



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



INSTITUTO DE INGENIERÍA DE
ALIMENTOS PARA EL DESARROLLO

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

ESTRATEGIAS PARA LA VALORIZACIÓN DE LA BIOMASA GENERADA EN LA PRODUCCIÓN Y TRANSFORMACIÓN DEL CACAO (THEOBROMA CACAO L.): REVISIÓN

TRABAJO FIN DE MÁSTER UNIVERSITARIO EN CIENCIA E
INGENIERÍA DE LOS ALIMENTOS

ALUMNO: Jesús Anthony Gutiérrez Chávez

TUTORES ACADÉMICOS: Édgar Pérez Esteve
José Manuel Barat Baviera

Curso Académico: 2019-2020

VALENCIA, 11 de septiembre 2020

ESTRATEGIAS PARA LA VALORIZACIÓN DE LA BIOMASA GENERADA EN LA PRODUCCIÓN Y TRANSFORMACIÓN DEL CACAO (THEOBROMA CACAO L.): REVISIÓN

Jesús Anthony Gutiérrez Chávez¹, José Manuel Barat Baviera¹, Édgar Pérez Esteve¹

RESUMEN

Durante el procesado del cacao se genera una gran cantidad de biomasa residual compuesta por la cáscara de la mazorca de cacao, exudado del mucílago y cáscara de la semilla. La gestión de esta biomasa mediante vertido a la tierra de los cultivos, además de provocar graves problemas ambientales, supone la pérdida del potencial valor comercial de estos componentes. El objetivo de este trabajo fue revisar la información existente sobre la composición química de la biomasa residual del cacao, así como de las diferentes estrategias que existen para la valorización de la misma. Los resultados indicaron que cada uno de los 3 componentes de esta biomasa residual, además de ser fuente de nutrientes importantes son ricos en compuestos con actividad funcional (polifenoles, ácidos orgánicos, metilxantinas...). En base a estas propiedades, para cada uno de ellos se proponen estrategias de valoración basadas principalmente en la extracción química de los compuestos con mayor interés o en la biotransformación. Además, el estudio del número de publicaciones realizadas desde 2016 ha permitido concluir que el 72% de los estudios están relacionados con la valorización de la cáscara de cacao, seguidos por los de cáscara de la semilla (26%) y de muy de lejos por los de mucílago (2%). Estos resultados ponen en evidencia la gran cantidad de alternativas que existen para la valorización de la biomasa residual del cacao, pudiendo contribuir al desarrollo económico de las principales zonas de cultivo del cacao, y por otra la falta de investigación en el campo de la valorización del mucílago de cacao.

PALABRAS CLAVE: cacao, sostenibilidad, valorización, procesamiento, antioxidantes, fibra dietética, pectina.

RESUM

Durant el processament del cacau es genera una gran quantitat de biomassa residual composta per la closca de cacau, exudat de mucílago i closca de la llavor. La gestió d'aquesta biomassa mitjançant abocament a la terra dels conreus, a més de provocar greus problemes ambientals, suposa la pèrdua del potencial valor comercial d'aquests components. L'objectiu d'aquest treball

¹Departamento de Tecnología de Alimentos, Universitat Politècnica de Valencia, Camino de Vera s/n. Valencia. España.

va ser revisar la informació existent sobre la composició química de la biomassa residual del cacau, així com de les diferents estratègies que existeixen per a la valorització de la mateixa. Els resultats van indicar que cada un dels tres components d'aquesta biomassa residual, a més de ser font de nutrients importants són rics amb compostos amb activitat funcional. En base a aquestes propietats, per a cada un d'ells es proposen estratègies de valoració basades principalment en l'extracció química dels compostos amb major interès o en la biotransformació. A més, l'estudi del nombre de publicacions fetes des del 2016 ha permet concloure que el 72% dels estudis estan relacionats amb la valorització de la closca de cacau, seguits pels de closca de la llavor (26%) i de molt de lluny pels de mucíl·lag (2%). Aquests resultats posen en evidència la gran quantitat d'alternatives que existeixen per a la valorització de la biomassa residual de l'cacau, podent contribuir a el desenvolupament econòmic de les principals zones de cultiu del cacau, i per una altra banda, la manca de recerca en el camp de la valorització del mucíl·lag de cacau.

PARAULES CLAU: cacau, sostenibilitat, valorització, processat, antioxidants, fibra dietètica, pectina.

SUMMARY

During cocoa processing, a large amount of residual biomass is generated, composed by the cocoa pod shell, mucilage exudate, and the seed shell. The management of this biomass by dumping the crops onto the land, in addition to causing serious environmental problems, entails the loss of the potential commercial value of these components. The objective of this research was to review the existing information on the chemical composition of the residual biomass of cocoa, as well as the different strategies that exist for its recovery. The results indicated that each of the 3 components of this residual biomass, in addition to being a source of important nutrients (proteins of high biological value and fiber), are rich in compounds with functional activity (polyphenols, organic acids, methylxanthines...). Based on these properties, valuation strategies based mainly on the chemical extraction of the compounds of greatest interest or on their biotransformation are proposed for each of them. In addition, it has been seen that the 72% of the studies published from 2016 are related to the valorization of the cocoa pod shell, followed by those of the seed shell (26%) and by far by those of mucilage (2%). These results show the large number of alternatives that exist for the valorization of residual cocoa biomass, which may contribute to the economic development of the main cocoa growing areas, and on the other hand, the lack of research in the field of the valorization of cocoa mucilage.

KEYWORDS: cocoa, sustainability, valorization, processing, antioxidants, dietary fiber, pectin.

1. INTRODUCCIÓN

El cultivo y consumo de cacao (*Theobroma cacao* L.) para fines nutricionales y medicinales se remontan a más de 3000 años atrás, estando los primeros reportes vinculados con las civilizaciones maya y azteca (Dillinger *et al.*, 2000). Además, numerosos estudios asocian el consumo de productos a base de cacao con efectos beneficiosos para la salud (Tomaru *et al.*, 2007), lo cual hace que el cacao sea hoy en día un producto muy apreciado a nivel mundial.

El fruto (mazorca) del cacao es la parte con mayor aprovechamiento en la industria alimentaria, Ballesteros *et al.* (2015) mencionan que sus partes varían de acuerdo a sus características morfogeográficas. Por lo general, crecen más de 60 mazorcas/árbol y cada una contiene de 20 a 40 semillas cubiertas por una pulpa mucilaginosa. Asimismo, se conoce que las variedades más empleadas son: Forastero, Criollo y Trinitario (Giacometti *et al.*, 2015). Su mayor producción se da en África Occidental, pero la biodiversidad de los ecosistemas de América Latina permite que la región concentre siete de los 11 *clusters* genéticos del cacao, convirtiendo a la región como responsable del 80% de la producción mundial del cacao fino y de aroma (Gómez-García y Vignati, 2016).

Según el último informe de la Organización Internacional del Cacao (2020a), la producción de habas de cacao durante la cosecha 2019/2020 se estimó en 4.75 millones de toneladas, generando 19 millones de toneladas de biomasa residual (BR) constituida por la cáscara de la mazorca de cacao (CM), exudado del mucílago (P) y cáscara de la semilla (CS), equivalentes alrededor del 70-80% del fruto total en peso seco (Nair, 2010), ver **Figura 1**.

