

CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DE LA CASCARILLA DEL GRANO TOSTADO DE CACAO

José L. Rodríguez-Sánchez^{1*}, Danae Pérez-Santana², Ariel Rodríguez-Cuesta¹, Margarita Núñez de Villavicencio y Juan González de los Ríos¹

¹Instituto de Investigaciones para la Industria Alimenticia. Carr. al Guatao km 3½, C.P. 19200, La Habana, Cuba.

²Instituto de Farmacia y Alimentos. Universidad de La Habana. Ave. 23 No. 21425, C.P. 13600, La Habana, Cuba.

E-mail: joseluis@iia.edu.cu.

Recibido: 10-07-2020 / Revisado: 21-07-2020 / Aceptado: 27-07-2020 / Publicado: 30-07-2020

RESUMEN

El objetivo de esta investigación fue determinar la composición química, las características físicas de interés tecnológico y la capacidad antioxidante *in vitro* de la cascarilla del grano tostado de cacao como potencial ingrediente en la industria alimentaria. La composición nutricional y el contenido total de fibra dietética (FDT) fueron determinados por los métodos de la AOAC. Para estimar la capacidad antioxidante se utilizaron los métodos FRAP y ABTS. La cascarilla de cacao contiene una cantidad apreciable de FDT (49,21 %). Según la isoterma de adsorción, para lograr la estabilidad microbiológica de este subproducto, el contenido de humedad no debe ser superior al 13,1 %. La cascarilla de cacao tiene una buena capacidad antioxidante, con valores de 7,4 mmol/100 g con el ensayo FRAP y 20,8 mmol/100 g con el ensayo ABTS, ambos expresados en equivalentes de Trolox. Los resultados señalan que la cascarilla del grano de cacao tostado es una fuente de fibra dietética y de compuestos naturales con actividad antioxidante, por lo que puede considerarse un producto adecuado para ser empleado en la formulación de alimentos enriquecidos en fibra dietética.

Palabras clave: cascarilla de cacao, composición química, isoterma de adsorción, capacidad antioxidante.

ABSTRACT

Physical and chemical characterization of roasted cocoa bean shell

The aim of this work was to determine the chemical, technological and *in vitro* antioxidant characteristics of cocoa bean shell to find out the potential used as an ingredient for application in food industry. The proximate composition and total dietary fiber (TDF) content were determined. For the antioxidant activity, two different analytical assays were used (FRAP and ABTS). Cocoa shell bean contained an appreciable amount of TDF (49.21%). According to the adsorption isotherm, the critical moisture content to obtain a microbiological stability was 13.07%. This product showed a good antioxidant capacity expressed as Trolox equivalents with values of 7.4 mmol/100g in FRAP assay and 20.8 mmol/100 g in ABTS assay. The results of this study indicate that cocoa roasted bean shell is a good source of dietary fibre and natural compounds with significant antioxidant activity and it may be considered a suitable product to be used in the preparation of high-fiber foods.

Keywords: cocoa bean shell, chemical composition, adsorption isotherm, antioxidant capacity.

***José L. Rodríguez-Sánchez:** Licenciado en Química (UH, 1973). Máster en Ciencia y Tecnología de los Alimentos (UH, 1998). Doctor en Ciencia y Tecnología de los alimentos (Univ. de Valencia, España). Investigador auxiliar en Instituto de Investigaciones para la Industria Alimenticia. Desarrolla sus investigaciones en la evaluación física y química de los alimentos y el desarrollo y conservación de nuevos productos alimenticios.

INTRODUCCIÓN

En la explotación cacaotera solo se aprovechan económicamente los granos, que representan aproximadamente un 10 % de la masa del fruto fresco (1). Una vez obtenidos los granos secos de cacao, se generan

tres subproductos: (i) residuos de la mazorca, (ii) cascarilla como resultado del tostado de los granos, y (iii) mucilagos. Estos subproductos se consideran desechos de la industria de chocolate por su escasa utilización y se dejan en los alrededores de las instalaciones industriales, originando serios problemas ambientales. La cascarilla, de naturaleza crujiente y color marrón, representa aproximadamente el 12 % de la masa del grano tostado de cacao (2). Desde hace algunos años, en varios países se emplea como materia prima para abono orgánico, combustible y alimento para animales (3-5). Un estudio reciente de caracterización química sobre subproductos de la industria cacaotera de una localidad de Ecuador que incluyó la cascarilla, reportó que la misma tiene un alto contenido de fibra dietética, alrededor del 50 % m/m, y una importante actividad antioxidante atribuida a compuestos flavonoides del tipo flavan-3-ol, como catequina y epicatequina, en forma de monómeros y dímeros, presentes también en el chocolate (6).

