microorganismos afectando así la calidad del grano. Según Arias (1993) los granos almacenados con alto porcentaje de contenido de humedad y una humedad relativa superiores al 65%, son susceptibles a la proliferación de hongos que atacan al grano causando perdidas enormes. Los hongos se desarrollan en ambientes húmedos, por ello se considera los principales responsables del deterioro que además baja la calidad de los granos. Márquez y Pözzolo (2012) mencionan que el grano es un material higroscópico, esto quiere decir que su humedad se ajusta a la de la atmósfera que lo rodea en función de la temperatura. Es por lo que el almacenamiento de granos es una preocupación para los agricultores ya que la variación de humedad relativa y temperatura del aire afectan la calidad del grano y por consiguiente afectará su economía.

1.1.1. Preguntas de investigación

Problema general

¿Cómo afecta la humedad relativa y la temperatura del aire la isoterma de adsorción de granos secos de cacao chuncho?

Problemas específicos

- ¿Qué características proximales tienen los granos de cacao chuncho?
- ¿Cuál es la forma de las isotermas de adsorción por el método punto de rocío dinámico DDI a tres temperaturas (25 °C, 35 °C y 45 °C)?
- ¿De qué forma las constantes de los modelos matemáticos de GAB, Halsey, Oswin, Henderson, Chung-Pfost y Peleg ayudan en las isotermas de adsorción de granos de cacao seco?
- ¿Qué información brindan las energías de activación del modelo matemático de GAB?
- ¿Qué determinan las propiedades termodinámicas de los granos de cacao chuncho secos en función del contenido de agua y la temperatura del ambiente?

1.2.Objetivos de la investigación

Objetivo general

Determinar el comportamiento del agua en granos secos de cacao chuncho (*Theobroma cacao L*.) seco en función de la temperatura y humedad relativa del aire mediante las isotermas de adsorción.

Objetivos específicos

- Determinar la composición proximal de los granos de cacao chuncho seco
- Determinar las isotermas de adsorción a tres temperaturas (25 °C, 35 °C y 45 °C) mediante el método punto de rocío dinámico (DDI) para granos de cacao chuncho secos.
- Obtener las constantes de los modelos matemáticos de GAB, Oswin, Chung-Pfost, Henderson, Halsey y Peleg, ajustando a los datos experimentales.
- Determinar las energías de activación del agua en el grano seco de cacao chuncho mediante las constantes del modelo matemático de GAB.
- Evaluar la variación de la energía de Gibbs, variación de entalpía (calor de sorción) y entropía del agua de los granos de cacao chuncho en función del contenido de agua y la temperatura del ambiente.

1.3.Hipótesis

Hipótesis general

Las isotermas de adsorción de agua en granos de cacao chuncho seco permiten comprender el comportamiento de la actividad de agua frente a las humedades relativas y temperaturas.

Hipótesis específicas

- La caracterización proximal permite conocer los componentes de los granos de cacao chuncho.
- La determinación de isotermas de adsorción a tres temperaturas (25°C, 35°C y 45°C) por el método de punto de rocío permite conocer la forma y el tipo de isoterma mediante las humedades de equilibrio (X_e) y las actividades de agua (a_w) de los granos de cacao chuncho secos.
- Los modelos matemáticos con R², MRSE y %E adecuados (R² próximo de 1, MRSE próximo de 0 y %E menores a 10%), permiten ser utilizados en la determinación de las propiedades termodinámicas.
- La determinación de las energías de activación mediante las constantes del modelo matemático de G.A.B. permite comprender la facilidad o dificultad de adsorción de agua de los granos de cacao chuncho seco en función de la temperatura y humedad relativa.
- El calor de sorción, la energía de Gibbs, y Entropía del agua de los granos de cacao seco, nos permite analizar el proceso de adsorción del agua con relación al contenido de agua y temperatura del ambiente.

1.4. Justificación

La presente investigación está enfocada en conocer el comportamiento del agua frente a los granos secos de cacao chuncho, conocer el comportamiento del agua implica conocer el agua en los alimentos, su actividad de agua y la humedad relativa, ya que estos factores juntamente con la temperatura pueden afectar la calidad de los granos durante el almacenamiento. La información de la humedad relativa es importante para la conservación de alimentos, ya que si este se incrementa o disminuve afecta la calidad del grano de cacao. Así mismo la actividad de agua tiene relación directa con la temperatura a mayor temperatura menor humedad relativa y a menor temperatura mayor humedad relativa (Gonzalez y Barbieri, 2019). Las zonas tropicales se caracterizan por tener humedad relativa elevada; la provincia de La Convención es considerada ceja de selva por lo que la humedad relativa es alta, sobre todo en épocas lluviosas; la producción, cosecha, postcosecha y almacenamiento de los granos de cacao chuncho en la provincia de La Convención se da precisamente en épocas lluviosas que son entre los meses de enero hasta abril, debido a esto se hace complicado el almacenamiento de granos secos en óptimas condiciones, ya que los granos son higroscópicos por lo que tienden a ganar agua con facilidad en ambientes con alta humedad relativa.

Las isotermas de adsorción son de gran ayuda, por que predicen las condiciones de almacenado de los granos con referencia a la humedad relativa, actividad de agua y temperatura. El conocimiento de las isotermas de adsorción en granos de cacao seco es fundamental para determinar su actividad de agua con relación a la temperatura de almacenamiento, así mismo las isotermas de adsorción permiten conocer las humedades de equilibrio del grano frente a su actividad de agua, la información que bridan las isotermas de adsorción nos da referencia de las condiciones de almacenamiento en granos secos de cacao ya que esto evitará que hongos y

microorganismos se desarrollen. Por otra parte, los modelos matemáticos permiten pronosticar y comprender la influencia que tiene la humedad relativa con el contenido de agua de un alimento en el lugar donde se almacenan. Así mismo los modelos matemáticos ayudan a determinar las propiedades termodinámicas con referencia a las isotermas. Al respecto Alvarado (2012) sostiene que la termodinámica es una aproximación que ayuda a entender las propiedades del agua y estimar la energía requerida. Las propiedades termodinámicas permiten comprender como ocurrirá la estabilidad o inestabilidad del agua en granos secos en función de la variación de humedad relativa y temperatura. Además, permiten establecer las mejores condiciones de almacenamiento para los granos secos y determinar los cambios de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs.

El conocimiento de este trabajo de investigación en general aportará la información necesaria para la conservación de granos secos de cacao chuncho con referencia a la humedad relativa y temperaturas máximas a las que pueden ser expuestas, para garantizar una vida útil prolongada.

II. Marco Teórico Conceptual

2.1.Bases teóricas

2.1.1. Cacao

El cultivo de cacao se menciona que es originario de América del sur, su nombre científico (*Theobroma cacao L.*) que pertenece a la familia de las esterculiáceas. Estas se dividen en tres variedades como; cacao criollo, cacao forastero y cacao trinitario, cada una de estas variedades se diferencian por sus características organolépticas, tamaño de árbol, tamaño de fruto y genéticamente alguna de estas variedades están modificadas.

Según (Quispe, 2019), menciona que el cacao tiene la siguiente clasificación taxonómica que se muestra a continuación:

Reino: Plantae Subreino: Tracheobionta División: Dicotiledónea Clase: Dilleniidae Orden: Malvales Familia: Sterculioideae Género: Theobroma Especie: T. cacao

Tabla 1

Tipos de	Humedad	Proteína	Grasa	Ceniza	Carbohidratos	Fibra
cacao	(%)	cruda (%)	cruda (%)	(%)	totales (%)	cruda (%)
Nacional	6.03+0.10	8 60+0 20	50.87+0.10	2 23+0 08	32.28 ± 0.46	1.61 ± 0.17
Ecuador	0.05±0.10	8.00±0.20	J0.07±0.19	2.23-0.08	52.28 ± 0.40	4.04± 0.47
CCN 51	C 00 · 0 00	0.00.0.05	51.02.0.24	2 72 . 0 00	22.17 ± 0.11	4.00.001
Ecuador	6.00±0.09	8.08±0.25	51.02±0.24	2.73±0.08	32.17 ± 0.11	4.28±0.01
CCN 51	6.02 ± 0.04	14.22+0.26	47 28 10 22	2.22 ± 0.10	20.24 + 0.21	574+016
Perú	6.02±0.04	14.23±0.20	47.28±0.22	2.22±0.19	30.24 ± 0.31	5./4±0.10
ICS 6	5 40 . 0 07	15 59 0 29	45 00 0 45	2 41 - 0 00	21.24 ± 0.20	7 10 . 0 20
Perú	5.49±0.07	15.58±0.28	45.28±0.45	2.41±0.09	51.24 ± 0.39	7.10±0.28

Composición química de las almendras fermentadas de cacao seco en 100 gr

Nota. Fuente (Andrade et al., 2019)

2.1.1.1.Cacao chuncho.

Es una variedad nativa que originalmente fue cultivada por los Matshiguengas que vivían en la región Cusco provincia de la Convención. Ha este cacao nativo actualmente se le conoce como fino de aroma brindándonos así, buenas características organolépticas como aroma y sabor en productos como: chocolates finos, chocolates para taza, etc. Por todos estos atributos este cacao es cotizado tanto en territorio nacional como en el extranjero por empresarios chocolateros (Rojas et al., 2018).

Existe diversidad morfologica en el cultivar de cacao chuncho con sus respectivas características morfológicas como: en la forma del fruto, almendras, tamaño y color. Dentro de esta variedad tenemos al: pamuco, común, blanco, emilia, achoccha, sábalo, cascara de huevo, señorita, chuncho-común, chuncho de montaña, común manzana y chuncho.

En el siguiente cuadro se muestra los aspectos generales del cacao chuncho:

Tabla 2

Aspectos generales del cacao chuncho

Descriptor	Caracteristicas intrínsecas		
Color de fruto maduro	amarillo		
Tamaño de flor	Pequño a mediano		
pH del jugo (baba)	4		
Fecha de cosecha	Épocas de lluvia		
Numero de semillas por fruto	Menor a 40 almendras		
Sabor de pulpa	Dulce		
Sabor de las almendras (amargor)	Bajo o ausente		
Domesticacion	Por los Matshiguengas		
Ubicación	Quillabamaba – Cusco – Perú		
Nombre nativo	Sariguemineki		

Nota. Fuente (Rojas et al., 2018)

2.1.2. Almacenamiento

El almacenamiento es un proceso que se realiza con la finalidad de incrementar la vida útil de los alimentos, para lo cual el lugar donde se realice el almacenamiento debe brindar las condiciones apropiadas para evitar daños por microorganismos, plagas, enfermedades y factores medioambientales que puedan dañar al producto, el almacenamiento en buenas condiciones permite evitar la mala calidad, pérdida de peso o en casos extremos la pérdida total del producto (Hernández y Carballo, 2017).

Durante el almacenamiento hay factores importantes que intervienen en la conservación de alimentos como la temperatura, contenido de humedad del alimento y humedad relativa del ambiente (Brennan y González, 1998). Así mismo la conservación de granos secos, son de vital importancia hoy en día, ya que la producción de granos varía, mientras que el consumo es permanente, para resolver estos problemas es necesario almacenar, para evitar el incremento de la oferta y demanda del mercado y tener un mejor manejo y disponibilidad de las materias primas para los consumidores (Arias, 1993). Por lo que el almacenamiento de granos se considera un punto crítico ya que de esto depende asegurar la vida útil de diversos productos.

2.1.3. Agua en los alimentos

Los alimentos tienen componentes tanto físicos como químicos, dentro de estos componentes se encuentra el agua, este favorece en su estructura, textura, sabor y apariencia, pero a la misma vez el agua incide en el deterioro (Díaz, 2009). La presencia del agua en los alimentos conlleva a aspectos positivos y negativos, en cantidades adecuadas aporta calidad e influye en la textura gracias a la interacción con proteínas, pero en cantidades inadecuadas es un medio para la proliferación de microorganismos y causan desequilibrio en los alimentos (Kuklinski, 2003). factores como temperatura, HR, tiempo, luz, a_w o la combinación de estos mismos generan inestabilidad en el alimento deteriorándose así rápidamente.

Existen dos tipos de agua en el alimento como son el agua libre y el agua químicamente ligada; el agua libre es favorable para el desarrollo de microorganismos y procesos de transformación de alimentos, el agua químicamente ligada forma parte de la estructura del alimento unido por enlaces químicos, por lo que es difícil que perjudique la estabilidad del alimento (Badui, 2006)

2.1.3.1.Actividad de agua (aw)

La actividad de agua es una característica propia de los alimentos y tienen relación con el contenido de agua mediante las isotermas de adsorción y desorción (Badui, 2006). En los alimentos

la a_w tiene relación con la HR y la temperatura del ambiente, estos factores influyen directamente con el deterioro de un alimento. Así mismo, el agua ligada y el agua libre forman parte de la a_w, siendo el agua libre el que juega el rol más importante ya que esta se elimina o se adsorbe con mayor facilidad de los alimentos dependiendo de su composición y estructura del alimento (Casp y Abril, 2003).