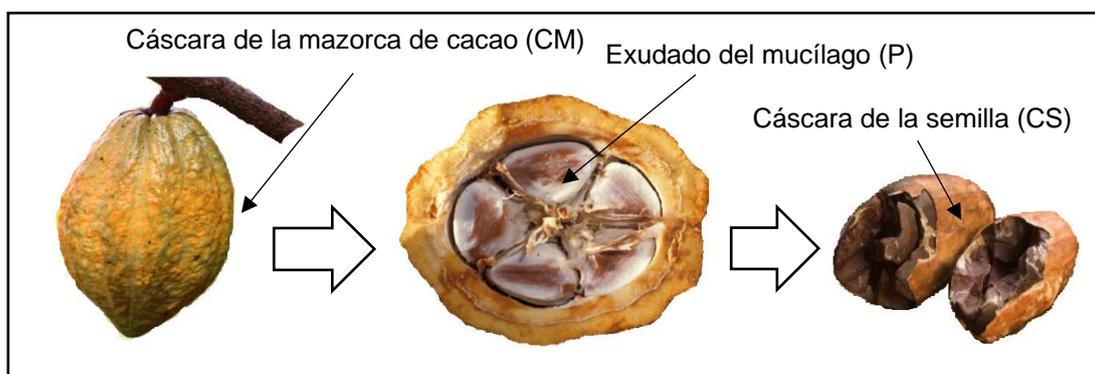
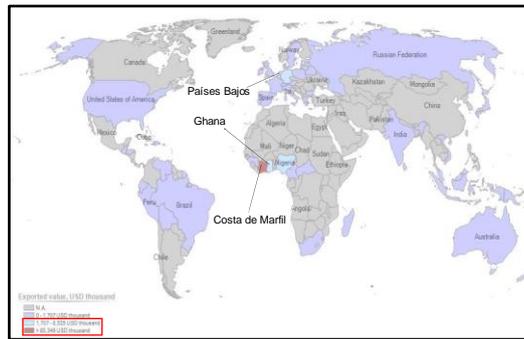


FIGURA 1. Biomasa residual del cacao.

En cuanto al mercado de la BR acumulada durante su producción, el Centro de Comercio Internacional (2020) registró que durante el 2019 los principales exportadores de cáscara, películas y demás desechos de cacao fueron Costa de Marfil y Ghana, hay que destacar a Países Bajos como segundo referente en la actividad exportadora de los residuos generados a partir de su transformación, paralelamente, Países Bajos, Malasia y Francia fueron los principales importadores. Su actividad muestra una tasa de crecimiento en valor anual entre 2018-2019 del 12% y 2% respectivamente.

Se puede apreciar los valores estimado para la actividad comercial a nivel mundial de la BR durante el 2019 en las **Figuras 2a y 2b**.



a



b

FIGURA 2. Valores exportados (a) e importados (b) (miles de USD). Fuente: [Centro de Comercio Internacional \(2020\)](#)

Merece la pena subrayar que la BR generada durante los procesos que forman parte de la cadena de valor del cacao, son de naturaleza lignocelulósica y juntamente con otros residuos generados en la agricultura representan alrededor del 60% de la biomasa vegetal ([Rodrigues et al., 2017](#)).

Sin embargo, la falta de estrategias sostenibles está causando un grave problema para la agroindustria, afectando gravemente a la producción y al medio ambiente. Por ejemplo, desechar en la superficie de los cultivos la CM desarrolla la presencia de *Phytophthora spp*, causante de la pudrición del fruto del cacao ([Yapo et al., 2013](#); [Vriesmann et al., 2011](#)) y la eliminación inadecuada del exudado del mucílago contamina el suelo y las vías fluviales, causando la infestación de plagas ([Dwapanyin et al., 1991](#)).

Por otra parte, estudios recientes destacan que la CM posee una gran cantidad de compuestos orgánicos (pectina, antioxidantes, fibra dietética y minerales) ([Aguirre, 2015](#)) que podrían ser puestos en valor. De igual forma, el exudado del mucílago principalmente posee ácidos orgánicos y la CS contiene principalmente polifenoles (aprox. 1-2%) y fibras dietéticas solubles e insolubles (aprox. 25-30%) ([Handojo e Indarto, 2018](#)). Entre sus propiedades más destacadas para la BR se han identificado: actividades antibacterianas, efectos anticariogénicos, cardioprotectores, propiedades antivirales, antidiabéticas, antiinflamatorias y anticancerígenas ([Rojo-Poveda et al., 2020](#)).

Hoy en día, alrededor de 40 a 50 millones de personas sus ingresos dependen del cultivo de cacao (Beg *et al.*, 2017). Asimismo, la “Fundación Internacional del Cacao” reportó que para el 2020 la industria cacaotera tendría un crecimiento del 30% en la demanda de materia prima. Su procesamiento conlleva principalmente a la fabricación del chocolate y sus principales derivados: licor de cacao, manteca de cacao y cacao en polvo. En consecuencia, la preocupación por valorizar la BR generada está impulsando el interés de la investigación en aumentar el desarrollo de nuevas ideas prácticas e innovadoras, tales como la extracción de sus componentes químicos o bioconversión.

Los desafíos por conocer más de sus características nutricionales, químicas, físicas y biológicas deben asociarse a una reducción del impacto ambiental y al incremento en la demanda por productos naturales, saludables y sostenibles. Adicionalmente, sus características económicas, renovables y abundantes están generando el interés por parte de los distintos miembros de la cadena de producción y suministro del cacao, las cuales deben ser atendidas de manera adecuada para su planificación.

En este contexto, se puede definir al cacao como un elemento generador de nuevas oportunidades, y que el aprovechamiento de los residuos generados durante su cadena de valor resulta importante para dar un giro en el sistema productivo del cacao en países subdesarrollados, donde la economía lineal tradicional busca una transición a la economía circular. Por todo ello, Della *et al.* (2005) enfatizan que la materia orgánica generada durante los tratamientos de post cosecha ya no pueden definirse como residuos, sino como un coproducto para ser empleado en diferentes industrias.

Por consiguiente, el presente trabajo tiene como objetivo actualizar y evaluar el estado de la información existente sobre la composición química de la biomasa residual del cacao, y revisar las principales estrategias que permitan su valorización tanto para la industria alimentaria como para otras industrias.

2. METODOLOGÍA

Para la elaboración del trabajo se llevó a cabo una revisión de la literatura científica publicada desde el 2016 hasta la actualidad, enfocada en las estrategias de valorización para la biomasa residual generada durante su producción y transformación.

Se hizo énfasis en la contribución al progreso de los principales retos de la industria alimentaria. Simultáneamente, como resultado de la búsqueda se identificó también las principales perspectivas de valorización en otras industrias. Cada artículo original y de revisión fue evaluado en el contexto del título de la revisión propuesta. Análogamente, se consultaron artículos científicos empleando bases de datos especializadas y de reconocimiento mundial: SCOPUS, SCIELO y GOOGLE ACADÉMICO. Las siguientes palabras claves se emplearon como términos de búsqueda individuales y en combinación: “valorización de residuos”, “cáscara de semilla”, “mucílago de

cacao”, “cáscara de mazorca”, “sostenibilidad”, “procesamiento del cacao”, “subproductos”, “industria del cacao” y “polifenoles”.