Desde el 2012, en Baracoa, en el extremo oriental de Cuba, comenzó un programa para fomentar e incrementar la producción de cacao, pero el aprovechamiento de los subproductos originados por la actividad industrial ha sido limitado, dirigido solo al empleo parcial de la cascarilla para la preparación de abono orgánico. Por consiguiente, el objetivo de esta investigación fue determinar el contenido de macro- y micronutrientes, las características físicas de interés tecnológico y la capacidad antioxidante de la cascarilla de cacao proveniente de Baracoa.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se recogieron muestras de cascarilla del grano de cacao tostado (tipo Trinitario) envasadas en sacos de nailon (30 kg/saco) de tres producciones procedentes de la U.E.B. Derivados del Cacao Baracoa «Rubén Suárez Abella», provincia de Guantánamo. El material fue triturado en el laboratorio utilizando un molino de cuchillas de alta velocidad acoplado con tamiz de malla 0,5 mm a la salida.

Los contenidos de humedad, proteína, grasa, ceniza y fibra dietética total se determinaron según los métodos de la AOAC (7). Los hidratos de carbono totales fueron estimados por diferencia. Los elementos minerales hierro, calcio, magnesio, cobre y zinc se determinaron mediante la espectrofotometría de absorción atómica

con llama de aire/acetileno, después de incineración de las muestras y disolución de las cenizas en medio ácido (7). Cada una de las determinaciones analíticas fue realizada por duplicado.

Para medir el tamaño promedio de partícula se empleó el método de tamizado (8), con un juego de tamices entre 0,05 hasta 1,0 mm diámetro de abertura. Se pesaron 100 g de muestra, la que se colocó en el tamiz de mayor abertura. El conjunto de tamices fue sometido a vibración durante cinco minutos. A continuación se determinó la cantidad de material retenido en cada tamiz mediante pesada en balanza técnica de sensibilidad 0,1 g.

El tamaño promedio de partícula se calculó según la ecuación:

$$D_m = \sum \theta_i \frac{d_{i+1} - d_i}{2}$$

D_m : Diámetro medio de la partícula.

q_i : fracción másica retenida en el tamiz i ésimo ($m_i/\Sigma m$).

m_i : masa retenida en el tamiz i ésimo.

Σm : masa total.

d_i : diámetro de abertura del tamiz i ésimo.

d_{i+1} : diámetro de abertura del tamiz mayor siguiente al i ésimo.

La densidad a granel se midió en una probeta de 1 L previamente tarada, se dejó caer libremente la porción de ensayo con la ayuda de un embudo colocado a 3 cm por encima de la misma. A continuación se pesó la probeta en balanza técnica (sensibilidad 0,1 g) después de eliminar el exceso de muestra (9). La densidad aparente se determinó mediante la ecuación:

$$\rho_a = \frac{m_2 - m_1}{V}$$

ρ_a : densidad a granel (g/mL).

m_1 : masa de la probeta vacía (g).

m_2 : masa de la probeta llena (g).

V: volumen de la probeta (mL).

La capacidad de retención de agua se determinó según método propuesto (10) con algunas modificaciones. A 0,5 g de muestra se añadió 25 mL de agua y la mezcla se dejó en reposo durante una hora con agitación ocasional. Después se centrifugó a 3 000 min⁻¹ durante 10 min. Luego de eliminar el agua, el residuo hidratado se pesó en balanza técnica (sensibilidad 0,01 g). La capacidad de retención de agua fue expresada en g de agua retenido por g de muestra.