La disponibilidad de la a_w en los alimentos da como resultado reacciones físicas, químicas y microbiológicas, lo que influirá en el sabor, color, olor, textura y sobre todo la vida útil del producto final (Sapailla, 2020). Así mismo, el estudio de la a_w permite calcular la vida útil de un alimento. Por otra parte, la a_w puede determinarse por diferentes modelos matemáticos como las ecuaciones de G.A.B., BET, Toth, Halsey, Oswin, Freundlich, Chung-Pfost, Henderson, Peleg, etc. (Badui, 2006).

Labuza y Altunakar (2007) mencionan los puntos críticos de actividad de agua de las isotermas de adsorción en alimentos, los rangos se muestran a continuación:

Figura 1

Cambios que ocurren en los alimentos en función de la actividad del agua



Fuente: (Badui, 2006)

2.1.3.2.Adsorción

La adsorción es un fenómeno que ocurre cuando existe adsorbente y adsorbato donde ocurre una trasferencia de un líquido o gas (adsorbato) a la superficie de un sólido (adsorbente) que pueden unirse por fuerzas físicas o químicas. Este fenómeno sucede normalmente sobre partículas sólidas en medios estables, a mayor superficie del adsorbente mayor será la capacidad de concentrar el adsorbato, esto también depende de la estructura y tamaño de sus poros del alimento además de las condiciones de equilibrio del ambiente (Cubillas, 2015). Al respecto Suárez (2019) menciona que para determinar el punto de equilibrio se debe conocer parámetros como el tiempo, temperatura, pH, a_w y HR; la adsorción es un proceso que tiene dependencia del tamaño y solubilidad de las moléculas del adsorbente, los cuales permitirán la facilidad o dificultad con la que el adsorbato pueda ingresar a dicha estructura.

Existen dos tipos de adsorción; adsorción física y la adsorción química (quimisorción). La adsorción física ocurre sobre la superficie del adsorbato el cual se une por fuerzas relativamente débiles (fuerzas de Van der Walls) esto quiere decir que el absorbente conserva su estructura original cuando sucede la sorción del adsorbato, la fisisorción es un proceso exotérmico. Por otra parte, la adsorción química es un proceso en el que el adsorbato se une a la estructura del absorbente por medio de intercambio de electrones de sus moléculas esta adsorción también es considerada adsorción molecular ya que cambia la composición y la estructura del adsorbato este proceso no es reversible (Huamaní y Huamolle, 2017).

Figura 2

Mecanismos de adsorción



Fuente: (Musin, 2013)

2.1.4. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción representan la transferencia de masa en la que el agua se integra a un alimento ya sea mediante reacciones físicas o químicas por lo que llega a hidratarse (Badui, 2006). Así mismo, existe una relación matemática entre la masa del agua adsorbida (adsorbato) y la concentración del adsorbente una vez que alcanzan el equilibrio a una temperatura constante (Fiestas y Millones, 2019). Por ello es importante conocer la estructura de los alimentos secos que se almacenan en ambientes con alta humedad, la forma como se comporta la estructura de los alimentos ayudara a predecir la estabilidad en distintas condiciones de almacenamiento. Por otro lado (Mozaffari et al., 2022) mencionan que la isoterma de adsorción describe y predice la cantidad de material adsorbido en función de la aw a una temperatura constante. Existen diferentes metodologías de estudio para determinar las isotermas de adsorción, con fines prácticos se menciona las dos más utilizadas actualmente. La primera metodología es el método estático gravimétrico y la otra metodología es el método de punto de rocío dinámico. El método estático gravimétrico utiliza soluciones salinas sobresaturadas, donde las sales sobresaturadas tienen actividades de agua conocidas que van en un rango de 0.01 a 0.99. Esta metodología requiere microambientes controlados a una temperatura constante, lo que permite determinar el contenido de agua de equilibrio que alcanza un alimento. Por otro lado, el manual AquaLab (2015) describe la metodología del método de Punto de Rocío Dinámico (DDI), donde las isotermas se pueden generar mediante un análisis gravimétrico automatizado con el equipo llamado Vapor Sorption Analizer (VSA) por sus siglas en inglés que significa Analizador de Sorción de Vapor. El proceso consiste en rastrear gravimétricamente el cambio de peso de la muestra, a medida que la muestra se expone a diferentes humedades relativas o aw del aire a temperatura constante, mientras obtiene datos de porcentaje de contenido de humedad (agua) durante el proceso de humectación.

La gráfica de la isoterma obtenida, generalmente se representa con curvas sigmoideas del contenido de humedad (agua) de equilibrio de un producto vs la actividad de agua a una temperatura constante. Esto ayuda a predecir la estabilidad o inestabilidad de un alimento en proceso de almacenamiento.

Figura 3

Curvas típicas de las isotermas de adsorción y desorción de los alimentos





Existen cinco tipos de comportamiento de isotermas de adsorción que establecieron (Brunauer et

al., 1940), los mismos que se observan en la siguiente Figura.

Figura 4

Los cinco tipos de isotermas de adsorción de Van der Waals



Una breve descripción de cada tipo de isoterma es el siguiente:

Tipo 1: Pertenece a la isoterma de Langmuir, es una absorción que se da en la monocapa, esto sucede cuando la actividad de agua se incrementa al mismo tiempo que el contenido de humedad. Este tipo de isoterma normalmente llega a hidratar la superficie de la monocapa.

Tipo 2: Es una adsorción física que ocurre principalmente en la multicapa de un material, este tipo de isotermas tiene forma sigmoidea (donde las curvas van en dirección hacia arriba), este tipo de isotermas los materiales son considerados no porosos.

Tipo 3: Este tipo de isotermas también sucede la adsorción física que se da en la multicapa de un material lo que la diferencia del tipo II es cóncava que tiene una forma de J lo que hace que a menor contenido de humedad tienda a cero, pero difícilmente llegue a una actividad de agua de cero.

Tipo 4 y 5: Son isotermas de materiales porosos que describen la adsorción de un sólido hidrófilo hinchable hasta que se alcanza una hidratación máxima del sitio la hidratación se da tanto en la multicapa como en la monocapa.

Existen estudios en isotermas de adsorción mediante el método de punto de rocío dinámico en granos, harinas y productos deshidratados las cuales emplearon temperaturas en rangos de 25, 35, 45 °C en trigo de invierno rojo duro tratado con polvo inerte (Yao et al., 2020), en galleta durante el almacenamiento a 35 °C (Romani et al., 2016), en granos de cacao secos y tostados a temperaturas de 25, 30 y 40 °C (Collazos-Escobar et al., 2020) y en café soluble a temperaturas de 20, 25, 35 y 45°C.

2.1.5. Modelos matemáticos para isotermas de adsorción

Los modelos matemáticos típicos de isotermas permiten determinar contenidos de agua de equilibrio a partir de actividades de agua y sus constantes; las constantes de cada modelo matemático guardan relación directa con la temperatura, ya que dichas constantes varían con el cambio de temperatura (Pulla, 2011). Los modelos matemáticos pueden ser teóricos, empíricos o fenomenológicos y semiempíricos que modelan datos experimentales a curvas de adsorción. Los modelos teóricos pretenden interpretar la relación que existe entre el agua y la estructura del alimento, lo que ayuda comprender este último, con un significado teórico. Por otra parte, las ecuaciones empíricas o fenomenológicos tienen una interpretación física del alimento, dando a conocer los fenómenos de adsorción que existe entre el agua y el alimento lo cual conlleva a un mejor entendimiento de este último; finalmente los modelos semiempíricos tienen una interpretación más teórica que empírica de la estructura del alimento (Návar, 2010).

Los modelos matemáticos más utilizados para determinar humedad de equilibrio de isotermas en función a a_w y sus contantes son los modelos de: GAB, BET, Oswin, Smit, Chung-Pfost, Caurie, Halsey, Henderson, Peleg entre otros (Montes et al., 2009; Navia P. et al., 2013). Así mismo existen modelos matemáticos que determinan la a_w a partir del contenido de humedad de equilibrio, temperatura y sus constantes, algunos ejemplos de estos modelos matemáticos son Halsey modificado, Oswin modificado, Chung-Pfost modificado, Henderson modificado, entre otros (Choque-Quispe et al., 2019; Cortés et al., 2012; Pergher et al., 2016).

2.1.5.1. Modelo de Guggenheim Anderson de Boer (G.A.B.).

El modelo de GAB determina el comportamiento de sorción en una extensa a_w que está dentro de un rango de (0 - 0,9) por ello que es adecuado para analizar numerosos productos alimenticios. Este modelo en su ecuación contiene tres parámetros que se utiliza para el análisis

de adsorción y desorción (Zapana, 2017). El modelo de G.A.B. es uno de los pocos modelos matemáticos empíricos o fenomenológicos va que sus parámetros tienen significado físico. Labuza y Altunakar (2007) describen la importancia del modelo de G.A.B., ya que cuenta con tres parámetros X_m constante relacionada a la sorción en la monocapa, C_{GAB} es la energía requerida para la sorción en la monocapa y K_{GAB} es la energía requerida para que ocurra la sorción en la multicapa. Este modelo tiene como base al modelo matemático de B.E.T. (Brunauer - Emmet -Teller) que está basado en los mismos principios de la monocapa, que se le incorporo la constante K; el modelo de G.A.B. asume que las moléculas en la multicapa tienen relación con el adsorbente en valores de energía, similar a como ocurre en la monocapa. La constante K_{GAB} tiene un valor <1, ya que toma en cuenta la diferencia del calor de sorción en las multicapas y el calor de vaporización de agua (Dural y Hines, 1993). Los valores resultantes de las contantes del modelo matemático de GAB proporcionan información acerca del comportamiento de la adsorción. Cuando el valor de C_{GAB} es >1 y K_{GAB} <1 quiere decir que hay moléculas estructuradas tanto en la monocapa como en la multicapa y su comportamiento varia con referencia a las moléculas de fracción liquida, por otra parte, cuando $C_{GAB}=1$ se dice que no existe diferencia entre las moléculas de monocapa y de la multicapa. Sin embargo, mientras el valor de C_{GAB} se hace más grande, mayor será la fuerza de enlace del agua en la monocapa (agua fuertemente ligada) y mayor será la diferencia de energías entre las moléculas de monocapa y la multicapa (Quirijns et al., 2005). A continuación, se muestra la ecuación de G.A.B.:

$$X_e = \frac{X_m C_{GAB} K_{GAB} a_w}{(1 - K_{GAB} a_w)(1 - (1 - C_{GAB}) K_{GAB} a_w)}$$

(Ecuación 1)

Donde:

X_m: Humedad en la monocapa (g agua/g m.s).

Xe: Humedad en equilibrio (g agua/g m.s)

C_{GAB}: Constante de Guggenheim, característica del producto y relacionada con el calor de adsorción de la monocapa.

K_{GAB}: Es un factor que guarda relación con el calor de adsorción de la multicapa.

aw: actividad de agua

2.1.5.1.1. Energías de activación del modelo de G.A.B.

Las energías de activación del modelo de G.A.B. son parámetros en los cuales se trata de explicar la relación que tiene la actividad de agua en relación con la monocapa y multicapa de un alimento además de brindarnos información acerca de la energía que se requiere para que el agua se adsorba o elimine de su estructura (Pumacahua-Ramos et al., 2016; Vega et al., 2006). A continuación, se muestran las ecuaciones de energía de activación a partir del modelo de G.A.B.

$$X_{m} = X_{0} exp\left(\frac{\Delta H_{X}}{RT}\right)$$
(Ecuación 2)

$$C = C_{0} exp\left(\frac{H_{m} - H_{n}}{RT}\right) = C_{0} exp\left(\frac{\Delta X_{C}}{RT}\right)$$
(Ecuación 3)

$$K = K_{0} exp\left(\frac{H_{L} - H_{n}}{RT}\right) = K_{0} exp\left(\frac{\Delta X_{K}}{RT}\right)$$
(Ecuación 4)

Donde:

C₀, K₀: factores pre exponenciales, adimensionales

X₀: factor pre exponencial, % b.s.