Además, se revisaron tesis de grado, maestría y doctorado, procedentes principalmente de universidades sudamericanas relacionadas con la temática.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Procesado del cacao y generación de la biomasa residual

El procesado del cacao, y por tanto la generación de biomasa residual, empieza tras la cosecha y abertura de las mazorcas de cacao para permitir la extracción de las semillas cubiertas con pulpa mucilaginosa. El resultado de este procedimiento genera el primer residuo a lo largo de la cadena de producción, que corresponde a la **cáscara de la mazorca de cacao** y se estima que representa al 70% del fruto (Lu *et al.*, 2018). Posteriormente, el desarrollo de operaciones primarias (fermentación y secado) y secundarias (tostado, descascarillado, molienda, alcalinado) permiten la formación de las principales características fisicoquímicas finales de cada uno de los diferentes subproductos (Nair, 2010).

La fermentación es un proceso que se inicia por la actividad microbiana que se da en la masa mucilaginosa que recubre a las semillas, permitiendo la formación de diversos metabolitos (etanol, ácido láctico y ácido acético) (Schwan y Wheals, 2004). Este proceso genera cambios estructurales en las habas de cacao y al mismo tiempo es considerada una etapa clave para la formación de los precursores del sabor, reducción del amargor y astringencia, así como el desarrollo del color (Afoakwa *et al.*, 2008). En esta etapa se genera el segundo residuo, denominado **exudado del mucílago**, que se define como el hidrolizado del mucílago o pulpa que drena durante la fermentación. Equivale del 5 al 7% del fruto fresco, cantidad superior a la necesaria para que se produzca el proceso de fermentación. Por consiguiente, según Moreira (2019) sería posible su extracción sin alterar el proceso.

Finalizado el proceso de fermentación, se procede con el secado natural (exposición al sol) de las semillas de cacao (Organización Internacional del Cacao, 2020b). Se tiene como objetivo principal reducir la humedad a valores entre 7 y 7.5%, evitando la fermentación excesiva que causaría el desarrollo de mohos y daños durante el almacenamiento (Aprotosoie *et al.*, 2016). Además, esta fase también juega un rol importante en los procesos oxidativos iniciados en la etapa previa, contribuyendo a la formación de las características sensoriales y físicas de las habas de cacao (Afoakwa *et al.*, 2008). En concreto, permite el desarrollo de un sabor a chocolate más pronunciado.

Por último, las habas de cacao llegan a la industria donde son tamizadas para su limpieza y clasificación. Luego son tostadas y descascarilladas. Ramli *et al.* (2006) destacaron que los parámetros óptimos de tostado dependen de la materia prima, variedad de cacao y el tipo de sabor deseado.

Finalmente, el descascarillado permite separar la cáscara del haba tostada, generando la **cáscara de la semilla** (tercer residuo que forma parte

de la biomasa residual). Ésta representa el 2% del fruto y entre el 12% y el 20% del haba de cacao aproximadamente (Mendes y Lima, 2007).

De manera opcional se realizan procesos adicionales que permiten la obtención de sus principales subproductos. Todo este proceso queda esquematizado en la **Figura 3**.

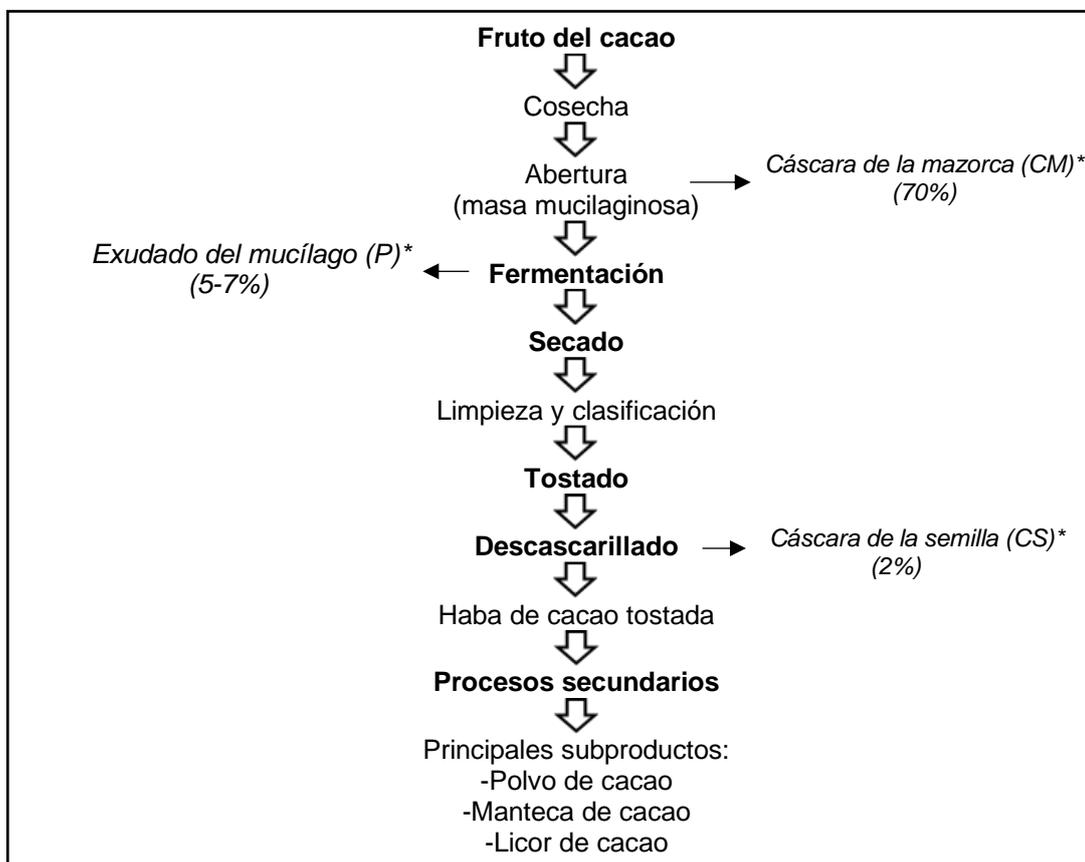


FIGURA 3. Diagrama de flujo del proceso de cacao. Se muestran con asterisco (*) las fracciones consideradas como biomasa residual.

3.2. Composición química de la biomasa generada en el procesado del cacao

Una vez definido el volumen de biomasa generada en la producción del cacao, en la siguiente sección se recoge toda la información relativa a la composición de la misma. Conocer la composición de esta biomasa es imprescindible para poder proponer métodos de extracción, purificación y valorización de los componentes con mayor potencial.

3.2.1. CÁSCARA DE LA MAZORCA DE CACAO (CM)

La cáscara de la mazorca de cacao es considerada una materia orgánica con un gran aporte nutricional. Está constituida por tres capas: endocarpio, mesocarpio, epicarpio y se conoce que como todo subproducto del cacao presenta antioxidantes como los ácidos fenólicos.