Para la determinación de la isoterma de adsorción de agua, las muestras de cascarilla fueron secadas previamente en una desecadora con P₂O₅ como agente desecante durante una semana. La isoterma de adsorción se determinó a la temperatura de 30 °C según el método gravimétrico con estándares de actividad de agua conocida (11). Dos gramos de material seco fueron colocados en placas Petri dentro de desecadoras conteniendo soluciones salinas saturadas. Las sales usadas fueron LiCl, KAc, K₂CO₃, NaNO₃, NaCl, KCl y BaCl₂ con las actividades de agua de 0,113; 0,225; 0,432; 0,650; 0,751; 0,836 y 0,903 respectivamente (12). Las desecadoras con las muestras de cascarilla fueron colocadas en cámaras con control de temperatura de 30 ± 2 °C. El contenido de humedad en equilibrio (CHE) de la muestra (g H₂O/100 g base seca) se calculó por medio de la determinación de la ganancia de humedad con pesadas en balanza analítica hasta alcanzar el equilibrio. Las determinaciones se hicieron por triplicado. El trazado de la isoterma de adsorción se realizó con los valores de CHE vs. actividad de agua. También se hizo el ajuste de los datos experimentales al modelo de GAB (Guggenheim, Anderson y de Boer) de amplio uso en alimentos (13) cuya ecuación es:

$$CHE = \frac{M_o CK a_w}{(1 - K a_w)(1 - C K a_w)}$$

M_o es el contenido de humedad de la monocapa, a_w es la actividad de agua, C y K son las constantes de Guggenheim.

Reordenando el modelo GAB se obtiene el polinomio cuadrático (ecuación 2) y utilizando el método de regresión no lineal mediante el programa estadístico Statística 8.0 (StatSoft, Inc.) se calcularon los parámetros de la ecuación:

$$\frac{a_w}{CHE} = \alpha a_w^2 + \beta a_w + \varepsilon$$

Donde:

$$\alpha = \frac{K}{M_o} \left[\frac{1}{C} - 1 \right]; \beta = \frac{1}{M_o} \left[1 - \frac{2}{C} \right]; \varepsilon = \frac{1}{M_o K C}$$

Finalmente, las constantes del modelo GAB se calcularon a partir de las siguientes expresiones matemáticas según Labuza y Altunakar (14):

$$K = \frac{\sqrt{\beta^2 - 4\alpha\varepsilon - \beta}}{2\varepsilon}; C = \frac{\beta}{\varepsilon K} + 2; M_o = \frac{1}{\varepsilon K C}$$

Para evaluar la capacidad antioxidante, la extracción se realizó a temperatura ambiente durante 90 s a 10 000 min⁻¹ mediante un homogeneizador Ultra-Turrax T25 con disolvente etanol 50 % v/v en la relación 1:25 (muestra/disolvente). El extracto se centrifugó a 3 000 min⁻¹ por 10 min. La capacidad antioxidante fue determinada por los métodos FRAP (15) y ABTS (16). Los resultados se expresaron como equivalentes de Trolox en mmol/100 g. Todas las determinaciones analíticas se hicieron por duplicado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra la composición química de la cascarilla, en cuanto a los principales nutrientes, también incluye con fines comparativos los resultados publicados por otros investigadores. De manera general, los contenidos de los distintos macronutrientes de la cascarilla de cacao proveniente de Baracoa se encuentran dentro del intervalo de los datos informados por investigadores en los estudios de composición, los cuales son amplios a causa de la influencia de factores como el origen del cacao y el procesamiento industrial a que ha sido sometido (17).

Sobresalen los altos contenidos de fibra dietética y de proteínas como característica distintiva de la cascarilla y en menor cuantía, los contenidos de minerales y de grasa, este último debido a la presencia de parte de la nuez, que no se separa completamente de la cáscara durante el proceso de descascarado. Respecto a su elevada concentración de fibra dietética, esta puede considerarse una ventaja para su aplicación como ingrediente funcional en la formulación de alimentos enriquecidos en este componente, teniendo en consideración que una mayor ingesta de fibra dietética está asociada con la reducción de la incidencia de varias enfermedades como los desórdenes intestinales, la diabetes, la obesidad, enfermedades cardíacas y algunas formas de cáncer (20). En cuanto al contenido de proteína de

este subproducto es similar al del cacao en polvo y superior a los granos de cacao, los cuales son de 20 g/100 g y 11 g/100 g, respectivamente (21), sin embargo, la calidad biológica de la proteína de la cascarilla es inferior debido a una menor concentración de aminoácidos esenciales (22).