H_m: entalpía de sorción de la monocapa (kJ/kg)

H_n: entalpía de sorción de la multicapa (kJ/kg)

H_L: entalpía de sorción de agua pura (kJ/ kg)

 ΔH_x : parámetro para expresar la dependencia del contenido de humedad en la

monocapa a una temperatura constante (kJ/kg)

T: es la temperatura absoluta (°K)

R: es la constante del gas ideal (0.46151 kj / kg.°K)

2.1.5.1. Modelo Halsey.

El modelo matemático de Halsey brinda información de sorción en las multicapas en un área relativamente grande de una superficie, este modelo se utiliza para analizar isotermas de sorción en distintos alimentos, teniendo un mejor ajuste para productos con alta concentración de almidón como el trigo, papa, maíz, sorgo, etc. los rangos de a_w en el que trabaja este modelo se encuentra entre 0.1 a 0.8 (Pulla, 2011). Se muestra la ecuación:

$$Xe = \left[-\frac{A}{\ln a_w}\right]^{\frac{1}{B}}$$
 (Ecuación 5)

Donde:

Siendo A, B constantes que dependen de la temperatura y naturaleza del producto. X_e: humedad de equilibrio expresada en base seca (g de agua/g de masa seca) a_w: actividad de agua

2.1.5.2. Modelo de Oswin.

EL modelo matemático de Oswin es una ecuación basada en términos matemáticos, las cuales dan como resultado las curvas sigmoidales, los rangos de a_w en que este modelo trabaja se encuentra entre (0,05 a 0,90) (Moreira et al., 2013). La ecuación se muestra a continuación:

$$X_e = A \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^B$$
 (Ecuación 6)

Donde:

A y B: son constantes del modelo de Oswin que tienen relación directa con la temperatura, para distintas isotermas.

X_e: humedad de equilibrio expresada en base seca (g de agua/g de masa seca)

aw: actividad de agua

2.1.5.3. Modelo de Henderson.

El modelo matemático de Henderson es uno de los más utilizados que realiza una descripción del comportamiento del agua en alimentos como cereales, granos y frutas, y trabaja en un rango de a_w que esta entre (0.10 a 0.75) (Zapana, 2017).La ecuación se muestra a continuación:

$$Xe = \left[-\frac{\ln(1-a_w)}{c}\right]^{\frac{1}{n}}$$
 (Ecuación 7)

Donde:

C y n: son constantes características del modelo, que dependen de la temperatura y la naturaleza del producto.

aw: actividad de agua

X_e: humedad de equilibrio expresada en base seca (g de agua/g de masa seca)

2.1.5.4. Modelo de Chung-Pfost.

El modelo propuesto por Chung-Pfost en 1967, es recomendado como estándar para describir los datos de equilibrio del contenido de humedad y la actividad del agua, en alimentos como los cereales y granos en función de la temperatura (Torres y Seijo, 2016). Se muestra la ecuación:

$$Xe = -\frac{1}{B} * \ln\left[-\frac{\ln a_w}{A}\right]$$
 (Ecuación 8)

Donde:

A y B: son constantes propias del modelo, que tienen dependencia de la temperatura y el producto

Xe: humedad de equilibrio expresada en base seca (g de agua/g de masa seca)

a_w: actividad de agua

2.1.5.5. Modelo de Peleg.

Este modelo es propuesto por Micha Peleg en (1993), es un modelo semiempírico con cuatro constantes y sus actividades de agua van desde 0.0 a 0.9. El modelo de Peleg ajusta apropiadamente las curvas de humedad de equilibrio de las isotermas de sorción a varios productos alimenticios.

$$Xe = k_1 a_w^{n_1} + k_2 a_w^{n_2}$$
 (Ecuación 9)

Donde:

 k_1 , n_1 , k_2 , y n_2 son constantes que dependen de la temperatura y el producto.

Xe: humedad de equilibrio expresada en base seca (g de agua/g de masa seca)

a_w: actividad de agua

2.1.6. Propiedades termodinámicas

Las propiedades termodinámicas son herramientas que permiten estudiar los fenómenos que el agua provoca en la estructura de un alimento; estas propiedades pueden determinarse a partir de las isotermas de adsorción (Alvarado, 2012). Las propiedades termodinámicas con respectos a las isotermas de sorción son la entalpía (H), entropía (S) y energía libre de Gibbs (G); estos parámetros permiten realizar el estudio de las variaciones dentro y sobre la superficie de un alimento que interactúa con el agua (Peralta, 2014). Las relaciones termodinámicas que existe entre el agua y el alimento permiten interpretar los resultados experimentales de las isotermas, estas propiedades permitirán conocer la energía libre y entalpía, esta última es un indicador de energía de adsorción de agua en estado de vapor que interactúa con la superficie de un alimento (Ovalle, 2015).

2.1.6.1. Calor isostérico de sorción.

El calor isostérico de sorción o entalpía está en relación con la energía intrínseca de un producto o alimento, este mismo es un indicador de las fuerzas de adsorción intermoleculares que atraen vapor de agua al alimento si su estructura lo admite. Aunado a esto, el calor isostérico neto (q_{st}) está definido como la diferencia del calor total de sorción (Q_{st}) y el calor de vaporización de agua pura (H_L) (Yogendrarajah et al., 2015). La entalpía es la energía que requiere o cede un compuesto a un sistema, para que ocurra un fenómeno de transferencia de moléculas ya sea al interior del compuesto o fuera de él; existen dos procesos en los cuales hay variación de entalpía (ΔH) , uno es cuando $\Delta H < 0$ entonces se dice que libera energía en el sistema (este fenómeno se denomina exotérmico), el otro caso es cuando $\Delta H > 0$ entonces se dice que absorbe energía del sistema se denomina endotérmico (Cengel et al., 2019). El calor isostérico neto de sorción esta dado por:

$$q_{st} = Q_{st} - H_L \tag{Ecuación 10}$$

El calor isostérico neto de adsorción o entalpía (q_{st}) para un contenido de humedad dado se calcula usando la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$q_{st} = R \frac{\ln{(\frac{a_{W2}}{a_{W1}})}}{(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})}$$
(Ecuación 11)

Donde:

R: es la constante de gas universal (0.46151 kJ / kg. °K).

aw1 y aw2: son actividades de agua
T_2 y T_1 (°K): son temperaturas absolutas que corresponden a a_{w2} y a_{w1} siendo T_2 la

temperatura máxima y T1 la temperatura mínima en estudio.

H_{L:} es el calor de la vaporización (kJ / kg).

 q_{st} : es el calor isostérico neto que se calcula a partir de la pendiente desarrollada trazando el $ln(a_w)$ versus 1/T para un valor de porcentaje contenido de humedad específico

2.1.6.2. Variación de entropía (Δ S).

La variación de entropía es una magnitud que mide el número de microestados equivalentes para un mismo macroestado de un sistema debido a su aplicación para cualquier elemento o sustancia (Ben, 2017). Así mismo, la variación de entropía de un material en la adsorción es la energía que indica la probabilidad de orden o desorden en que se encuentren las moléculas en un sistema, se dice que un sistema se encuentra en orden cuando Δ S<0, y cuando Δ S>0 se dice que el sistema se encuentra en desorden (Cengel et al., 2019); estos cambios de entropía de adsorción en un sistema son proporcionales al número de sitios disponibles de un material o alimento que están en relación a las fuerzas de atracción y repulsión en el sistema (Pumacahua-Ramos et al., 2017; Yogendrarajah et al., 2015)

Un estado con alta entropía es un estado muy probable, porque se puede alcanzar de muchas formas posibles equivalentes.

$$\Delta S = \frac{Q_{st} - \Delta G}{T}$$
(Ecuación 12)

2.1.6.3. Variación de energía libre de Gibbs (Δ G).

La variación de energía libe de Gibbs es una medida que sirve para indicar la espontaneidad que ocurre en un sistema estudiado, esta energía tiene relación directa con la variación de entalpía (ΔH) y variación de entropía (ΔS) . En la adsorción la variación de energía libre de Gibbs se utiliza

para saber si el agua tiene afinidad por el adsorbente (producto o alimento) (Pumacahua-Ramos et al., 2017).

$$\Delta G = RTln(aw)$$
 (Ecuación 13)

2.2. Antecedentes

2.3.1. Antecedentes nacionales

Pumacahua et al., (2016). Estudiaron las "Isotermas y calor isostérico de sorción de dos variedades de quinua peruana" determinaron por el método gravimétrico estático a cuatro temperaturas (40, 50, 60 y 70 °C) en ambientes de humedad relativa proporcionados por seis soluciones salinas saturadas. Se utilizaron seis ecuaciones matemáticas para modelar los datos experimentales: GAB, Oswin, Henderson, Peleg, Smith y Halsey. El calor isostérico de sorción se determinó utilizando los parámetros del modelo GAB. Todas las ecuaciones demostraron ser apropiadas por los coeficientes de determinación (R²) y (MA%E). La influencia de la temperatura se observó porque la adsorción de agua por los granos fue menor a temperaturas más altas. Los contenidos de humedad de equilibrio para la seguridad del almacenamiento, durante largos períodos de tiempo en una actividad de agua inferior a 0,65, fueron del 12-13%. El calor isostérico al 5% de humedad para los granos de la variedad Blanca de Juli fue de 3663 kJ/kg y para la variedad Pasankalla fue de 3393 kJ/kg. Los datos experimentales para el calor isostérico en función de la humedad se modelaron satisfactoriamente utilizando tres ecuaciones matemáticas.

2.3.2. Antecedentes internacionales

Collazos et al., (2020). Estudiaron las "Propiedades de adsorción de la dinámica del agua de los granos de cacao secos y tostados (*Theobroma cacao L*.)", este estudio tuvo como objetivo determinar las isotermas de adsorción de agua y las propiedades termodinámicas a temperaturas

de 25, 30 y 40 ° C y las actividades del agua entre 0,10 y 0,85 utilizando el método de punto de rocío dinámico. Se ajustaron trece modelos diferentes a los datos experimentales para representar la dependencia del contenido de humedad de equilibrio. Las isotermas de los granos de cacao secos y tostados mostraron un comportamiento típico de productos ricos en componentes solubles, según la clasificación Brunauer-Emmett-Teller (BET), la cual fue modelada satisfactoriamente utilizando las ecuaciones de Iglesias y Chirife y Kuhn, respectivamente. Las propiedades termodinámicas mostraron que el calor isostérico neto de adsorción y la energía libre de Gibbs disminuyeron con el contenido de humedad de equilibrio, lo que indica los cambios de energía y la espontaneidad durante el proceso de adsorción. La entropía integral de adsorción indicó las mejores condiciones para la estabilidad del producto durante el almacenamiento.

Noguera et al.,(2021). Estudiaron las "Isotermas dinámicas de sorción de humedad y propiedades termodinámicas de café soluble", el propósito de este trabajo fue obtener las isotermas dinámicas de humedad, modelizar su comportamiento y determinar las propiedades termodinámicas del café soluble. Las isotermas fueron obtenidas por el método dinámico de punto de roció (DDI) a 20, 25, 35 y 40°C dentro de un rango de actividad de agua (a_w) de 0.10-0.90. Las isotermas de sorción de café soluble exhibieron un comportamiento tipo III. El mejor ajuste de los datos experimentales se obtuvo con la ecuación de Peleg. El contenido de humedad de la monocapa (M₀), del modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET), disminuyó con el incremento de la temperatura, al igual que la superficie de adsorción del café soluble. Propiedades termodinámicas como calor isostérico neto de sorción, entropía de sorción y energía libre de Gibbs de sorción y la entropía disminuyeron al aumentar el contenido de humedad. La energía libre de Gibbs de adsorción cambió de -4906 a -225 J mol⁻¹ y se redujo con el incremento de la humedad.

Romani et al., (2016). Estudiaron el "El comportamiento de adsorción de humedad de la galleta durante el almacenamiento investigado mediante un nuevo método de punto de rocío dinámico", se estudiaron las relaciones entre los cambios en el contenido de humedad y algunas características de calidad de las galletas (humedad, valor de peróxido–PV y textura) durante 92 días de almacenamiento a 35 °C. Se utilizó el modelo G.A.B. para adaptarse a los comportamientos experimentales de sorción. Durante el almacenamiento, el contenido de humedad y de galletas aumentó, se observaron cambios significativos en los valores y la textura de PV, particularmente durante los primeros 40 días de almacenamiento. El contenido de humedad monocapa, obtenido por la ecuación BET, aumentó significativamente durante el almacenamiento de 1.473 a 2.080g agua/100g d.b., debido al aumento de los sitios activos para la retención de agua debido a los cambios químicos y físicos de los componentes principales, inducidos por el envejecimiento del producto.

III. Materiales y Métodos

3.1.Ubicación geográfica

Ubicación geográfica preexperimental.

Ubicación Política

Departamento	: Cusco
Provincia	: La Convención

Distrito : Santa Ana

Ubicación Geográfica

Altitud	: 1050 m.s.n.m
Coordenadas UTM	: 12°51'24"S
	72°41'29"W

Ubicación geográfica experimental.

Ubicación Política

Departamento	: Puno
Provincia	: San Román

Distrito : Juliaca

Ubicación Geográfica

Altitud	: 3828 m.s.n.m
Coordenadas UTM	: 15°29'17.3"S

70°08'59.2"W

3.2.Materia prima

Para este trabajo se utilizó granos de cacao chuncho (*Theobroma cacao L.*) seco de diferentes ecotipos debidamente fermentados y secados. Las muestras se obtuvieron de los predios

de Mesada Pata alianza y Sumbaylluyoc ubicado en el sector de Miraflores, del distrito de Echarati, Provincia de La Convención, Región Cusco del año 2021.