Se destaca que el contenido total de fibra dietética es alrededor del 59%, la cual incluye tanto fibra dietética soluble (11%) como fibra dietética insoluble (48%). Ésta a su vez está formada por pectina, β -glucano, oligosacáridos, hemicelulosa, lignina y celulosa (Campos-Vega *et al.*, 2018).

En cuanto a las principales hemicelulosas presentes destacan el xilano, arabinano y arabinoxilano, que se obtiene a partir de la gran cantidad de arabinosa y xilosa aislable (Bonheví y Benería, 1998). De acuerdo con Vriesmann *et al.* (2017), el material péctico muestra un alto grado de esterificación y como consecuencia mejores propiedades gelificantes y espesantes. Paralelamente, el contenido fenólico de la cáscara de la mazorca es alrededor del 7% y está constituido por los compuestos flavan-3-ol, incluyendo a los monómeros tales como la catequina, epicatequina, dímeros y procianidinas, que también han sido reportados en otros derivados del cacao (Adi-Dako *et al.*, 2016; Martínez *et al.*, 2012). De la misma manera, según Valadez-Carmona *et al.* (2017) también posee quercetina y ácido gálico, cumárico y protocatecuico.

El contenido proteico de la cáscara de la mazorca es relevante. Por ello, de acuerdo con Donkoh *et al.* (1991) la base de las proteínas presenta altos niveles de aminoácidos esenciales y totales, superior a la mitad (~56%) de aminoácidos totales que presenta la cáscara de la semilla.

El contenido de minerales (K, P, Ca y Mg) permite mantener las propiedades esenciales de muchas enzimas, vitaminas, hormonas y catalizadores (FAO, 2017). En cuanto a los compuestos volátiles presentes, Tiburcio (2017) identificó 50 de ellos. De acuerdo con su investigación, el perfil de volátiles está constituido por 16 alcoholes, 11 hidrocarburos, 8 aldehídos, 7 cetonas, 5 ésteres, 2 aminas y ácido isovalérico.

En la **Tabla 1** se pueden observar algunos usos potenciales de sus principales componentes.

TABLA 1. Principales componentes y sus potenciales usos.

Compuesto	Potencial uso	Referencia
Polifenoles	Ingrediente funcional para la formulación de alimentos, cosméticos...	(Abdul <i>et al.</i> , 2016)
Fibra dietética	Actúa sobre el sistema de digestión	(Quiles <i>et al.</i> , 2018)
Minerales	Conservar las funciones vitales en las células humanas	(Rao <i>et al.</i> , 2016)

La cáscara de la mazorca debido a su contenido en nutrientes y compuestos funcionales, está considerado como un desecho muy poco aprovechado por los agricultores y mucho menos por las diversas industrias.

El manejo inadecuado que se le da al mismo y sumado el problema de contaminación que representa para los cultivos, el medio ambiente y su alto grado para la propagación de plagas y microorganismos, está causando serias limitaciones para el progreso de la agroindustria a nivel mundial. Así lo reportan, Acebo-Guerreo *et al.* (2012), quienes indican que el manejo incorrecto de esta biomasa genera una pérdida del rendimiento anual entre el 20-30% en todo el mundo, además mencionan que en cultivos pequeños la pérdida de rendimiento puede ser del 30-90%.

Por otra parte, el desarrollo de alimentos enriquecidos con fibra dietética podría resultar una alternativa para aquella población que lo requiera, merece la pena subrayar que su consumo brinda beneficios como disminuir la absorción de la glucosa en el intestino delgado y aumenta la satisfacción después de comer. Por lo comentado, [Quiles et al. \(2018\)](#) destacan que una fuente natural que contenga fibra dietética con una proporción equilibrada será de gran utilidad para la industria alimentaria y de gran aporte nutricional.

Asimismo, los hidrolizados de pectina naturales son muy empleados en diversas industrias debido a sus propiedades físicas y funcionales. Análogamente, la capacidad de las moléculas de pectina para desarrollar matrices gelificantes permite su aplicación en la industria de alimentos.

3.2.2. EXUDADO DEL MUCÍLAGO DE CACAO (P)

El exudado del mucílago, considerada una sustancia viscosa con aspecto transparente, está compuesto por grupos con relevantes actividades biológicas y químicas, tales como pectina, fibra, vitaminas, zinc, magnesio y células esponjosas parenquimatosas. Asimismo, está constituido por pentosas (2-3%), ácido cítrico (1-2%) y sales (8-10%) ([Villavicencio, 2018](#)).

El mucílago de cacao contiene básicamente minerales y ácidos orgánicos, capaces del desarrollo fermentativo y responsables del aroma y sabor del producto final (habas de cacao). Se conoce que la presencia de minerales y azúcares permiten la formación de los aromas y sabores característicos del cacao.

En cuanto al contenido de azúcares definitivamente son los responsables del desarrollo de microorganismo que actúan sobre el proceso fermentativo. La cantidad de azúcar reductores se encuentra en valores de 6.39% y el contenido de azúcares totales alrededor del 12,33%, principalmente están constituidos por fructuosa (4.42%), sacarosa (2.15%) y glucosa (2.13%) ([Balladares et al., 2016](#)). [Anvoh et al. \(2009\)](#) han informado también contenidos de 21.40% de glucosa y 2.13% de sacarosa.

Además, se informa que existen diferencias significativas en la composición de P respecto al antes y después de la fermentación, reportándose una disminución en el contenido de agua de 85% a 46%, sacarosa de 12% a 0% y ácido cítrico de 1.5% a 0.5%. Según [Márquez y Salazar \(2015\)](#), tras la fermentación se produce la formación de alcohol etílico (0.5%) y ácido acético (1.6%). Resultados para el contenido de ácido acético también fueron obtenidos por [Vásquez et al. \(2019\)](#) quienes reportaron un 2.28%. En cuanto al pH y Brix, [Balladares et al. \(2016\)](#) registraron valores de 3.75 y 16.17, respectivamente.

A continuación, en la **Tabla 2** se destaca los principales usos vinculados a sus componentes químicos más destacados.

TABLA 2. Principales componentes y sus potenciales usos.

Compuesto	Potencial uso	Referencia
Eritritol	Edulcorante alimentario con propiedades saludables	(Balladares et al., 2016)
Xilitol	Propiedades antidiabéticas, antioxidante y anticancerígeno	(Rao et al., 2016)

Es evidente que no existe suficiente información reportada respecto a la composición química de este subproducto, solo se han identificado componentes muy generales y como se puede apreciar el mucílago goza de una rica variedad de nutrientes. Asimismo, se destaca el bajo costo con el que se lo puede adquirir. Por lo tanto, existe un amplio campo de estudio para la identificación de compuestos de interés y el desarrollo de metodologías que permitan su aprovechamiento.

3.2.3. CÁSCARA DE LA SEMILLA DE CACAO (CS)

La composición de la cáscara de la semilla es bastante variable y está sujeta a diversos factores, tales como el origen del cacao, variedad, condiciones de procesamiento, etc (Diomande *et al.*, 2015). En lo que respecta a su composición ($\text{g} \cdot 100^{-1}$ g materia seca), según Rojo-Poveda *et al.* (2020) el contenido es: carbohidratos (58.6), proteínas (6.2), cenizas (6.0), grasas (1.8) y humedad (4.8-5.0). Por otra parte, Osundahunsi *et al.* (2007) muestran valores en cenizas de cáscara de semilla aproximadamente 7% de sodio, 3 % de potasio, 33% de carbonato sódico y un pH de 10.8.