La Tabla 2 presenta el contenido de minerales de la cascarilla, área de escasa información en la literatura científica. El potasio es el elemento predominante, seguido del calcio y magnesio, todos ellos asociados con la disminución de la hipertensión y aterosclerosis (23); ya en menor cuantía, sodio, hierro, zinc y cobre. En relación con el hierro, la concentración de este micronutriente esencial para la formación de la hemoglobina, es significativamente alta cuando se compara con otros alimentos como las leguminosas (1,4 a 4,5 mg/100 g), frutos secos (0,6 a 6,2 mg/100 g); salvado de distintos cereales (4 a 18 mg/100 g), por citar algunos ejemplos (24), además, un estudio reciente en ratas con derivados de cacao se comprobó que la biodisponibilidad de este elemento es moderada, similar al citrato de hierro (25),

por lo que la cascarilla puede ser una fuente de hierro propicia para el enriquecimiento de alimentos como vía de reducir la deficiencia de este micronutriente en la población.

La Tabla 3 muestra los resultados de la caracterización de las principales propiedades de interés tecnológico de la cascarilla de cacao. El estudio de las características físicas de los ingredientes en polvos tiene gran significación en la tecnología de los alimentos por la relación directa con su manejo, procesamiento y estabilidad en el almacenamiento (26).

Con el tamaño promedio de partículas de 550 μm , la cascarilla de cacao molida en el laboratorio clasifica como un tipo de polvo moderadamente fino (27) y está dentro del intervalo considerado como adecuado para su empleo como fuente de fibra en la formulación de alimentos (28). La densidad a granel de los productos en polvo es una propiedad de gran utilidad para la industria, ya que permite definir las condiciones de envasado, transportación e incluso la operación de mezclado (29),

Tabla 1. Contenido de macronutrientes de la cascarilla de cacao hallados en este estudio y los informados por otros investigadores

| Macronutriente | Contenido (g/100 g) | Ref. 18 | Ref. 6 | Ref. 19 |
|-----------------------------|---------------------|---------|--------|---------|
| Humedad | 5,75 (0,34) | 10,1 | nd | 5,0 |
| Proteína | 18,12 (0,43) | 18,1 | 16,7 | 18,5 |
| Grasa | 4,55 (0,15) | 6,8 | 6,6 | 1,1 |
| Cenizas | 7,39 (0,24) | 8,1 | 11,4 | 7,8 |
| Hidratos de carbono totales | 64,19 (0,35) | nd | nd | 67,6 |
| Fibra dietética total | 49,21 (0,38) | 50,4 | 60,5 | nd |

Los valores informados corresponden a la media y entre paréntesis la desviación estándar (n = 3). nd: No determinado.

Tabla 2. Minerales en la cascarilla de cacao

| Micronutriente | Contenido (mg/100 g) |
|----------------|----------------------|
| Hierro | 67,0 (1,1) |
| Cobre | 3,5 (0,4) |
| Zinc | 6,7 (1,6) |
| Magnesio | 390 (3) |
| Calcio | 434 (8) |
| Potasio | 2 080 (91) |
| Sodio | 91 (3) |

Los valores informados corresponden a la media y entre paréntesis la desviación estándar (n = 3).

Tabla 3. Propiedades de interés tecnológico de la cascarilla de cacao

| Característica física | Valor |
|--|-------------|
| Tamaño promedio de partícula (μm) | 550 (21) |
| Densidad a granel (g/mL) | 0,65 (0,08) |
| Capacidad de retención de agua (g/g) | 3,5 (0,6) |

Los valores informados corresponden a la media y entre paréntesis la desviación estándar ($n = 3$)

sin embargo, no se encontró reporte en la literatura consultada referido a la cascarilla de cacao. El valor de 0,65 g/mL determinado en este estudio es superior al informado para el cacao en polvo (0,48 g/mL) y semejante al de harinas y salvados de varios cereales, que se encuentran en el intervalo de 0,6 a 0,7 g/mL (30). En relación con su habilidad de ligar agua, esta fue similar a la reportada (31) con un valor de 3,62 g/g, aunque inferior al informado (32) de 4,6 g/g. No obstante, la cascarilla de cacao tiene una capacidad de retención bastante alta si se compara con otros ingredientes en polvo utilizados en la industria como fuente de fibra alimentaria; así tenemos valores de 1,0 g/g para el salvado de arroz; 2,4 g/g los salvados de trigo y de soya; 2,5 g/g el salvado de maíz y solo es comparable con la fibra de remolacha que tiene el valor de 3,6 g/g (33). Esta elevada capacidad de retención de agua de la cascarilla de cacao favorecería el control de la hume-

dad en productos de panadería (panqués, tortas, galletas), retrasando la migración de agua asociada al proceso de endurecimiento y por ende, prolongaría la vida de anaquel de estos productos (34).