3.3.Equipos y Materiales

Equipos

- Equipo (AQUALAB Vapor Sorption Analizer)
- laptop con el software AQUALAB Vapor Sorption Analizer.

Materiales.

- Cuchara
- Guantes
- Bolsas herméticas

Reactivos y componentes del equipo.

- Agua deshionizada ultrapura (J.T. Baker)
- Desecadores
- tubos desecantes

Software

- Moisture Analysis Toolkit
- Microsoft Excel 2019
- Origin 2022b

3.4. Tipo y nivel de la investigación

3.4.1. Tipo de investigación.

El presente trabajo de investigación científica es de tipo experimental debido a que la temperatura influyó en la adsorción de agua en los granos de cacao chuncho seco.

3.4.2. Nivel de investigación

El presente trabajo de investigación es de nivel explicativo porque nos permite comprender de manera acertada los fenómenos que le ocurren a los granos secos de cacao chuncho en un ambiente de forma estadística.

3.5. Técnicas de recolección de información

3.5.1. Método para la obtención de la muestra

El beneficio de las mazorcas de cacao chuncho para la obtención de granos secos se realizó en el taller de procesos alimenticios (UNIQ) el proceso se observa en el diagrama de flujo (figura 5). A continuación, se describe el proceso de diagrama de flujo para la obtención de granos secos:

Figura 5

Proceso de obtención de granos secos de cacao chuncho



3.5.1.1. Identificación de árbol de cacao chuncho.

Para este trabajo de investigación, se solicitó la verificación y certificación de árboles de cacao chuncho a la agencia agraria de la provincia de la Convención, esto con la intención de obtener muestras. La agencia agraria en respuesta a nuestra solicitud dispuso de dos ingenieros agrónomos para la constatación y certificación respectiva de los árboles de cacao. El lugar donde se realizó dicha identificación fue en los predios de Mesada Pata alianza y Sumbaylluyoc ubicado en el sector de Miraflores coordenadas 12°45'14.6"S 72°34'35.4"W, del distrito de Echarati, Provincia de la Convención, Región Cusco del año 2021.

Figura 6

Visita de la agencia agraria para la verificación de los árboles de cacao chuncho



3.5.1.2. Recolección de mazorcas.

La recolección de las mazorcas se realizó con la ayuda de una medialuna, recolectando solo las mazorcas maduras de color entre amarillo y anaranjado de diferentes tamaños, este proceso se realizó en el mes de abril del 2021.

Figura 7

Mazorcas de cacao chuncho



3.5.1.3. Transporte.

Las mazorcas se trasladaron en costales hacia el taller de procesamiento de alimentos de la Universidad Nacional Intercultural de Quillabamba (UNIQ).

3.5.1.4. Lavado.

Se hizo el lavado respectivo con agua con el fin de eliminar todo tipo de suciedad e impurezas para luego ser secados, este proceso se realizó a fin de evitar cualquier tipo de contaminación de la muestra.

3.5.1.5. Selección.

Se seleccionaron las mazorcas buenas de las dañadas o malogradas y toda mazorca que no sea apto para su quebrado.

3.5.1.6. Quebrado.

Se realizó el quiebre de las mazorcas con la ayuda de un cuchillo, esta acción se hizo con el envés del cuchillo para evitar dañar a los granos, y para la recepción de los granos se utilizó un balde de plástico.

3.5.1.7. Pesado.

Después del quebrado se realizó el pesado de los granos con mucilago, con una balanza marca (Torrey L-EQ 5/10).

3.5.1.8. Fermentación.

Para este proceso se utilizó el protocolo de microfermentación de cacao(Arévalo G., n.d.) (se muestra en anexo 01) que se adaptó para la cantidad de granos usado; una vez obtenidos los granos frescos, se pesó en una balanza marca (Torrey L-EQ 5/10), los granos fueron colocados en un balde de 4 litros, previamente se hizo agujeros en la base del balde, para que filtre el mucilago de los granos; el cual se colocó sobre otro balde para contener el mucilago. Así mismo se hicieron tres orificios en la tapa del balde para colocar sensores de temperatura marca vernier, pH-metro marca vernier PH-BTA, estos dos sensores se lectura en un registrador de datos LABQUEST3 marca vernier, seguidamente se colocaron los granos frescos de cacao con los sensores en la tapa para monitorear la fermentación de los granos. La fermentación se hizo a una temperatura de 45°C, se mantuvo sin remoción hasta el tercer día. A partir del tercer día se realizó una remoción cada 24 horas.

Figura 8

Programación del equipo LABQUEST para la obtención de datos con el Dr. Augusto Pumacahua Ramos



3.5.1.9. Pesado

Después del fermentado se realizó el pesado de los granos fermentados, con una balanza marca (Torrey L-EQ 5/10).

3.5.1.10. Secado de los granos de cacao

Finalizada la fermentación se procedió con el secado, se fraccionaron en partes iguales (2 bandejas), seguidamente se colocaron las bandejas en la estufa a una temperatura de 50°C. El proceso de secado duró 5 días en total con 8 horas de secado en estufa y 16 horas de reposo por día. Este proceso se realizó con la finalidad de simular un secado solar.

Finalmente se guardaron las muestras en bolsas herméticas, para posteriormente realizar el análisis proximal de los granos en el laboratorio de la UNSAAC facultad de ciencias.

3.5.2. Análisis proximal

Las muestras de granos de cacao previamente secos se trasladaron en bolsas herméticamente selladas desde la ciudad de Quillabamba a la ciudad del Cusco. El análisis proximal se realizó en el laboratorio de análisis químico de la UNSAAC del departamento académico de química, los análisis que se realizaron fueron humedad %, proteínas %, grasa %, cenizas %, fibra % y carbohidratos.

3.5.3. Isotermas de adsorción

La determinación de las Isotermas de Adsorción de cacao chuncho (*Theobroma cacao L.*) seco se realizó en el laboratorio de química de la facultad de Ingeniería de Alimentos de la Universidad Nacional de Juliaca (UNAJ), dirección Nueva Zelandia 631, Juliaca 21101. El mencionado laboratorio está situado a aproximadamente 3800 m de altitud. Aunque hay una gran diferencia de altitud en relación con la zona de cultivo (Aprox. 1050 m de altitud), las propiedades del aire son las únicas responsables de los cambios de contenido de agua de los granos.

3.5.4. Diseño experimental

Para determinar las isotermas de adsorción se utilizó la metodología de punto de rocío dinámico (DDI), haciendo uso del equipo: analizador de sorción de vapor (VSA Aqualab Decagon Devices, Inc. Pullman, WA). La a_w se incrementó entre 0.100 y 0.800 con un caudal de 100 ml/min. a temperaturas de 25, 35 y 45°C, con una resolución de 0.010 a_w. La ganancia en el peso de la

muestra en cada a_w durante el ensayo se convirtió en contenido de humedad (% b.s) usando el valor de humedad inicial.

El procedimiento del experimento consistió en colocar 2 a 3 granos secos de cacao en la cámara de muestras (charola de muestras) según la capacidad del equipo VSA, acto seguido se procedió a cerrar el compartimiento donde se encuentran las muestras con su propia manija de seguridad del equipo, a continuación se controló el procedimiento de recolección de datos desde el software Moisture Analysis Toolkit el cual almacenó datos de tiempo, temperatura, actividad de agua, peso, potencial de agua, % cambio de peso y % de contenido de humedad; Además este mismo software tiene integrado los modelos matemáticos de G.A.B., B.E.T. y DLP, el cual permite realizar modelamientos matemáticos con cada uno de ellos obteniendo así sus constantes de estos modelos; finalmente todos estos datos se exportaron al software Microsoft Excel 2019 este diseño experimental ha sido empleado en otros trabajos de investigación similares como; cacao colombiano mencionado por Collazos-Escobar et al., (2021) y café tostado especial mencionado por Collazos-Escobar et al., (2021) y café tostado especial mencionado por Collazos-Escobar et al., (2021) y café tostado especial mencionado por Collazos-Escobar et al., (2022).

Figura 9

Experimento con el equipo Analizador de Sorción de Vapor (VSA)



3.5.4.1. Verificación del equipo

Para realizar el experimento se tiene que verificar el correcto funcionamiento del equipo para lo cual se procede a describir paso a paso cada proceso:

- Revisar el nivel del contenedor del agua deshionizada ultrapura este en los niveles adecuados.
- Revisar la coloración de los desecadores (el color azul claro nos indica que está en óptimas condiciones; de estar en color violeta o fucsia debe reemplazarse los desecadores).

- Limpieza de cámara para las muestras (bandeja de muestras)
- Conexión mediante cable de USB del equipo AQUALAB a una computadora con el software previamente instalado para el almacenamiento de datos.

3.5.5. Ajuste de las isotermas

Para ajustar las isotermas de adsorción se aplicaron las ecuaciones 1, 5, 6, 7, 8 y 9.

Los datos experimentales fueron ajustados a los modelos matemáticos propuestos, para lo cual se empleó la metodología estadística de: coeficiente de determinación (R²), porcentaje de error medio relativo (%) E y error cuadrático medio RMSE, estos coeficientes son indicadores de la calidad de ajuste entre los datos experimentales y los modelos matemáticos. Todos estos ajustes se trabajaron el programa Microsoft Excel 2019 y las gráficas se trabajaron en programa Origin 2022b.

$$R^{2} = \frac{\sum_{N}^{i=1} (X_{ei} - X_{e})^{2}}{\sum_{N}^{i=1} (X_{ci} - X_{e})^{2}}$$
(Ecuación 14)

$$(\%)E = \frac{100}{N} \sum_{i=1} \frac{X_{ei} - X_{ci}}{X_{ei}}$$
(Ecuación 15)

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (X_{ei} - X_{ci})^{2}}{N}}$$
(Ecuación 16)

Donde:

 X_{ei} : es el contenido de humedad experimental (g agua/ g m.s.) X_{ci} : es el calculada a partir de cada modelo (g agua/g m.s.)

- X_{e} : Promedio del contenido de humedad obtenido del modelo predictivo.
- N : es el número de datos

3.5.6. Determinación de las energías de activación a partir del modelo de G.A.B.

Para la determinación de las energías de activación se utiliza las constantes X_m , k, y C del modelo matemático de G.A.B. mostrados en las ecuaciones 2, 3 y 4. Al multiplicar la pendiente de la curva, obtenido al graficar el logaritmo de las contantes versus la inversa de la temperatura absoluta, con la constante del vapor de agua permiten obtener las energías de activación, H_X, H_C y H_K. Los valores de estas constantes deben tener una relación directa con la inversa de la temperatura absoluta, verificado por el coeficiente de determinación R². El significado físico de la energía de activación es que estas se utilizan para alcanzar la humedad de equilibrio Xe (Pumacahua Ramos et al., 2017;Villa-Vélez et al., 2015).

3.5.7. Determinación de las propiedades termodinámicas

Se determinaron las propiedades termodinámicas de los granos de cacao chuncho seco en función al mejor modelo matemático que ajuste a los datos experimentales. Para ello se evaluó las siguientes propiedades termodinámicas:

Calor isostérico de adsorción. - El calor isostérico neto de sorción o entalpía de sorción (q_{st}) se determinó mediante la ecuación 11 y con la ecuación 10 se determinó el calor total de sorción (Q_{st}) .

Entropía de adsorción. - El cambio de entropía de adsorción (Δ S) se determinó mediante la ecuación 12.

Energía libre de Gibbs. - El cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG) se determinó mediante la ecuación 13.

IV. Resultados y Discusión

4.1.Identificación de árbol de cacao chuncho

Se obtuvo la certificación de los árboles de cacao chuncho, de estos árboles se obtuvieron los frutos de cacao y sus granos fueron las muestras para el experimento. El documento se muestra en el (anexo 02).

4.2. Obtención de la muestra

En el diagrama de flujo se observan los resultados de pérdidas de masa obtenidos en cada proceso para la obtención de granos de cacao chuncho.

Figura 10

Diagrama de bloques para la obtención de granos secos



En la Figura 10 se observa el resultado del proceso de pérdida de masa para la obtención de granos secos de cacao chuncho desde la recolección de mazorcas hasta obtener granos secos, en el grafico se muestra que pierde 10.20 kg de cascara de cacao en el desmazorcado, 0.621 kg en el fermentado y en el secado 0.874 kg, total de perdida 11.668 kg con una obtención de granos secos de 1.505 kg.