En cuanto al contenido de proteínas diversos autores han considerado este subproducto como una fuente de proteína extraíble. Okiyama *et al.* (2019) reportan la capacidad de extraer la proteína libre presente en los extractos de cáscara de semilla. Además, la cáscara de semilla contiene todos los aminoácidos esenciales que contribuyen principalmente al desarrollo del sabor durante los procesos de fermentación y secado del haba de cacao (Pätzold y Brückner, 2006). De la misma manera, se ha identificado que para obtener fracciones enriquecidas con proteínas de origen vegetal se deben emplear métodos de extracción alcalina.

Por otra parte, se ha informado que los principales ácidos grasos en la cáscara de semilla son el ácido oleico, palmítico, cáprico y esteárico (Rojo-Poveda *et al.*, 2020). Sin embargo, se ha demostrado que el proceso de tostado provoca un efecto desfavorable sobre las cantidades informadas. Así, Agus *et al.* (2018) estiman que existe una disminución del 27.43% al 25.07% de proteína cruda y 36% de la grasa presente en cáscara de semilla.

Los carbohidratos presentan variabilidad como consecuencia de que se calcula a partir de la sustracción del total de compuestos y de que se tenga en cuenta o no el contenido de fibra (Martinez *et al.*, 2012). Esta fracción está constituida principalmente por glucosa que es el monosacárido que predomina en la cáscara de semilla y se estima que representa a la mitad de la fracción total, seguido de galactosa, manosa, ramnosa, arabinosa y xilosa en orden descendente (Rojo-Poveda *et al.*, 2020).

Los principales polifenoles presentes en cáscara de semilla están en forma de catequina, flavonoles, antocianinas, epicatequina y procianidina. Por otra parte, se ha identificado también metilxantinas tales como teobromina y cafeína presentes en los extractos de cáscara de semilla (Utami *et al.*, 2016; Okiyama *et al.*, 2017). Del mismo modo, Kayaputri *et al.* (2020) reportan la presencia de triterpenos, taninos y alcaloides.

En cuanto al contenido de fibra se sabe que está compuesta aproximadamente por 45% de compuestos pécticos, 35% de celulosas y un 20% de hemicelulosas (Rojo-Poveda *et al.*, 2020). Los compuestos volátiles no son ajenos a su composición, Barbosa-Pereira *et al.* (2019) proporcionaron en su estudio por primera vez la huella dactilar de los volátiles presentes en distintas muestras de cáscara de semilla, identificando altas cantidades de 2-metilpropanal, 3-metilbutanal, fenilacetaldehído, trisulfuro de dimetilo, 2-acetato feniletilo, 2,3,5-trimetilpirazina, 5-dimetilpirazina, 2-heptanol, 2-feniletanol, 2- ácido metilpropanoico y 3- ácido metilbutanoico.

Sin embargo, se ha identificado también la presencia de componentes que podrían causar problemas en su aplicación en alimentos como las micotoxinas, metales pesados, hidrocarburos aromáticos policíclicos y microorganismos (Barišić *et al.*, 2020).

En términos generales, Mellinas *et al.* (2020) enfatizan que se obtiene mayor eficiencia en la extracción de sus principales compuestos (polifenoles, proteínas y polisacáridos) con valores de pH elevados. Adicionalmente, se sabe que los tratamientos con altas temperaturas ocasionan la destrucción de las paredes vegetales, permitiendo el incremento de la solubilidad, rendimiento y liberación de los compuestos activos (Yang *et al.*, 2019). Los potenciales usos de cada uno de los principales compuestos se resumen en la **Tabla 3**.

TABLA 3. Principales componentes y sus potenciales usos.

Compuesto	Potencial uso	Referencia
Polifenoles	Responsable de las actividades biológicas: antioxidante, mejora la capacidad cognitiva, prevención de enfermedades cardiovasculares y neurodegenerativas	(Rojo-Poveda <i>et al.</i> , 2020)
Fibra	Actúa como inhibidor de la α -glucosidasa debido al contenido polifenólico	(Rojo-Poveda <i>et al.</i> , 2020)
Volátiles	Formación de los principales aromas y sabores	(Barbosa-Pereira <i>et al.</i> , 2019)
Teobromina	Posee propiedades miorrelajantes, estimulación cardíaca, diuréticas	(Ashihara <i>et al.</i> , 2008)
Cafeína	Agente aromatizante en formulaciones farmacéuticas	(Bispo <i>et al.</i> , 2002)
	Actúa sobre el sistema nervioso central e influye positivamente en el estado de ánimo	(Rojo-Poveda <i>et al.</i> , 2020)

Los componentes de la cáscara de semilla más representativos fueron polifenoles, fibra, compuestos volátiles y metilxantinas. En la mayoría de ellos su variabilidad depende principalmente de los solventes y mecanismos de extracción empleados en los análisis. Sin embargo, es necesario incidir que los tratamientos de procesamiento y transformación aplicados para la producción de habas de cacao también influyen significativamente.

Los compuestos reportados tienen una función relevante en la aplicación dentro y fuera de la industria alimentaria, ya que determinan diversas alternativas de valor agregado a partir de su bioconversión o extracción química. De la misma manera, los polifenoles se han identificado con

beneficios potenciales para la salud y definitivamente podrían ser una gran alternativa en el desarrollo de nuevos productos. La fibra dietética muestra interesantes perspectivas para la salud humana, principalmente se concentra en los efectos positivos causados en la digestión.

En resumen, la cáscara de semilla surge como alternativa de subproducto del cacao útil para las distintas líneas de producción. Esta situación muestra una necesidad por desarrollar investigaciones que permitan la identificación y clasificación de sus características fisicoquímicas, con la finalidad de evaluar su incorporación en la industria.

3.3. Principales estrategias de valorización

A partir de todo lo descrito en las secciones anteriores, se concluye que el procesado del fruto de cacao genera grandes volúmenes de biomasa residual, la cual posee entre sus componentes un gran número de compuestos con interesante valor nutricional, funcional y tecnológico.

Como consecuencia, diversas investigaciones vienen desarrollándose con la finalidad de identificar alternativas de aprovechamiento para cada una de las partes valorizadas. Concretamente, en esta revisión bibliográfica se han identificado 500 trabajos de investigación relacionados con el aprovechamiento de los citados subproductos desde 2016. A partir del número de publicaciones totales de cada año se ha calculado, para cada año, el porcentaje que corresponden a la cáscara del cacao, exudado del mucílago y cáscara de la semilla. La **Figura 4** muestra la distribución por año.