El conocimiento de la isoterma de adsorción es una importante herramienta en el control del proceso de secado, en la predicción de la vida de anaquel, en la elección de material de empaque, entre otros (35); sin embargo, pocos estudios se han publicado sobre el cacao y ninguno sobre cascarilla. La Fig. 1 presenta la isoterma de adsorción de la cascarilla de cacao a la temperatura de 30 °C. Como se puede observar, tiene forma sigmoidea correspondiente al tipo II, típica en la mayoría de los alimentos (36). Este tipo de isoterma tiene como característica que exhibe una tendencia asintótica a medida que la actividad de agua se acerca a la unidad.

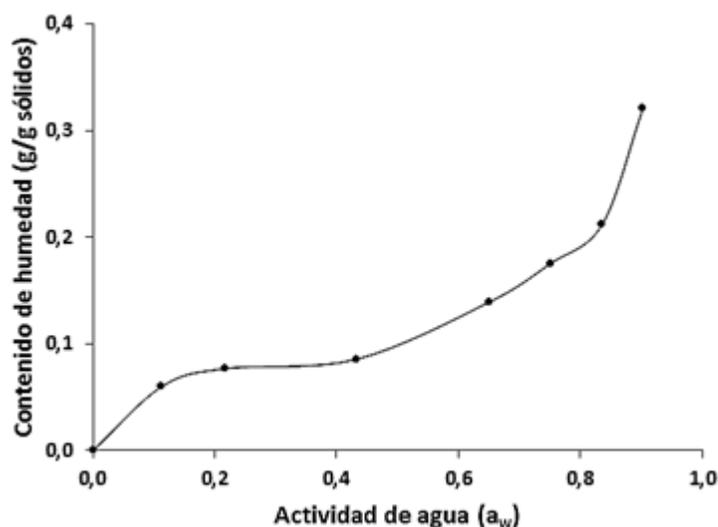


Fig. 1. Isoterma de adsorción de la cascarilla de cacao a 30 °C (cada punto representa la media de tres muestras).

A continuación, se presenta el modelo GAB transformado a un polinomio cuadrático, el cual ajusta muy bien los datos experimentales de los contenidos de humedad en equilibrio (CHE).

$$\frac{a_w}{CHE} = -0,1656a_w^2 + 0,1831a_w - 0,0005 \quad R^2 = 0,983$$

El contenido de humedad en base seca de la monocapa (M_o), calculado del modelo de GAB fue 2,37 g/100 g sólidos, el cual es similar a lo informado (37) de 2,18 g/100 g y 2,50 g/100 g para habas de cacao (38).

El almacenamiento inadecuado del cacao y derivados puede conducir al crecimiento de microorganismos como mohos y levaduras con la consiguiente pérdida económica. Al respecto se reconoce que la estabilidad microbiológica de estos productos se alcanza una vez que la actividad de agua sea inferior a 0,70 (37), por lo que el cálculo de la humedad crítica de la cascarilla de cacao por medio del modelo GAB transformado (polinomio cuadrático) resultó de 15,04 g/100 g sólidos, que corresponde a un contenido de humedad en base fresca de 13,07 g/100 g, o sea, la cascarilla de cacao con una humedad inferior al 13 % será estable microbiológicamente.

La Fig. 2 muestra la capacidad antioxidante de la cascarilla de cacao medida por los métodos FRAP y ABTS. Varios investigadores recomiendan la combinación de métodos para evaluar las propiedades antioxidantes, ya que al utilizar un solo ensayo la información sería limitada (39 a 41), en este caso el ensayo FRAP mide la

capacidad de ceder electrones por los compuestos antioxidantes, mientras el ensayo ABTS la habilidad de eliminar radicales libres (40).