4.3.Fermentación

Figura 11

Fermentado de granos de cacao Chuncho



En la Figura 11 se observa las curvas de fermentado de granos de cacao chuncho durante 144 horas a una temperatura de 45 °C, la temperatura en el centro del balde ascendió desde 26°C (temperatura ambiente) hasta 49°C y la temperatura en el borde del balde también se incrementó desde 26°C a 47.4 °C; Estos incrementos ocurrieron porque los granos de cacao estabilizaron su temperatura con la temperatura de la estufa, así mismo se observa para ambas temperaturas que se vuelven constantes desde las 8 horas hasta las 72 horas, esto se debe a que no se realizó remoción de los granos hasta el tercer día, pasado las 72 horas se aprecia un incremento de las temperaturas siendo la temperatura en el centro mayor que en el borde del balde, esto se debe a que los granos de cacao generan su propio calor mientras más juntos se encuentren y los microorganismos consumen los azucares del mucilago. Por otra parte, el pH vario de 3.77 hasta 4.29 con una tendencia de ácido a neutro. En este proceso de fermentación de granos de cacao chuncho eliminan el mucílago, el embrión muere, mejora su apariencia, conservando un porcentaje de antocianinas y alcaloides propios del cacao. Durante el proceso de fermentación los microorganismos fermentadores comienzan a descomponer azucares para así formar alcohol, que posteriormente formaran ácido láctico, ácido acético; estos cambios bioquímicos ocurren dentro de la almendra (Cubillos et al., 2008).

4.4.Análisis proximal

Resultados del análisis proximal de granos secos de cacao chuncho.

Tabla 3

Categoría	Cantidad
Contenido de humedad %	6.69 ± 0.23
Proteína %	9.11 ± 0.46
Grasa %	58.28 ± 0.73
Ceniza %	2.91 ± 0.04
Fibra %	7.40 ± 0.13
Carbohidratos %	25.98 ± 0.30

Análisis proximal de granos secos de cacao chuncho

En la Tabla 3 se muestra los resultados del análisis proximal en granos de cacao chuncho, donde se observa alto contenido de humedad de 6.69% con relación a las variedades de cacao nacional Ecuador 6.03 %, CCN51 de Perú 6.02%, CCN51 Ecuador 6.00%, ICS 6 Perú 5.49% reportados por Andrade et al. (2019). Así mismo Collazos et al. (2020) obtuvieron bajo contenido de humedad de 5.04% en granos de cacao de la región de Huila Colombia. Referente al contenido de humedad% la NTP-ISO 2451 (2021) y Caobisco et al. (2015) indican que él contenido de humedad sea < 7.5, ya que si sobrepasa estos niveles de porcentaje que son vulnerables al ataque de microorganismos que dañan al grano. Por otra parte, el contenido de proteína es de 9.11% que fue superior a las variedades de cacao Nacional Ecuador 8.60%, CCN51 Ecuador 8.08 % e inferior a las variedades de CCN51 de Perú 14.23%, ICS 6 Perú 15.58%. El porcentaje de grasa del cacao chuncho es de 58.28 % siendo superior a las variedades de cacao Nacional Ecuador 50.87 %, CCN51 Ecuador 51.02 %, CCN51 de Perú 47.28 %, ICS 6 Perú 45.28 % y cacao Huila Colombia 43.1%. En referencia al porcentaje de cenizas 2.91% del cacao chuncho es superior a las variedades de cacao Nacional Ecuador 2.23 %, CCN51 Ecuador 2.73 %, CCN51 de Perú 2.22 %, ICS 6 Perú 2.41 %. Para el porcentaje de fibra fue de 7.40 % en granos de cacao chuncho siendo superior con relación a las variedades de cacao Nacional Ecuador 4.64 %, CCN51 Ecuador 4.28 %, CCN51 de Perú 5.74 %, ICS 6 Perú 7.10 %, finalmente el porcentaje de carbohidratos 25.98 % es inferior a las variedades de cacao Nacional Ecuador 32.28 %, CCN51 Ecuador 32.17 %, CCN51 de Perú 30.24 %, ICS 6 Perú 31.24 %. Las diferencias en los resultados son debido a las variedades de cacao, ya que el cacao chuncho resalto en ceniza, fibra, grasa y proteína con relación a las variedades de Nacional Ecuador, CCN51 Ecuador, CCN51 de Perú, ICS 6 Perú (Andrade et al., 2019) y cacao Huila Colombia (Collazos-Escobar et al., 2020).

4.5.Isotermas de adsorción

En la tabla 4 se muestran los resultados promediados de las $a_w y \%$ de contenido de humedad de equilibrio obtenidos en el experimento a tres temperaturas 25°C, 35°C y 45°C. Los

promedios se realizaron con fines prácticos debido a la cantidad de datos que se obtuvo del equipo VSA por el método DDI; para cada temperatura fueron diferentes las cantidades de datos teniendo para 25°C un total 177 datos, 35 °C 145 datos y 45 °C 106 datos, al ser una cantidad extensa se tomaron datos con rangos de 0.02 de a_w, con estos promedios la cantidad de datos se redujo a 28 datos para cada una de las temperaturas y ser presentados en este trabajo.

Tabla 4

0	% de contenido de	% de contenido de			% de contenido de
aw	humedad de	aw	humedad de	aw	humedad de
e	quilibrio (b.s.) 25°C		equilibrio (b.s.) 35°C		equilibrio (b.s.) 45°C
0.1310	7.22	0.1233	6.69	0.1184	6.03
0.1689	7.21	0.1615	6.77	0.1557	6.10
0.1969	7.34	0.1855	6.78	0.1750	6.10
0.2229	7.35	0.2074	6.78	0.2005	6.12
0.2509	7.36	0.2393	6.79	0.2337	6.08
0.2726	7.36	0.2625	6.75	0.2626	6.08
0.2965	7.34	0.2896	6.75	0.2949	6.09
0.3225	7.34	0.3198	6.75	0.3169	6.09
0.3411	7.32	0.3476	6.75	0.3429	6.08
0.3675	7.33	0.3613	6.74	0.3710	6.07
0.3911	7.33	0.3949	6.74	0.4083	6.11
0.4161	7.34	0.4182	6.73	0.4241	6.13
0.4450	7.34	0.4379	6.76	0.4450	6.15
0.4629	7.35	0.4683	6.78	0.4722	6.20

Resultado de actividades de agua y % contenido de humedades de equilibrio a tres temperaturas

	% de contenido de % de contenido de			% de contenido de	
aw	humedad de	aw	humedad de	aw	humedad de
e	equilibrio (b.s.) 25°C		equilibrio (b.s.) 35°C		equilibrio (b.s.) 45°C
0.4909	7.35	0.4925	6.80	0.4955	6.29
0.5203	7.38	0.5180	6.87	0.5232	6.44
0.5440	7.41	0.5417	6.94	0.5450	6.60
0.5675	7.47	0.5642	7.09	0.5668	6.79
0.5929	7.59	0.5936	7.43	0.5946	7.10
0.6187	7.85	0.6207	7.82	0.6202	7.45
0.6432	8.27	0.6452	8.18	0.6465	7.86
0.6671	8.74	0.6698	8.64	0.6679	8.25
0.6937	9.29	0.6940	9.19	0.6937	8.85
0.7159	9.83	0.7182	9.81	0.7187	9.54
0.7399	10.55	0.7435	10.57	0.7415	10.29
0.7643	11.50	0.7655	11.31	0.7642	11.18
0.7886	12.62	0.7898	12.24	0.7894	12.14
0.8110	13.61	0.8145	13.31	0.8039	12.69

Los rangos de actividades de agua y % de contenido de humedad de equilibrio fueron establecidos por el equipo VSA.

En la tabla 4 se puede apreciar valores de a_w vs % de contenido de humedad de equilibrio crítica con los siguientes valores; para 25°C 0.6937 de a_w con un contenido de humedad de equilibrio de 9.83%, para 35°C 0.6940 de a_w con un contenido de humedad de equilibrio de 9.19% y para 45°C 0.6937 de a_w con un contenido de humedad de equilibrio de 8.85%; según el

experimento no se debe superar los valores antes mencionados para garantizar que los granos puedan almacenarse apropiadamente. Al respecto (Badui, 2006; Gutiérrez, 2000) sostienen que el desarrollo de hongos, levaduras y bacterias empiezan a desarrollarse a partir de 0.69 a_w; así mismo (Inacal, 2018, 2021) recomienda que el contenido de humedad para granos secos de cacao no debe superar 8.0%; por lo que es importante considerar los cambios de a_w vs % de contenido de humead de equilibrio a diferentes temperaturas, para garantizar un almacenamiento adecuado de granos secos de cacao chuncho.

Figura 12



Porcentaje de variación de peso de los granos de cacao chuncho vs tiempo.

En la Figura 12 se aprecia el % de variación de peso de los granos de cacao chuncho vs el tiempo, en los cuales se aprecia que, a mayor temperatura varia con mayor facilidad el % de peso, este último tiene relación con el % de contenido de humedad de equilibrio, lo que indica que los

granos secos de cacao chuncho alcanzan el equilibrio con el agua en menos tiempo, sin embargo, el % de contenido de humedad de equilibrio es menor cuando la temperatura se eleva. Rathore y Singh (2018) mencionan que la temperatura tiene una relación inversa significativa con el contenido de humedad de equilibrio, existe una disminución del contenido de humedad con el incremento de temperatura. Las moléculas de agua a altas temperaturas se activan y alcanzan altos niveles de energía, disminuyendo así la estabilidad y mejorando la separación de los sitios de unión en los alimentos, lo que provoca que el contenido de humedad de equilibrio tenga valores cada vez menores cuando la temperatura se incrementa.

Figura 13

Isotermas de Adsorción de granos de cacao chuncho a 25°C, 35°C y 45°C



En la Figura 13 se muestran las isotermas de adsorción para granos de cacao chuncho seco a las temperaturas de 25°C, 35°C y 45°, por el método DDI.

Se observa que las isotermas de adsorción en granos secos de cacao chuncho por el método DDI resultantes, de acuerdo con su forma de J son característicos de las curvas tipo III, según la clasificación de Brunauer-Emmett-Teller (BET), que es típica de productos alimenticios ricos en componentes solubles y azucares. Resultados similares de trabajos de investigación en el equipo VSA por la metodología DDI de isotermas de adsorción de tipo III se realizaron en granos de cacao secos y tostados a temperaturas de 25, 30 y 40 °C presentado por Collazos-Escobar et al.,(2020), Así mismo Collazos-Escobar et al., (2022) realizó otro estudio en café variedad cv. Colombia en tostado especial molido a temperaturas de 25, 35 y 45 °C, con respecto al mismo tema Collazos-Escobar et al., (2019) hizo estudios en café tostado molido en las variedades Colombia, castillo y caturra a temperaturas de 25, 30, 40°C; En todas estas investigaciones se hizo énfasis en la solubilidad, cantidad de azucares y sales de estos alimentos. Por otra parte, Alakali et al., (2009) sostienen que las isotermas del tipo III son ricos en carbohidratos y sales; esto es acorde con los resultados obtenidos en el análisis proximal para granos secos de cacao chuncho ya que es el segundo componente en mayor proporción son el % de carbohidratos mostrado en la Tabla 2 del análisis proximal.

Así mismo existen diversos estudios de investigación en alimentos sobre isotermas de adsorción que tienen forma sigmoidea tipo III. Por ejemplo, el polvo de pulpa de mango liofilizado referido por Moreira et al., (2013), las galletas comerciales referido por (Romani et al., 2016), polvo de centella asiática (Azhar et al., 2020) y polvo deshidratado de guanábana (Villacorta, 2015).

4.6. Ajuste de datos experimentales con modelos matemáticos

En la Tabla 5 se muestran los resultados de cada una de las constantes de los modelos matemáticos de GAB, Halsey, Oswin, Henderson, Chung-Pfost y Peleg a temperaturas de 25, 35 y 45°C contrastando el ajuste con criterios estadísticos de R², MRSE y %E.

Tabla 5

Valores de las constantes de seis modelos matemáticos y criterios estadísticos para el ajuste de valores experimentales

Modelo matemático	Constantes	25°C	35°C	45°C
	X_{m}	3.8198	3.7255	3.6553
	С	10926.4524	10225.2395	10029.7297
	Κ	0.9044	0.9020	0.8737
U.A.D.	\mathbb{R}^2	0.9452	0.9271	0.9497
	MRSE	0.7163	0.7850	0.7328
	%E	9.7412	7.8796	8.0323
	А	24.5627	30.4192	30.7495
	В	1.8281	1.9585	1.9535
Halsey	\mathbb{R}^2	0.9303	0.9494	0.9333
	MRSE	0.7262	0.7846	0.7650
	%E	6.5164	7.5756	8.6233
	А	7.1685	7.4054	7.0993
	В	0.4325	0.3903	0.4010
Oswin	\mathbb{R}^2	0.9017	0.9212	0.9002
	MRSE	0.7991	0.7930	0.8589
	%E	7.7159	8.1881	10.8182
	С	0.0385	0.0254	0.0190
	n	1.4560	1.6306	1.7799
Henderson	\mathbb{R}^2	0.8574	0.8802	0.8445
	MRSE	0.8988	0.9028	0.9650
	%E	9.5234	10.3894	13.1710
	А	4.6578	4.7634	4.8809
Chung-Pfost	В	0.2364	0.2416	0.2569
	\mathbb{R}^2	0.8506	0.8831	0.8546
	MRSE	0.8829	0.8799	0.9402
	%E	8.7244	9.6079	12.3131
Dalaa	K_1	7.2538	6.6790	6.0252
Peleg	\mathbf{N}_1	0.0001	0.0001	0.0001

K2	29.0238	22.9037	25.1283
N_2	7.2146	6.0219	6.0059
R ²	0.9980	0.9988	0.9990
MRS	SE 0.2978	0.2709	0.2547
%E	0.9157	0.9108	0.7822

Nota. X_m = Humedad de la monocapa (g agua/g m.s), C y K = cte. de G.A.B., R² = coeficiente de determinación, MRSE = error cuadrático medio, %E = porcentaje de error medio relativo, A y B = cte. de Halsey, C y n = cte. de Henderson, A y B = cte. Oswin, K₁ N₁ K₂ N₂ = cte. de Peleg.