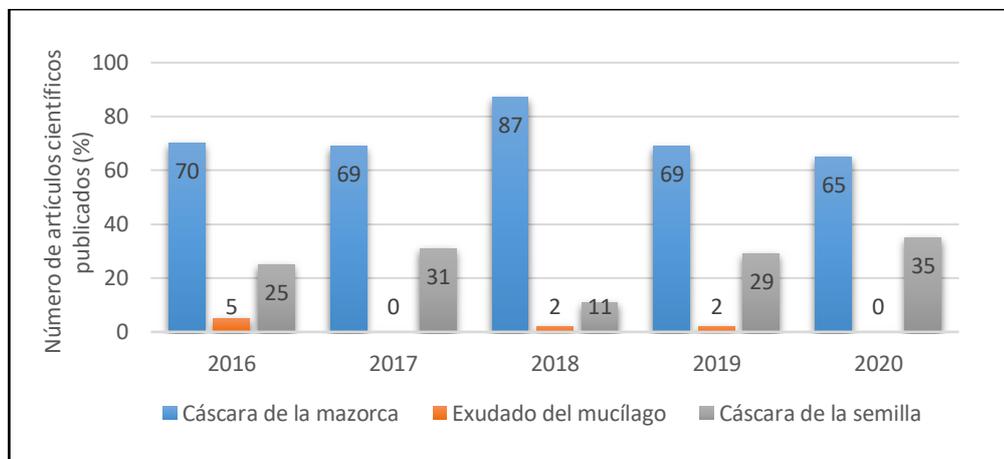


FIGURA 4. Cantidad de artículos publicados (%) enfocados en la valorización de la biomasa residual del cacao. (Fuente: Scopus. Las siguientes palabras clave y sus combinaciones se utilizaron como búsqueda principal: mucílago de cacao, cáscara de semilla, cáscara de mazorca, valorización, residuos del cacao)

Según se observa en la figura 4, en todos los años objeto de estudio, la mayoría de opciones de valorización se centran en estrategias aplicadas a la CM, seguidas por un significativo número de investigaciones centradas en la CS contribuyen también al desarrollo de nuevas alternativas. El 2018 reveló un incremento significativo, mostrando un valor del 87% en el número de

artículos científicos publicados para la CM. Sin embargo, para los años siguientes el valor se mantuvo con una media del 72%. Para la CS se registra un valor medio del 26% de investigaciones publicadas. Este resultado se puede atribuir al desarrollo de nuevas metodologías que permiten la extracción de sus principales componentes bioactivos (p. ej. química verde). En el caso del P se aprecia muy poca investigación, mostrando un promedio del 2% en número de publicaciones.

El análisis de esos trabajos ha permitido identificar las principales vías de valorización de cada uno de los tres tipos de subproductos. La **Tabla 4** resume las principales estrategias de valorización en las que se concentró el desarrollo del presente trabajo, clasificadas en dos vías: extracción química y bioconversión.

TABLA 4. Valorización de la biomasa residual.

Subproducto	Extracción química	Bioconversión
Cáscara de mazorca	-Pectina	-Biometano -Carbón activado -Alimento para animales -Compostaje -Bioplásticos -Harina para panificación -Elaboración de bebida fermentada
Mucílago	-Fibra dietética -Bacterias ácido lácticas	-Elaboración de postres y vinagres -Formulación de bebidas hidratantes y alcohólicas -Preparación de jaleas
Cáscara de semilla	-Compuestos fenólicos -Fibra dietética -Pectina	-Estabilizante de aceite para cocinar -Aditivo para la industria panificadora y cárnica -Alimento para animales -Adsorbente e inoculante químico -Materiales biodegradables

Además de las principales vías de valorización antes mencionadas, en la **Tabla 5** se mencionan claros ejemplos de otros usos que se les puede dar a cada uno de estos subproductos, más allá de la extracción de componentes.

TABLA 5. Principales estrategias de valorización para la biomasa del cacao.

Subproducto	Aplicación	Descripción	Referencia
CM	Producción de harina	Analizar propiedades de la harina obtenida de dos variedades de cacao	(Villamizar <i>et al.</i> , 2017)
CM	Estabilizante	Emplear hidrocoloides obtenidos a partir de la CM para estabilizar néctar de aguaymanto (<i>Physalis Peruviana</i>).	(Santisteban <i>et al.</i> , 2019)
CM	Biometano	Producción a partir de su composición química	(Mora-Cortés, 2020)
CM	Adsorbente biológico y químico	Actúa en la eliminación de una variedad de especies químicas en medios acuosos	(Eletta <i>et al.</i> , 2020)
CM	Producción de carbón activado	Preparación mediante el uso de hidróxido de potasio de baja contaminación como agente activador	(Tsai <i>et al.</i> , 2020)
CM	Alimentos para animales	Evaluar el riesgo y valor nutricional aplicando tratamientos químicos para su formulación	(Oduro-Mensah <i>et al.</i> , 2020)
CM	Bioplásticos	Evaluar el efecto de la adición de CM en las propiedades mecánicas de los bioplásticos	(Maysarah, 2020)
CM	Bebida fermentada	Formulación de bebida fermentada empleando especies bacterianas	(Goyes, 2020)
P	Elaboración de postres y vinagres	Evaluar parámetros de los tratamientos empleados en su aplicación	(Enríquez, 2010)
P	Elaboración de bebida alcohólica	Emplear fermentación anaerobia en diferentes tiempos de inoculación para elaborar la bebida	(Goya, 2013)
P	Formulación de jaleas	Monitorear las características organolépticas y microbiológicas	(Torres <i>et al.</i> , 2016)
P	Formulación de bebida hidratante	Observar la relación entre la variedad de cacao empleada y su contenido nutricional	(Santana <i>et al.</i> , 2018)
P	Mejorar el sabor y textura del queso	Emplear bacterias ácido lácticas del P para mejorar el grado de aceptabilidad	(Chávez, 2019)
CS	Fuente de pectina	Extracción a partir del alto contenido de ácido galacturónico	(Vojvodić <i>et al.</i> , 2016)
CS	Estabilidad de aceites para cocina	Mejorar los parámetros de calidad empleando los polifenoles como antioxidantes	(Manzano <i>et al.</i> , 2017)
CS	Elaboración de harina enriquecida con fibras	Aplicarse como sustituto de otras fibras para alimentos en polvo (avena, trigo integral)	(Handojo e Indarto, 2018)
CS	Aditivo para embutidos	Evaluar el efecto sobre la estabilidad de la emulsión y viscosidad aparente durante su preparación	(Choi <i>et al.</i> , 2019)
CS	Elaboración de bebida funcional	Desarrollar bebidas con diferentes características químicas y aceptación por parte del consumidor	(Rojo-Poveda <i>et al.</i> , 2019)
CS	Sustituto de la manteca de cacao	Evaluar experimental y matemáticamente la cinética de extracción para su aplicación	(Okiyama <i>et al.</i> , 2019)
CS	Elaboración de biomateriales	Desarrollo de resinas con características biodegradables	(Papadopoulou <i>et al.</i> , 2019)
CS	Aditivo para la industria de panificación	Determinar características fisicoquímicas para su incorporación y mejora en la calidad del pan sin gluten	(Rinaldi <i>et al.</i> , 2020)
CS	Producción de galletas para diabéticos	Mejorar la formulación en función de la harina y azúcar empleada	(Rojo-Poveda <i>et al.</i> , 2020)
CS	Alternativa de alimentación para ganado	Evaluar efecto de suplementación en algunos órganos digestivos de los rumiantes	(Hikmah <i>et al.</i> , 2020)

En definitiva, la **cáscara de la mazorca de cacao** es un residuo con un alto contenido en nutrientes, minerales y antioxidantes que permiten su aplicación en la producción de combustibles (Mora-Cortés, 2020), desarrollo de adsorbentes (Eletta *et al.*, 2020), producción de carbón activado (Tsai *et al.*, 2020), así como también su empleo en la elaboración de diversos productos alimentarios. Además, su contenido de fibra y proteínas contribuyen a la producción de harinas (Villamizar *et al.*, 2017), bebidas fermentadas (Goyes, 2020) y extracción de hidrocoloides con propiedades estabilizantes (Santisteban *et al.*, 2019). Del mismo modo, existen metodologías para la biotransformación de esta biomasa mediante microorganismos, destacando la obtención de goma xantana mediante *Xanthomonas campestris* (Diniz *et al.*, 2012) y fructosiltransferasas empleando *Rhizopus stolonifer* (Lateef *et al.*, 2008).