Hay numerosos estudios sobre la capacidad antioxidante de los productos industriales del cacao, como el cacao en polvo y el chocolate (42-44). Sin embargo, no sucede lo mismo con los subproductos de la industria, como la cascarilla. Los valores de la capacidad antioxidante determinados en este estudio por los métodos FRAP y ABTS fueron de 7,4 y 20,8 mmol/100 g respectivamente, lo que refleja una mejor cualidad para eliminar radicales libres. En relación con lo informado por otros autores. Lecumberri y col. (6) informaron el valor de 7,23 mmol/100 g por el ensayo FRAP en cascarilla de cacao, similar al encontrado en este estudio, sin embargo, el resultado por el ensayo ABTS fue muy inferior al reportado en esta investigación (0,77 mmol/100 g). En cambio, Sangronis y col. (19) reportaron valores inferiores de capacidad antioxidante por el FRAP (1,84 a 2,36 mmol/100 g). Esta disparidad que se observa en los datos publicados puede estar dada por diferencias en la preparación de las muestras, la extracción de los antioxidantes, la selección del punto final, por citar algunos factores, de ahí la dificultad de comparar los resultados informados por distintos laboratorios, ya que no son procedimientos analíticos estandarizados (45, 46), así como la influencia de las etapas del procesamiento de las habas de cacao, donde el tostado es una de las que más afecta la capacidad antioxidante (47).

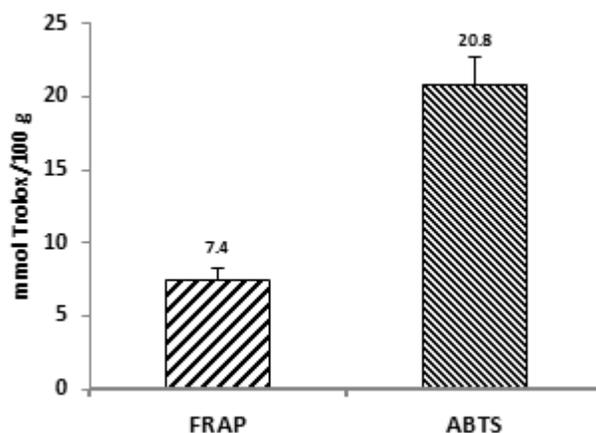


Fig. 2. Capacidad antioxidante de la cascarilla de cacao.

No obstante, la capacidad antioxidante de este subproducto de la industria del cacao es muy superior que la reportada en otros alimentos (48, 49) como cereales y productos derivados (0,16 a 4,29 mmol/100 g); frutas y jugos (0,08 a 2,51 mmol/100 g); vegetales y productos derivados (0,02 a 4,69 mmol/100 g). Estos resultados sugieren que la cascarilla de cacao también puede considerarse una importante fuente de compuestos antioxidantes en la formulación de alimentos.

CONCLUSIONES

La cascarilla de cacao, uno de los subproductos de la industria de chocolate, constituye una importante fuente de fibra dietética y de compuestos antioxidantes y sus propiedades físicas la hacen adecuada para ser usada como ingrediente en la preparación de productos ricos en fibra y bajos en calorías donde el color y el sabor pudieran ser propicios.