Los datos experimentales obtenidos de la isotermas de adsorción en granos de cacao chuncho seco por el método DDI se ajustaron a modelos matemáticos de G.A.B., Halsey, Oswin, Henderson, Chung-Pfost y Peleg teniendo como mejor ajuste a los modelos de G.A.B., Halsey y Peleg ya que tuvieron un $R^2 \ge 0.9$, MRSE con tendencia a "0" y %E $\le 10\%$. De estos tres modelos matemáticos los que más resaltan son los modelos de G.A.B. y Peleg.

El modelo matemático de G.A.B. proporciona una estimación del contenido de humedad en la monocapa durante el almacenamiento en granos deshidratados, del mismo modo brinda datos de calores de adsorción en granos deshidratados cuando existe un incremento o disminución secuencial de sus constantes en relación con la temperatura. Las constantes del modelo G.A.B. (X_m, C y K) mostraron esta dependencia. El contenido de humedad de la monocapa (X_m), disminuyo a medida que incrementaba la temperatura las cuales variaron de 3.8198% a 25 °C y 3.6553% a 45 °C. Resultados similares para X_m, se registraron en trabajos de investigación como isotermas de adsorción en pulpa de camote morado de malasia descrito por Saleh et al.,(2018), isotermas de adsorción en materiales de bioplástico de harina de yuca descrito por Navia et al. (2012) e isotermas de adsorción de humedad de la semilla de Jamaica descrito por Domínguez-Domínguez et al.,(2007). En cada una de estas investigaciones hubo una disminución de X_m a medida que incrementaba la temperatura. Según Mohsenin (2020); Fasina (2006); Westgate et al.,(1992) sostienen que la disminución de contenido de humedad de la monocapa (X_m) se debe al incremento del grado de desorden molecular de agua adsorbida en la superficie del grano, a medida que cambia la temperatura, también cambia la excitación de las moléculas, así como la distancia, por ende, la atracción entre ellas.

La constante C también mostró disminución con el incremento de la temperatura con valores de 10926.4524% a 25°C y 10029.7297% a 45 °C, esta disminución tiene relación con lo que sostiene Gabas et al., (2007) los cueles indican que a bajas temperaturas la fuerza de interacción entre adsorbato-adsorbente sufre un aumento de los valores de las constantes C. Del mismo modo la constante K disminuyó de 0.9044% a 25 °C y 0.8737 a 45 °C; Al respecto Timmermann (2003) afirma que la constante K del modelo G.A.B. se incrementa con la fuerza de interacción entre adsorbato-adsorbente, también sostiene que valores superiores a 1 son físicamente inadecuados ya que esto indicaría una adsorción infinita. En este trabajo, todos los valores de la constante K fueron menores a 1. Resultados similares donde las constante C y K disminuyeron a medida que la temperatura se incrementa en trabajos de investigación como en polvo de pulpa de mango liofilizado descrita por Moreira et al.,(2013).

Figura 14

Ajustes de isoterma de adsorción a temperatura de 25, 35, 45 °C con el modelo de G.A.B.



En las Figuras 14A, 14B y 14C se muestran las gráficas del ajuste del modelo matemático de G.A.B. a los resultados experimentales estudiados a tres temperaturas 25,35 y 45°C; Para cada temperatura estudiada, los datos experimentales de actividades de agua fueron las siguientes: para 25°C (0.131-0.810), para 35°C (0.123-0.816) y para 45°C (0.118-0.804), estos rangos se aprecian

en la tabla 4; Los rangos de actividades de agua para el modelamiento de G.A.B. a las tres temperaturas en estudio estuvo entre (0.001-0.990).

Figura 15

Ajustes de isoterma de adsorción a temperatura de 25, 35, 45 °C con el modelo de Peleg



En las Figuras 15A, 15B y 15C se muestran las gráficas del ajuste del modelo matemático de Peleg a los datos experimentales estudiados a tres temperaturas 25,35 y 45°C; Los rangos de

actividades de agua tanto experimentales como del modelamiento a la ecuación matemática de Peleg fueron los mismos empleados en modelo matemático de G.A.B.

Como se puede observar en los gráficos del modelamiento de Peleg y los datos experimentales mostrados en la tabla 4 con parámetros estadísticos de estimación como R², MRSE y %E muestran que el modelo de Peleg tuvo un mejor ajuste a los resultados experimentales en estudio.

4.7. Energías de activación a partir del modelo de G.A.B.

En la Tabla 6 se muestra los datos de Energías de Activación obtenidos a partir del modelo de G.A.B.:

Tabla 6

Resultados de energías de activación a partir del modelo de G.A.B. a tres temperaturas de 25, 35, 45°C.

Energías de activación	Constantes	(kJ/kg)	(kJ/mol)	Constantes	Adimensional
E _a (entalpía de sorción de	Hx	96.4750	1.7380	Xo	1.8933
la primera monocapa)					
E _a (entalpía de sorción de	Hc	188.4806	3.3955	Co	2.2082
la monocapa)					
E _a (entalpía de sorción de	Нк	74.8778	1.3489	K ₀	1.8961
la multicapa)					

Según los datos de la Tabla 6, se muestra los resultados obtenidos de energías de activación aplicando la regresión lineal para las constantes X_0 , C_0 y K_0 que se obtienen a partir del modelo de G.A.B. La energía de activación para el contenido de agua de humedad de la monocapa (H_x) es de 96.4750 kJ/kg ó (1.7380 KJ/mol), este valor de H_x representa la energía necesaria para romper la

primera monocapa de agua en el grano (Soekarto y Steinberg, 1981). Resultados similares de mostraron para la E_a con dependencia del contenido de humedad de la monocapa H_X en harina de trigo integral (1.128 kJ/mol) (Martín-Santos et al., 2012). Por otra parte, el valor de la E_a en relación con la entalpía de adsorción de la monocapa (H_C) es de188.4806 kJ/kg o (3.3955 KJ/mol), esto indica una superioridad ante el valor de la entalpía de la multicapa H_K que es de 74.8778 kJ/kg ó (1.3489 KJ/mol), resultados similares obtuvieron en trabajos de investigación como harina de trigo integral donde obtuvieron H_C=10.796 kJ/mol y H_K=0.489kJ/mol (Martín-Santos et al., 2012), granos de maíz morado variedad Canteño obtuvieron H_C=18.843 kJ/mol y H_K=6.820 kJ/mol según (Choque-Quispe et al., 2022), en dos variedades de granos de quinua peruana Blanca Juli (H_C=338.78 kJ/kg y H_K=297.17 kJ/kg) y Pasankalla (H_C=423.84 kJ/kg y H_K=89.66 kJ/kg) según (Pumacahua-Ramos et al., 2016). Esta tendencia indica que las moléculas de agua en la monocapa del grano necesitan mayor energía para romper esta barrera (H_C), a comparación de la multicapa (H_K) la cual requiere una menor energía (Horta et al., 2011).

4.8. Propiedades termodinámicas

Las propiedades termodinámicas se determinaron a partir del modelo de Peleg, ya que este modelo fue el que tuvo un mejor ajuste a las temperaturas en estudio con ($\mathbb{R}^2 \ge 0.9990$, MRSE = 0.2547 y %E = 0.7822). Para determinar las propiedades termodinámicas del agua se utilizaron los resultados obtenidos a partir de a_w y los contenidos de humedades de equilibrio (X_e). Se utilizó el modelo de Peleg (Ecuación 9), para determinar los valores de X_e entre 7.35 a 16.75%, esto mediante la interacción utilizando la herramienta Solver© del programa Excel 2019© en Windows 10©, con un valor inicial arbitrario. Con la a_w determinada a temperaturas de 25, 35 y 45 °C, con los cuales se determinaron las propiedades termodinámicas (Ecuaciones. 10, 11, 12 y 13) (Pumacahua-Ramos et al., 2017).

4.8.1. Calor isostérico de adsorción

Figura 16

Calores isostérico experimentales de adsorción de agua calculados



Como se observa en la Figura 16 tanto el calor isostérico neto de adsorción (q_{st}) y el calor isostérico total de adsorción (Q_{st}) muestran valores positivos con una disminución progresiva que ocurre a mediada que el contenido de humedad (% kg agua/kg base seca) aumenta; los rangos de resultados son: para q_{st} (722.50 a 28.65 kJ/kg.°K) y para Q_{st} (3140.86 a 2447.01 kJ/kg°K). Lo que quiere decir que el fenómeno que ocurre es un proceso endotérmico, esto nos indica que los granos secos de cacao chuncho toman energía del sistema para adsorber el agua en su estructura, en consecuencia, a medida que se incrementa el % contenido de humedad de los granos en el experimento realizado, la capacidad de los granos secos de cacao tiende al equilibrio por lo que el calor isostérico disminuye (Badui, 2006; Cengel et al., 2019). Resultados similares obtuvieron en

trabajos de investigación como en granos de cacao secos y tostados (Collazos-Escobar et al., 2020), café soluble (Noguera y Rivero, 2021), polvo de centella asiática (Azhar et al., 2020) y (Mallek et al., 2020).

4.8.2. Entropía de sorción

Figura 17

Variación de entropía del agua en granos de cacao chuncho seco en función al contenido de humedad de equilibrio



En la Figura 17 se muestran las variaciones de entropía (Δ S) para las tres temperaturas en estudio, se observa que los valores obtenidos son positivos, pero que tienen una disminución de entropía a medida que incrementa el contenido de humedad (% kg agua/kg base seca) para cada temperatura; los rangos de resultados en que disminuyeron fueron: para 25°C (10.914 a 8.278kJ/kg.°K), para 35°C (10.465 a 8.004 kJ/kg.°K) y para 45°C (10.099 a 7.7568 kJ/kg.°K).

Esto quiere decir que el fenómeno que ocurre tiene un mayor desorden al inicio para cada temperatura estudiada, por lo que la probabilidad que ocurra la adsorción es alta, debido a que existen espacios disponibles para que el agua se integre a la estructura de los granos secos de cacao, sin embargo al incrementar progresivamente el % contenido de humedad, dichos espacios van siendo ocupados por las moléculas de agua hasta que alcancen el equilibrio, y por lo tanto el desorden entre las moléculas disminuye. Resultados similares se obtuvieron en trabajos de investigación como, polvo de centella asiática (Azhar et al., 2020), bagazo de yuca (Polachini et al., 2016) y en semillas de pimiento 'Cumari-do-Pará' (Rodrigues et al., 2020).

4.8.3. Energía libre de Gibbs

Figura 18

Variación de la energía libre de Gibbs del agua en granos de cacao chuncho seco en función al contenido de humedad de equilibrio



Contenido de humedad de equilibrio (% kg agua/kg b.s.)
En la Figura 18 se muestran las variaciones de energía libre de Gibbs (ΔG) a las tres temperaturas en estudio. Según el grafico los resultados tienen un valor negativo, así mismo muestran un incremento progresivo a medida que el contenido de humedad (% kg agua/kg base seca) y la temperatura aumentan; los rangos de resultados para cada temperatura fueron: para 25°C (-113.181 a -21.308 kJ/kg.°K), para 35°C (-84.072 a -19.404 kJ/kg.°K) y para 45°C (-72.308 a -20.815 kJ/kg.°K). Esto quiere decir que el fenómeno que ocurre con los granos secos de cacao al adsorber agua es un proceso espontaneo, sin embargo la variación de energía libre de Gibbs tiende a incrementarse positivamente para cada una de las temperaturas, esto quiere decir que los sitios de adsorción de agua activa en los granos secos de cacao dentro de su estructura, son cada vez menores para poder seguir adsorbiendo más agua, esto tiene contraste ya que un alimento no puede adsorber más agua de lo que su estructura fisicoquímica de sitios disponibles lo permita. Resultados similares se encontraron en trabajos de investigación como en granos de cacao secos y tostados (Collazos-Escobar et al., 2020), café tostado molido (Horta et al., 2016), café soluble (Noguera y Rivero, 2021), semillas de cáñamo solar (Granella et al., 2018), y absorción de humedad de la piel de mango (Souza et al., 2015).