Para el **exudado del mucílago** se evidencia su aplicación en el desarrollo de productos alimentarios, ya sea vinagres (Enríquez, 2010), bebidas alcohólicas (Goya, 2013), jaleas (Torres *et al.*, 2016) y bebidas hidratantes (Santana *et al.*, 2018), etc. La presencia de ácidos orgánicos en su composición permite el desarrollo de alcoholes. Sin embargo, está pendiente el desarrollo de propuestas que permitan impulsar y fortalecer nuevas líneas de producción a base del exudado de mucílago, pongo por caso su inclusión en procesos industriales como insumo alimentario y agente contribuyente para la nutrición y salud humana. La información reportada muestra que la adición de esta biomasa a determinados alimentos permite mejorar la calidad nutricional de los mismos, con aportes significativos de compuestos bioactivos, además de aportar en el desarrollo de características organolépticas relacionadas con el sabor a cacao.

Por su parte, los resultados en base a estrategias para la aplicación de la **cáscara de la semilla** muestran que la adición de esta biomasa contribuye a mejorar la calidad nutricional de los productos donde se incorpora, aportando significativas cantidades de proteína, fibra dietética y compuestos antioxidantes, además de impartir características relacionadas con el chocolate como consecuencia de los compuestos volátiles. Además de lo desarrollado en esta sección, se debe destacar que según la literatura revisada, existen distintas vías de aprovechamiento relacionadas con su aplicación, dentro de ellas destacan las alternativas de alimentación para ganado (Hikmah *et al.*, 2020), aditivo para embutidos (Choi *et al.*, 2019), estabilizante de aceite para cocina (Manzano *et al.*, 2017), elaboración de harina enriquecida con fibra (Handojo e Indarto, 2018), producción de galletas para diabéticos (Rojo-Poveda *et al.*, 2020) y elaboración de biomateriales (Papadopoulou *et al.*, 2019).

A modo de resumen, de manera general se esquematiza la **Tabla 6** con la clasificación de las diferentes categorías de aplicación para cada subproducto.

TABLA 6. Tabla resumen de principales aplicaciones

	Industria				
	Alimentos	Combustible	Química	Animales	Biomateriales
<i>Cáscara de cacao</i>	+	+	+	+	+
<i>Exudado de mucílago</i>	+	-	+	-	-
<i>Cáscara de la semilla</i>	+	-	+	+	+

Considerar: (+) Sí / (-) No

4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVA A FUTURO

Durante el procesado de cacao se generan tres principales subproductos: cáscara de la mazorca, exudado de mucílago y cáscara de la semilla. Tradicionalmente, esta biomasa residual se ha considerado un residuo que se vertía sobre los campos de cultivo o sobre las aguas. Sin embargo, investigaciones recientes muestran que cada uno de estos tres subproductos es fuente de diferentes moléculas con interés nutricional, funcional o tecnológico.

En base a esta interesante composición, durante los últimos años se han propuesto diferentes alternativas para mejorar la gestión de estos subproductos. La primera es la recuperación y extracción de fitoquímicos, tales como compuestos bioactivos (principalmente fenoles), fibras dietéticas, pectina, lípidos y proteínas cuya composición depende principalmente de la metodología de extracción, variedad, origen y procesos primarios. La segunda es la utilización directa de los mismos en la formulación de alimentos y/o piensos, como fuente de carbono para procesos biotecnológicos, empleo como combustibles, entre otros.

La elección del enfoque empleado depende principalmente de las características de las partes que se desean aprovechar, así como de la disponibilidad de la tecnología necesaria para procesar cada uno de los subproductos.

En cualquier caso, conocer las alternativas posibles para la valorización de la biomasa residual de la transformación del cacao contribuirá a la mejora de algunos indicadores socioeconómicos y ambientales, promoviendo la sostenibilidad de la cadena de producción del cacao a nivel mundial.

Por último, las investigaciones futuras deberán enfocarse en evaluar y cuantificar la presencia de nuevos componentes químicos de interés en las diversas variedades de cacao y planificar nuevas estrategias de valorización y comercialización de estos tres subproductos. De igual forma, se sugiere realizar estudios que corroboren la funcionalidad de los componentes bioactivos de estos subproductos en la salud humana.

AGRADECIMIENTO

A Édgar Pérez Esteve, por sus consejos, paciencia, ideas y por el tiempo brindado, los que facilitaron el desarrollo del presente trabajo de investigación.