REFERENCIAS

1. Afoakwa EO. World cocoa production, processing and chocolate consumption pattern En: Chocolate Science and Technology 2nd edition, John Wiley & Sons Ltd, Oxford 2016. pp. 17–48.
2. Kalvatchev Z, Garzaro D, Guerra F. *Theobroma Cacao* L.: Un nuevo enfoque para nutrición y salud. Agroalimentaria 1998; 6;14-22.
3. Ntiamoah A, Afrane G. Environmental impacts of cocoa production and processing in Ghana: life cycle assessment approach. J. Cleaner Prod 2008; 16:1735-40.
4. Fowler MS. Cocoa beans: from tree to factory. En: Industrial Chocolate Manufacture and Use. S. T. Beckett (Ed.), 4th Ed. Oxford: Blackwell Publishing; 2009. pp. 10-47.
5. Magistrelli L, Malagutti G, Galassi RF. Cocoa husks in diets of Italian heavy pigs. J Animal Sci 2012; 90:230-32.
6. Lecumberri E, Mateos R, Izquierdo-Pulido M, Rupérez P, Goya L, Bravo L. Dietary fibre composition, antioxidant capacity and physico-chemical properties of a fibre-rich product from cocoa (*Theobroma cocoa* L.). Food Chem 2007; 104:948-54.
7. AOAC. Official methods of Analysis of AOAC International. En: Latimer GW, Ed. 19th Edition. Washington D.C.: Association of Official Analytical Chemist; 2012.
8. Figura LO, Teixeira AA. Geometric Properties: Size and Shape. En: Food Physics. Physical Properties – Measurement and Applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2007. pp. 73-116.
9. Figura LO, Teixeira AA. Bulk density. En: Food Physics. Physical Properties – Measurement and Applications. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 2007. pp. 67-9.
10. Robertson JA, de Monredon FD, Dysseleer P, Guillon F, Amadó R, Thibault JF. Hydration properties of dietary fibre and resistant starch: A European collaborative study. Lebensm -Wiss Technol 2000; 33:72-9.
11. Sablani SS, Rahman MS, Labuza TP. Isopiestic determination of water activity (a_w) by equilibration with saturated salts. En: Wrolstad RE, Acree TE, An H, Decker EA, Penner MH, Reid DC, Schwartz SJ, Shoemaker CF, Smith DM, Sporns P, Eds. Current Protocols in Food Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, Inc. New York 2003, Units A2.3.1 - A2.3.5.
12. Fontana Jr. AJ. Appendix A Water Activity of Saturated Salt Solutions. En: Barbosa-Cánovas GV, Fontana Jr. AJ, Schmidt SJ, Labuza TP. Eds. Water activity in foods. Fundamental and applications. IFT and Blackwell Publishing. Iowa; 2007. pp. 391-3.
13. Sahin S, Sumnucuya SG. Water Activity and Sorption Properties of Foods. En: Physical Properties of Foods. New York: Springer Science+Business Media, LLC; 2006. pp. 193-228.
14. Labuza TP, Altunakar B. Water Activity Prediction and Moisture Sorption Isotherms. En: Barbosa-Cánovas GV, Fontana Jr. AJ, Schmidt SJ, Labuza TP. Eds. Water activity in foods. Fundamental and applications. Iowa: IFT and Blackwell Publishing; 2007. pp. 109-54.
15. Benzie I.F., Strain J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of antioxidant power: The FRAP Assay. Anal Biochem 1996; 239:70-6.
16. Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala AA, Yang MA, Rice- Evans C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. Free Radicals Biol Med 1999; 26:1231-7.
17. Lambert JD. Nutritional and health aspects of chocolate. En: Beckett ST, Fowler MS, Ziegler GR. Eds. Beckett's Industrial Chocolate Manufacture and Use, 5th edition. Oxford: Wiley-Blackwell 2017. pp. 521-31.
18. Arlorio M, Coisson JD, Restani P, Martelli A. Characterization of pectins and some secondary compounds from *Theobroma cacao* hulls. J Food Sci 2001; 66:653-6.
19. Sangronis E, Soto MJ, Valero Y, Buscema I. Cascarilla de cacao venezolano como materia prima de infusiones. Arch Latinoam Nutr 2014; 64:123-30.
20. Anónimo. Position of the American Dietetic Association: Health implications of dietary fiber. J Am Diet Assoc 2008; 108:1716-31.