Conclusiones

- 1. En esta investigación se determinó las isotermas de adsorción mediante el comportamiento del agua en función de la temperatura y humedad relativa, se demostró que la humedad relativa con altas concentraciones de agua afecta la calidad de los granos secos de cacao chuncho, según el estudio la aw no debe superar el valor de 0.69 y el % de contenido de humedad no deben exceder de 9.83, 9.19, 8.85 a las temperaturas de 25, 35 y 45°C respectivamente; estos valores representan el contenido de agua crítico por lo que los valores de contenido de agua deben estar por debajo para garantizar que los granos no se deterioren.
- 2. Se caracterizó proximalmente los granos secos de cacao chuncho en la cual se determinó que sus propiedades que más resaltan en comparación con otras variedades son su grasa con un contenido promedio de 58.28% ± 0.73, ceniza 2.91% ± 0.04 y fibra 7.40% ± 0.13, así mismo los carbohidratos influyen en el tipo de las isotermas de adsorción teniendo 25.98% ± 0.30; y el contenido de humedad 6.69% ± 0.23 se encuentra dentro del rango permisible por la NTP.
- 3. Se determinaron las isotermas de adsorción a tres temperaturas mediante el método de punto de rocío dinámico (DDI) para granos secos de cacao chuncho, los cuales exhibieron una amplia cantidad de datos experimentales con una precisión de ± 0.001, los rangos de estudio de aw fueron de 0.1184 a 0.8145 y % contenido de humedad (b.s.) de 6.03 a 13.61 a las temperaturas de 25, 35 y 45°C. Los cuales exhibieron una forma tipo J que corresponde con el tipo III según B.E.T., lo que indica componentes solubles y azucares presentes en los granos secos de cacao chuncho.
- 4. Los modelos matemáticos que presentaron un mejor ajuste a los datos experimentales fueron G.A.B., Halsey y Peleg ya que sus valores estadísticos fueron superiores a R² ≥ 0.9, MRSE con tendencia a "0" y %E ≤ 10%. El mejor modelo fue el de Peleg con %E ≤ 1%

- 5. Se determinaron las energías de activación de agua en el grano seco de cacao chuncho mediante las constantes del modelo matemático de G.A.B. (X_m, C y K), dichas constantes entalpía en la primera monocapa (H_X), entalpía en la monocapa (H_C) y la entalpía en la multicapa (H_K) nos permitieron conocer las energías necesarias para que la adsorción de agua ocurra, demostrando que se requiere mayor energía para que el agua ingrese hasta la monocapa en comparación con la multicapa.
- 6. Se evaluaron las propiedades termodinámicas; variación de Gibbs el cual nos indica que el fenómeno es espontaneo, variación de entalpía nos indica que el fenómeno es endotérmico, y la entropía nos indica que el fenómeno se encuentra en desorden. Las tres propiedades termodinámicas indican que la adsorción de agua en granos secos de cacao chuncho ocurre de forma natural a las temperaturas de 25, 35 y 45 °C.

Recomendaciones

- Se recomienda realizar isotermas de desorción de granos frescos de cacao chuncho seco por el método (DDI). Para tener el conocimiento de la eliminación de agua (secado) con mayor precisión y poder realizar un análisis completo a dichos granos.
- Se recomienda realizar el mismo experimento para evaluar las isotermas de adsorción de la cascarilla y nibs de cacao chuncho seco, para tener un conocimiento más específico de cada uno de ellos, y conocer en donde se produce mayor ganancia de agua en cada estructura.
- Se recomienda utilizar otros modelos matemáticos que tengan aplicación en alimentos deshidratados, que además tengan un rango de actividad de agua amplio, para poder tener un mejor entendimiento y contrastar los resultados experimentales.

Bibliografía

- Alakali, J. y Verlumun Irtwange, S. y Satimehin, A. (2009). Moisture adsorption characteristics of ginger slices. Ciência e Tecnología de Alimentos, 29(1), 155–164.
- Alvarado, J. (2012). Propiedades termodinámicas relacionadas con el agua constitutiva de alimentos. Imprenta Grafitext.
- Andrade, A. J. y Rivera, G. J. y Chire, F. G. C. y Ureña, P. M. O. (2019). Propiedades físicas y químicas de cultivares de cacao (Theobroma cacao L.) de Ecuador y Perú. Enfoque UTE, 10, 1–12. http://scielo.senescyt.gob.ec/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1390-65422019000400001
- Arévalo G., J. (n.d.). Protocolo de microfermentación de cacao. Instituto de cultivos tropicales.
- Arias, C. (1993). Manual de manejo poscosecha de granos a nivel rural (Oficina regional de la fao para América latina y el caribe, Ed.). Oficial Regional de Servicios Agrícolas . https://www.fao.org/3/x5027s/x5027s00.htm#Contents
- Azhar, M. D. y Abd, H. S. y Ibrahim, U. K. y Md Zaki, N. A. y Ahmad, Z. N. y Abd Rahman, N. (2020). Moisture sorption isotherm and thermodynamic properties of Centella asiatica L. (CAL) powder. Chemical Engineering Communications, 208(4), 573–582. https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1780213
- Badui, S. D. (2006). Química de los alimentos (E. D. Quintanar, Ed.; Cuarta edición). www.pearsoneducacion.net
- Ben, N. A. (2017). La entropía desvelada (A. García Leal, Ed.; Tusquets). Tusquets.
- Brennan, J. G. y González, J. B. (1998). Las operaciones de la ingeniería de los alimentos. Acribia, Editorial, S.A. https://books.google.com.pe/books?id=wwoKAAAACAAJ
- Brunauer, S. y Deming, L. S. y Deming, W. E. y Teller, E. (1940). On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. Journal of the American Chemical Society.
- CAOBISCO y ECA y FCC. (2015). Requisitos de calidad de la Industria del chocolate y del cacao. D. Sukha.
- Casp, A. y Abril, J. (2003). Procesos de conservación de alimentos. Ediciones Mundi-Prensa. https://books.google.com.cu/books?id=rvEbxV1eQeAC
- Cengel, Y. A. y Boles, M. A. y Kanoglu, M. (2019). Termodinámica (Novena edición). McGraw-Hill.
- Choque-Quispe, D. y Ligarda-Samanez, C. A. y Ramos-Pacheco, B. S. y Taipe-Pardo, F. y Peralta-Guevara, D. E. y Solano Reynoso, A. M. (2019). Evaluación de las isotermas de sorción de granos y harina de kiwicha (Amaranthus caudatus). Revista ION, 31(2), 67–81. https://doi.org/10.18273/revion.v31n2-2018005
- Choque-Quispe, D. y Ramos-Pacheco, B. S. y Choque-Quispe, Y. y Aguilar-Salazar, R. F. y Mojo-Quisani, A. y Calla-Florez, M. y Solano-Reynoso, A. M. y Zamalloa-Puma, M. M. y Palomino-Malpartida, Y. G. y Alcarraz-Alfaro, T. y Zamalloa-Puma, A. (2022). Storage conditions and adsorption thermodynamic properties for purple corn. Foods, 11(6). https://doi.org/10.3390/foods11060828

- Collazos-Escobar, G. A. y Gutiérrez-Guzmán, N. y Váquiro, H. H. A. (2019). Modeling dynamic adsorption isotherms and thermodynamic properties of specialty ground roasted-coffee (coffea arabica L.). Coffee Science , 93–103.
- Collazos-Escobar, G. A. y Gutiérrez-Guzmán, N. y Váquiro-Herrera, H. A. y Amorocho-Cruz, C. M. (2020). Water dynamics adsorption properties of dried and roasted cocoa beans (theobroma cacao L.). International Journal of Food Properties, 23(1), 434–444. https://doi.org/10.1080/10942912.2020.1732408
- Collazos-Escobar, G. A. y Gutiérrez-Guzmán, N. y Váquiro-Herrera, H. A. y Bon, J. y Garcia-Perez, J. V. (2022). Thermodynamic analysis and modeling of water vapor adsorption isotherms of roasted specialty coffee (Coffee arabica L. cv. Colombia). LWT. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113335
- Cortés, F. B. y Betancourt, A. y Rojano, B. y López, V. y Arenas, E. (2012). Sorção termodinâmica avaliação das propriedades gooseberry cape (physalis peruviana l.).
 Biotecnología En El Sector Agropecuario y Agroindustrial, 10(1).
- Cubillas, T. G. P. (2015). Estudio experimental para adsorción de arsénico con lecho de arena verde mediante prueba rápida en una columna a pequeña escala (RSSCT). Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Cubillos, G. y Merizalde, G. J. y Correa, E. (2008). Manual de beneficio del cacao.
- Decagon Devices Inc. (2015, December 15). Vapor sorption analyzer. https://manualzz.com/doc/o/bm6j4/operator-s-manual---manuals.decagon.com-about-thevsa
- Díaz, T. R. (2009). Conservación de los alimentos. Editorial Félix Valera. https://books.google.com.pe/books?id=haxYAQAACAAJ
- Domínguez, D. S. y Domínguez, L. A. y González, H. A. y Navarro, G. S. (2007). Cinética de imbibición e isotermas de adsorción de humedad de la semilla de jamaica (Hibiscus sabdariffa L.). AMIIDQ, 6(3), 309–316.
- Dural, N. H. y Hines, A. L. (1993). A new theoretical isotherm equation for water vapor-food systems: Multilayer adsorption on heterogeneous surfaces. Journal of Food Engineering, 20(1), 75–96. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0260-8774(93)90020-K
- Fasina, O. O. (2006). Thermodynamic properties of sweetpotato. Journal of Food Engineering, 75(2), 149–155. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.04.004
- Fiestas, E. M. S. y Millones, Ñ. A. L. (2019). Influencia de la concentración y el tiempo de contacto del carbón activado de cáscara de coco en la remoción de arsénico de aguas subterráneas de mórrope. Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo.
- Gabas, A. L. y Telis, V. R. N. y Sobral, P. J. A. y Telis, R. J. (2007). Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. Journal of Food Engineering, 82(2), 246–252. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.02.029
- Garay, M. R. y Mendieta, T. O. (2018). Determinación de las isotermas de adsorción de semillas de tres clones de cacao (Theobroma cacao L.).

- Gonzalez, C. M. y Barbieri, G. (2019). Modelación dinámica sobre el comportamiento de la temperatura y la humedad relativa en un ambiente cerrado.
- Granella, S. y Christ, D. y Bechlin, T. y Werncke, I. y Machado, C. S. (2018). Thermodynamic properties for different equilibrium moisture content in sunn hemp seeds. Journal of Seed Science, 40, 288–295. https://doi.org/10.1590/2317-1545v40n3188518
- Gutiérrez, J. B. (2000). Ciencia bromatológica: principios generales de los alimentos. Díaz de Santos. https://books.google.com.pe/books?id=94BiLLKBJ6UC
- Hernández, G. A. J. y Carballo, C. A. (2017). Almacenamiento y conservación de granos y semillas. Secretaría de agricultura, ganadería, desarrollo rural, pesca y alimentación.
- Horta, de O. G. H. y Corrêa, P. C. y de Souza, S. E. y Treto, P. C. y Silva, D. M. D. M. (2011). Evaluation of thermodynamic properties using GAB model to describe the desorption process of cocoa beans. International Journal of Food Science and Technology, 46(10), 2077–2084. https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2011.02719.x
- Horta, de O. G. H. y Corrêa, P. C. y Rodrigues, de O. A. P. L. y Machado, B. F. y Vargas, E. G. A. (2016). Roasting, grinding, and storage impact on thermodynamic properties and adsorption isotherms of arabica coffee. Journal of Food Processing and Preservation, 41(2). https://doi.org/10.1111/jfpp.12779
- Huamaní, A. J. A. y Huamolle, B. A. O. (2017). Remoción de cadmio en soluciones acuosas usando nanopartículas de hierro cerovalente sobre una matriz de quitosano. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Iaccheri, E. y Laghi, L. y Cevoli, C. y Berardinelli, A. y Ragni, L. y Romani, S. y Rocculi, P. (2015). Different analytical approaches for the study of water features in green and roasted coffee beans. Journal of Food Engineering, 146, 28–35. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.08.016

Inacal. (2018). NTP-ISO 2451. Quinta Edición.

- Inacal. (2021). Guía de implementación de la norma técnica peruana NTP-ISO 2451 granos de cacao. Especificaciones y requisitos de calidad. Global quality and standards programme. https://cdn.www.gob.pe/uploads/document/file/2223206/GIP%20103.pdf.pdf
- Kuklinski, K. C. (2003). Nutrición y bromatología. Edicones omega, S. A.. https://books.google.com.pe/books?id=fir9AQAACAAJ
- Labuza, T. y Altunakar, L. (2007). Water activity prediction and moisture sorption isotherms. In Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications (pp. 161–205). https://doi.org/10.1002/9780470376454.ch5
- Mallek, A. S. y Bahloul, N. y Kechaou, N. (2020). Mathematical modelling of water sorption isotherms and thermodynamic properties of Cucumis melo L. seeds. LWT, 131, 109727. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109727
- Márquez, L. y Pözzolo, Ó. (2012). El almacenamiento y la conservación de los granos. Agrotécnica.
- Martín-Santos, J. y Vioque, M. y Gómez, R. (2012). Thermodynamic properties of moisture adsorption of whole wheat flour. Calculation of net isosteric heat. International Journal of

Food Science and Technology, 47(7), 1487–1495. https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2012.02996.x

- Mohsenin, N. N. (2020). Physical properties of plant and animal materials: v. 1: Physical characteristics and mechanical properties. Taylor & Francis. https://books.google.com.pe/books?id=hPQCEAAAQBAJ
- Montes, E. y Torres, R. y Andrade, R. y Pérez, O. y Meza, I. (2009). Models of desorption isotherms of yam (dioscorea rotundata). Scielo, 76, 145–152.
- Moreira, T. B. y Rocha, É. M. F. F. y Afonso, M. R. A. y Da Costa, J. M. C. (2013). Comportamento das isotermas de adsorção do pó da polpa de manga liofilizada. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, 17, 1093–1098.
- Mozaffari, M. M. y Kordzadeh, K. V. y Ghalandari, V. y Askari, A. y Sillanpää, M. (2022). Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). Science of The Total Environment, 812, 151334. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151334
- Musin, E. (2013). Adsorption modelling [Mikkeli University of Applied Sciences]. http://www.theseus.fi/handle/10024/69655
- Návar, J. (2010). Measurement and assessment methods of forest aboveground biomass: A literature review and the challenges ahead. Biomass, 27–64.
- Navia, D. P. y Ayala, A. A. y Villada, H. S. (2012). Modelación matemática de las isotermas de adsorción en materiales de bioplástico de harina de yuca. Vitae.
- Navia P., D. P. y Ayala A., A. A. y Villada C., H. S. (2013). Determinación de isotermas de adsorción de agua en biocompuestos de harina termoplástica y fique. Biotecnología En El Sector Agropecuario y Agroindustrial, 11(1), 144–153.
- Noguera, C. D. F. y Rivero, B. D. M. (2021). Isotermas dinámicas de sorción de humedad y propiedades termodinámicas de café soluble. Ingeniería y Región, 25, 32–45. https://doi.org/10.25054/22161325.2840
- Ovalle, F. J. (2015). Evaluación de isotermas de adsorción en harina de Pijuayo (Bactris gasipaes). Universidad Nacional Amazónica de Madre de Dios.
- Peleg, M. (1993). Assessement of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. Journal of Food Process Engineering, 21–37.
- Peralta, G. D. E. (2014). Condiciones de almacenamiento de dos variedades de granos de kiwicha (amaranthus caudatus) a través de modelos matemáticos de isotermas de adsorción. Universidad Nacional José María Arguedas.
- Pergher, G. y Schmalko, M. E. y De Battista, G. A. (2016). Parámetros Fisicoquímicos e Isotermas de Adsorción de Hojas de Especies Silvestres de Maytenus ilicifolia Martius. Revista de Ciencia y Tecnología, 25, 20–27. http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1851-75872016000100004&lng=es&nrm=iso&tlng=es

- Polachini, T. C. y Betiol, L. F. L. y Lopes-Filho, J. F. y Telis-Romero, J. (2016). Water adsorption isotherms and thermodynamic properties of cassava bagasse. Thermochimica Acta, 632, 79–85. https://doi.org/10.1016/J.TCA.2016.03.032
- Pulla, H. P. V. (2011). Determinación de las isotermas de adsorción del ají (Capsicum annum L.) seco. Universidad Nacional Amazónica de Madre de Dios.
- Pumacahua Ramos, A. y Limaylla Guerrero, K. M. y Telis Romero, J. y Lopes Filho, J. F. (2017). Isotermas Y Calor Isostérico De Adsorción De Agua De Almidón De Quinua. Biotecnoloía En El Sector Agropecuario y Agroindustrial, 15(1), 95. https://doi.org/10.18684/bsaa(15)95-104
- Pumacahua-Ramos, A. y Gomez, V. J. A. y Telis-Romero, J. y Villa-Vélez, H. A. y Lopes, F. J. F. (2016). Isotherms and isosteric heat of sorption of two varieties of Peruvian quinoa. Scientia Agropecuaria, 7, 409–417. https://doi.org/10.17268/sci.agropecu.2016.04.06
- Pumacahua-Ramos, A. y Limaylla, guerrero K. M. y Telis-Romero, J. y Lopes, F. J. F. (2017). Isotermas y calor isostérico de adsorción de agua de almidón de quinua. Biotecnoloía En El Sector Agropecuario y Agroindustrial, 15(1), 95. https://doi.org/10.18684/bsaa(15)95-104
- Quirijns, E. J. y Van Boxtel, A. J. B. y Van Loon, W. K. P. y Van Straten, G. (2005). Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. Journal of the Science of Food and Agriculture, 85(11), 1805–1814. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jsfa.2140
- Quispe, C. Y. (2019). Polifenoles, antocianinas y caracterizacion sensorial de nibs y licor de cacao chuncho, clon shu-1 fermentados tradicionalmente y por microfermentación. Universidad Nacional Agraria de la Selva.
- Rathore, S. y Singh, K. (2018). Application of response surface methodology for optimization study of equilibrium moisture sorption content for efficient drying and storage of pearl millet flour. Journal of Food Measurement and Characterization, 12(3), 2020–2031. https://doi.org/10.1007/s11694-018-9817-1
- Rodrigues, K. C. y da Silva, H. W. y Silva, I. L. y Dos Santos, S. G. F. y da Silva, D. P. y
 Rodovalho, R. S. (2020). Isotherms and thermodynamic properties of water adsorption in
 'cumari-do-pará' pepper seeds. Revista Brasileira de Engenharia Agricola e Ambiental,
 24(4), 280–285. https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v24n4p280-285
- Rojas, R. y Rodrígues, C. y Ruiz, C. y Portales, R. y Neyra, E. y Patel, K. y Mogrovejo, J. y Salazar, G. y Hurtado, J. (2018). Cacao chuncho del Cusco. Impresores Lumiva SRL. https://www.researchgate.net/publication/322992031
- Romani, S. y Rocculi, P. y Tappi, S. y Dalla, R. M. (2016). Moisture adsorption behaviour of biscuit during storage investigated by using a new Dynamic Dewpoint method. Food Chemistry, 195, 97–103. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.06.114
- Saleh, R. M. y Karim, N. A. y Hensel, O. y Sturm, B. (2018). Mathematical modelling of adsorption isotherms of Malaysian variety of purple flesh sweet potato at different temperatures. Thermal Science and Engineering Progress, 7, 326–330. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsep.2018.07.007

- Sapailla, A. R. M. (2020). Estimación de las isotermas de adsorción y caracterización de la sangre de pollo (Gallus domesticus) deshidratada. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. https://cybertesis.unmsm.edu.pe/handle/20.500.12672/15791
- Soekarto, S. T. y Steinberg, M. P. (1981). Determination of binding energy for the three fractions of bound water. In Water Activity Influences of Food Quality.
- Souza, S. J. F. de y Alves, A. I. y Vieira, É. N. R. y Vieira, J. A. G. y Ramos, A. M. y Telis-Romero, J. (2015). Study of thermodynamic water properties and moisture sorption hysteresis of mango skin. Food Science and Technology, 35. https://doi.org/https://doi.org/10.1590/1678-457X.6557
- Suárez, E. I. E. (2019). Influencia de la concentración en la solución ácida de activación y del tiempo de calcinación en la propiedad textural de adsorción de carbón activado preparado con cáscara de coco. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Timmermann, E. O. (2003). Multilayer sorption parameters: BET or GAB values? Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 220(1), 235–260. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00059-1
- Torres, M. D. y Seijo, J. (2016). Water sorption behaviour of by-products from the rice industry. Industrial Crops and Products, 86, 273–278. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.014
- Vega, G. A. y Lara, E. y Lemus, M. R. (2006). Isotermas de adsorción en harina de maíz (Zea mays L.). Ciencia y Tecnología de Alimentos, 26.
- Villacorta, C. A. (2015). Actividad de agua y las isotermas de adsorción en productos alimenticios. Universidad Nacional de la Amzonía Peruana.
- Villa-Vélez, H. A. y Souza, S. J. F. de y Ramos, A. P. y Polachini, T. y Telis-Romero, J. (2015). Thermodynamic properties of water adsorption from orange peels. Journal of Bioenergy and Food Science, 2(2), 72–81. https://doi.org/10.18067/jbfs.v2i2.32
- Westgate, P. y Lee, J. Y. y Ladisch, M. R. (1992). Modeling of equilibrium sorption of water vapor on starch materials. Transactions of the ASAE, 35(1), 213–219. https://doi.org/https://doi.org/10.13031/2013.28590
- Yao, K. y Anthony, J. y Maghirang, R. y Hagstrum, D. y Zhu, K. y Bhadriraju, S. (2020). Using dynamic dewpoint isotherms to determine the optimal storage conditions of inert dusttreated hard red winter wheat. Grain & Oil Science and Technology, 3(4), 127–137. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gaost.2020.06.004
- Yogendrarajah, P. y Samapundo, S. y Devlieghere, F. y De Saeger, S. y De Meulenaer, B. (2015). Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of whole black peppercorns (Piper nigrum L.). LWT - Food Science and Technology, 64(1), 177–188. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.05.045
- Zapana, Y. F. E. (2017). Estudio comparativo de isotermas de adsorción, propiedades físicas y microestructurales de tres variedades de quinua (Chenopodium quinoa WILLD.), cultivadas a diferentes altitudes. Universidad Nacional del Altiplano.

Anexos

Anexo 01: Protocolo de microfermentación de cacao



PROTOCOLO DE MICROFERMENTACION DE CACAO

> Procedimiento

Se pesa 1kg de cacao fresco (baba).

Se coloca la masa de cacao en los taper de plástico luego se tapa (antes de eso en la tapa se deben hacer varios orificios de 0.5 mm de diámetro por todos los lados a la tapa para que pueda escurrir el jugo).

Lugo el taper con la masa de cacao y su tapa respectivo se coloça en forma invertido en la bandeja de plástico, de tal manera que escurra el jugo por lo orificios de la tapa.

Luego se coloca en la estuía previamente regulada a 45 ° C x 2 días Luego en el tercer día se hace la primera remoción (se saca la masa de cacao de la estuía y se mueve con la mano homogéneamente esta operación debe hacerse lo más rápido para no enfriar la masa (Ssegundoz),) así consecutivamente hasta los siete día o hasta que desciende la temperatura de la masa de cacao esto indicara por finalizado la microfermentación de cacao

- > Materiales y / o equipos
- a) Materiales
 - Taper de plástico pequeños con tapa 1lt
 - Bandeja de plástico de 20cm x 10 cm
- b) Equipos
 - Estufa
 - Balanza

Dr. Juan Arevalo G.

Anexo 02: Constancia de la identificación de cultivares de cacao chuncho usado para la obtención

de las muestras.

GERENCIA REGIONAL DE AGRICULTURA CUSCO



"Año del Bicentenario del Perú: 200 Años de Independencia"

CONSTANCIA

EL QUE SUSCRIBE, DIRECTOR DE LA AGENCIA AGRARIA LA CONVENCION, DE LA GERENCIA REGIONAL DE AGRICULTURA Y RIEGO CUSCO, DEL GOBIERNO REGIONAL CUSCO.

HACE CONSTAR:

Que, en los predios MESADA PATA ALIANZA Y SUMBAYLLUYOC, ubicados en el Sector de MIRAFLORES, del Distrito de ECHARATI, Provincia de LA CONVENCIÓN, Región CUSCO, se ha evidenciado la existencia del cultivo de CACAO CHUNCHO como cultivo principal encontrándose actualmente en una etapa fenológica de producción.

La presente constancia de producción, se expide a petición escrita de los señores Nelvar Barnaby Alvaro Vargas y Karina Bolivar Quispe conforme consta en el Expediente de Registro N°058/2021, en base a los documentos que obran en su expediente citado y al informe técnico adjunto al expediente, para los fines que requieren de ejecución de su trabajo de investigación de tesis.

Quillabamba, 04 de febrero del 2021

GUEROA OPAZI

Cc. Archivo JFO/sect.



ntegridad

Anexo 03: Resultados de análisis fisicoquímico de muestras de granos de cacao chuncho



Evidencias fotográficas



Recolección de muestras de cacao chuncho



Lavado



Selección



Quebrado



Despulpado



Fermentado



Equipo programado para la fermentación



Secado de granos fermentados



Isotermas de adsorción en el equipo AQUALAB