21. Afoakwa EO. Nutritional and health benefits of cocoa and chocolate consumption. En: *Chocolate Science and Technology* 2nd edition, John Wiley & Sons Ltd. Oxford; 2016. pp. 223-35.
22. Adeyeye EI, Oyarekua MA, Adesina AJ. Amino acids compositions of roasted cocoa, cocoa nibs and cocoa shell. *Int J Curr Res Chem Pharma Sci* 2014; 1:1-11.
23. Katz DL, Doughty K, Ali A. Cocoa and Chocolate in Human Health and Disease. *Antioxid Redox Signal* 2002; 15:2779-811.
24. US Department of Agriculture. Agriculture Research Service. FoodData central; 2019. Disponible en: <http://www.fdc.nal.usda.gov>.
25. Yokoi K, Konomi A, Otagi M. Iron bioavailability of cocoa powder as determined by the Hb regeneration efficiency method. *Brit J Nutrition* 2009; 102:215-220.
26. Ortega-Rivas E. Bulk Properties of Food Particulate Materials: An Appraisal of their Characterisation and Relevance in Processing. *Food Bioprocess Technol* 2009; 2:28-44.
27. Barbosa-Cánovas GV, Ortega-Rivas E, Juliano P, Yan H. Food powders. Particles properties. En: *Physical Properties, Processing, and Functionality*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers; 2005. pp. 19-54.
28. Dreher ML. Food Sources and Uses of Dietary Fiber. En: Cho SS, Prosky L, Dreher ML, Eds. *Complex carbohydrates in foods*. Marcel Dekker Inc. New York; 1999. pp. 327-71.
29. Barbosa-Cánovas GV, Ortega-Rivas E, Juliano P, Yan H. Bulk properties. En: *Food powders. Physical Properties, Processing, and Functionality*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers; 2005. pp. 55-90.
30. Rao MA. Transport and Storage of Food Products. En: Heldman DR, Lund DB, Eds. *Handbook of Food Engineering* 2nd edition. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group; 2007. pp. 353-95.
31. Serra-Bonvehí, J, Aragay-Benería M. Composition of dietary fibre in cocoa husk. *Z für Lebensm-Untersuchung und -Forschung A* 1999; 207:105-09.
32. Martínez R, Torres P, Meneses MA, Figueroa JG, Pérez-Álvarez JA, Viuda-Martos M. Chemical, technological and in vitro antioxidant properties of cocoa (*Theobroma cacao* L.) co-products. *Food Res Int* 2012; 49:39-45.
33. Nelson AL. High-Fiber Properties and Analyses. En: *High-fiber ingredients*. St Paul: Eagan Press, American Association of Cereal Chemists, Inc.; 2001. pp. 29-44.
34. Gelroth J, Ranhotra GS. Food Uses of Fiber. En: Cho SS, Dreher ML, Eds. *Handbook of Dietary Fiber*. New York: Marcel Dekker Inc.; 2001. pp. 422-39.
35. Mathlouthi M. Water content, water activity, water structure and the stability of foodstuffs. *Food Control* 2001; 12:409-17.
36. Al-Muhtaseb AH, McMinn WAM, Magee TRA. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: A review. *Trans IChemE* 2002; 80:118-26.
37. Sandoval AJ, Barreiro JA. Water sorption isotherms of non-fermented cocoa beans (*Theobroma cacao*). *J Food Eng* 2002; 51:119-23.
38. Castillo A, Falco S, Llera L, González M, González G, Córdoba A. Higroscopicidad de habas de cacao a 25 °C. *Cienc Tecnol Alim* 2010; 20:54-8.
39. Frankel EN, Meyer AS. The problem of using one dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. *J Sci Food Agric* 2000; 80:1925-41.
40. Huang D, Ou B, Prior RL. The Chemistry behind Antioxidant Capacity Assays. *J Agric Food Chem* 2005; 53:1841-56.
41. Ěí• M, Ěí•ová H, Denev P, Kratchanova M, Slavov A, Lojek A. Different methods for control and comparison of the antioxidant properties of vegetables. *Food Control* 2010; 21: 518-23.
42. Taberner M, Serrano J, Saura-Calixto F. The antioxidant capacity of cocoa products: contribution to the Spanish diet. *Int J Food Sci Technol* 2006; 41:28-32.
43. Jonfia-Essien WA, West G, Alderson PG, Tucker G. Phenolic content and antioxidant capacity of hybrid variety cocoa beans. *Food Chemistry* 2008; 108:1155-9.
44. Schinella G, Mosca S, Cienfuegos E, Pasamar MA, Muguerza B, Ramón D. Antioxidant properties of polyphenol-rich cocoa products industrially processed. *Food Research International* 2010; 43:1614-23.
45. Arnao M. Some methodological problems in the determination of antioxidant activity using chromogen radicals: a practical case. *Trends in Food Sci Technol* 2000; 11:419-21.
46. Prior RL, Wu X, Schaich K. Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements. *J Agric Food Chem* 2005; 53: 4290-302.
47. Perea-Villamil JA, Cadena-Cala T, Herrera-Ardila J. El cacao y sus productos como fuente de antioxidantes: Efecto del procesamiento. *Salud UIS* 2009; 41:128-34.
48. Pellegrini N, Serafini M, Colombi B, Del Rio D, Salvatore S, Bianchi M, Brighenti F. Total Antioxidant Capacity of Plant Foods, Beverages and Oils Consumed in Italy Assessed by Three Different In Vitro Assays. *J Nutr* 2003; 133:2812-9.
49. Halvorsen BL, Carlsen MH, Phillips KM, Bøhn SK, Holte K, Jacobs Jr DR, Blomhoff R. Content of redox-active compounds (ie, antioxidants) in foods consumed in the United States. *Am J Clin Nutr* 2006; 84:95-135.