5. REFERENCIAS

- Abdul Karim, A., Azlan, A., Ismail, A., Hashim, P., Abd Gani, S. S., Zainudin, B. H., & Abdullah, N. A. 2016. Efficacy of cocoa pod extract as antiwrinkle gel on human skin surface. *Journal of cosmetic dermatology*, 15(3), 283-295.
- Acebo-Guerrero, Y., Hernández-Rodríguez, A., Heydrich-Pérez, M., El Jaziri, M., & Hernández-Lauzardo, A. N. 2012. Management of black pod rot in cacao (*Theobroma cacao* L.): a review. *Fruits*, 67(1), 41-48.
- Adi-Dako, O., Ofori-Kwakye, K., Manso, S. F., Boakye-Gyasi, M. E., Sasu, C., & Pobee, M. 2016. Physicochemical and antimicrobial properties of cocoa pod husk pectin intended as a versatile pharmaceutical excipient and nutraceutical. *Journal of pharmaceutics*, 2016.
- Afoakwa, E. O., Paterson, A., Fowler, M., & Ryan, A. 2008. Flavor formation and character in cocoa and chocolate: a critical review. *Critical reviews in food science and nutrition*, 48(9), 840-857.
- Aguirre Martínez, C. M. 2015. Extracción de Fibra Soluble a Partir de Cáscara de Cacao (*Theobroma Cacao* L.) y su Utilización en la Elaboración de Queso Fundido y Yogurt. Tesis de grado. Universidad Estatal Amazónica.
- Agus, B. A. P., Mohamad, N. N., & Hussain, N. 2018. Composition of unfermented, unroasted, roasted cocoa beans and cocoa shells from Peninsular Malaysia. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 12(4), 2581-2589.
- Anvoh, K. Y. B., Bi, A. Z., & Gnakri, D. 2009. Production and characterization of juice from mucilage of cocoa beans and its transformation into marmalade. *Pakistan Journal of Nutrition*, 8(2), 129-133.
- Aprotosoiaie, A. C., Luca, S. V., & Miron, A. 2016. Flavor chemistry of cocoa and cocoa products—an overview. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15(1), 73-91.
- Ashihara, H., Sano, H., & Crozier, A. 2008. Caffeine and related purine alkaloids: biosynthesis, catabolism, function and genetic engineering. *Phytochemistry*, 69(4), 841-856.
- Balladares, C., Chóez-Guaranda, I., García, J., Sosa, D., Pérez, S., González, J. E., Manzano, P. 2016. Physicochemical characterization of theobroma cacao L. sweatings in ecuadorian coast. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 28(10), 741-745.
- Ballesteros P, W. I. I. I. A. M., Lagos B, T. C., & Ferney L, H. U. G. O. 2015. Morphological characterization of elite cacao trees (*Theobroma cacao* L.) in Tumaco, Nariño, Colombia. *Revista Colombiana de Ciencias Hortícolas*, 9(2), 313-328.
- Barbosa-Pereira, L., Rojo-Poveda, O., Ferrocino, I., Giordano, M., & Zeppa, G. 2019. Assessment of volatile fingerprint by HS-SPME/GC-qMS and E-nose for the classification of cocoa bean shells using chemometrics. *Food research international*, 123, 684-696.
- Barišić, V., Jozinović, A., Flanjak, I., Šubarić, D., Babić, J., Miličević, B., ... & Ačkar, Đ. 2020. Difficulties with Use of Cocoa Bean Shell in Food Production and High Voltage Electrical Discharge as a Possible Solution. *Sustainability*, 12(10), 3981.
- Beg, M. S., Ahmad, S., Jan, K., & Bashir, K. 2017. Status, supply chain and processing of cocoa-A review. *Trends in food science & technology*, 66, 108-116.
- Bispo, M. S., Veloso, M. C. C., Pinheiro, H. L. C., De Oliveira, R. F., Reis, J. O. N., & De Andrade, J. B. 2002. Simultaneous determination of caffeine, theobromine, and theophylline by high-performance liquid chromatography. *Journal of chromatographic science*, 40(1), 45-48.
- Bonvehí, J. S., & Benería, M. A. 1998. Composition of dietary fibre in cocoa husk. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und-Forschung A*, 207(2), 105-109.
- Campos-Vega, R., Nieto-Figueroa, K. H., & Oomah, B. D. 2018. Cocoa (*Theobroma cacao* L.) pod husk: Renewable source of bioactive compounds. *Trends in Food Science & Technology*, 81, 172-184.
- Centro de comercio internacional. 2020, [en línea]. List of exports and imports for the selected product: 1802-Cocoa shells, husks, skins and other cocoa waste, 2019. Dirección URL: <<https://www.trademap.org>>. [Consulta: 1 Agosto 2020].
- Chávez Miranda, J. T. 2019. Utilización de las bacterias ácido-lácticas provenientes del mucilago de cacao (*theobroma cacao* l.) nacional para mejorar el sabor y textura del queso mozzarella. Tesis de grado. Quevedo-UTEQ.

- Choi, J., Kim, N., Choi, H. Y., & Han, Y. S. 2019. Effect of Cacao Bean Husk Powder on the Quality Properties of Pork Sausages. *Food science of animal resources*, 39(5), 742.
- DELLA, V. P., Kühn, I., & Hotza, D. 2005. Reciclagem de resíduos agro-industriais: Cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica. *Cerâmica Industrial*, 10(2), 22-25.
- Dillinger, T. L., Barriga, P., Escárcega, S., Jimenez, M., Lowe, D. S., & Grivetti, L. E. 2000. Food of the gods: cure for humanity? A cultural history of the medicinal and ritual use of chocolate. *The Journal of nutrition*, 130(8), 2057S-2072S.
- Diniz, Denis de M., Druzian, Janice I., & Audibert, Samara. 2012. Produção de goma xantana por cepas nativas de *Xanthomonas campestris* a partir de casca de cacau ou soro de leite. *Polímeros*, 22(3), 278-281.
- Diomande, D., Antheaume, I., Leroux, M., Lalande, J., Balayssac, S., Remaud, G. S., & Tea, I. 2015. Multi-element, multi-compound isotope profiling as a means to distinguish the geographical and varietal origin of fermented cocoa (*Theobroma cacao* L.) beans. *Food chemistry*, 188, 576-582.
- Donkoh, A., Atuahene, C. C., Wilson, B. N., & Adomako, D. 1991. Chemical composition of cocoa pod husk and its effect on growth and food efficiency in broiler chicks. *Animal Feed Science and Technology*, 35(1-2), 161-169.
- Dwapanyin, A. O., Adomako, D., & Tetteh, J. P. 1991. The sugar content of cocoa sweatings and the effect of pressing the sweatings prior to fermentation on bean quality. *Ghana J Biochem Mol Biol*, 1, 109-20.
- Eletta, O. A., Adeniyi, A. G., Ighalo, J. O., Onifade, D. V., & Ayandele, F. O. 2020. Valorisation of Cocoa (*Theobroma cacao*) pod husk as precursors for the production of adsorbents for water treatment. *Environmental Technology Reviews*, 9(1), 20-36.
- Enríquez, G. A. 2010. Cacao orgánico guía para productores ecuatorianos (No. F08 20). Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias.
- FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). 2017. Faostat.
- Giacometti, J., Jolić, S. M., & Josić, D. 2015. Cocoa processing and impact on composition. In *Processing and impact on active components in food* (pp. 605-612). Academic Press.
- Gómez-García Palao, R., & Vignati, F. 2016, [en línea]. Iniciativa Latinoamericana del cacao. CAF. Dirección URL: <<http://scioteca.caf.com/handle/123456789/892>>. [Consulta: 25 Julio 2020].
- Goya Baquerizo, M. J. 2013. Obtención de una bebida alcohólica a partir de mucílago de cacao, mediante fermentación anaerobia en diferentes tiempos de inoculación. Tesis de grado. Universidad Técnica Estatal de Quevedo.
- Goyes Tituaña, P. G. 2020. Desarrollo de una bebida a base de harina de cáscara de cacao (*Theobroma cacao* L.) y salvado de arroz (*Oryza sativa*) con doble fermentación. Tesis de grado. Universidad Técnica de Ambato.
- Handojo, L., & Indarto, A. 2018. Cocoa bean skin waste as potential raw material for liquid smoke production. *Environmental technology*.
- Hikmah, H., Alam, G., Syamsu, J. A., Salengke, S., & Nahariah, N. 2020, April. The digestive and physiological visceral organs of male Bali cattle were fed with cocoa bean shell. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 492, No. 1, p. 012063). IOP Publishing.
- Kayaputri, I. L., Djali, M., Sukri, N., & Fazaryasti, R. H. 2020. The antimicrobial effectiveness of cacao shell and cacao husk combination on inhibition of pathogenic bacteria in food products. *E&ES*, 443(1), 012077.
- Lateef, A., Oloke, J. K., Kana, E. G., Oyeniyi, S. O., Onifade, O. R., Oyeleye, A. O., ... & Oyelami, A. O. 2008. Improving the quality of agro-wastes by solid-state fermentation: enhanced antioxidant activities and nutritional qualities. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 24(10), 2369-2374.
- Lu, F., Rodríguez-García, J., Van Damme, I., Westwood, N. J., Shaw, L., Robinson, J. S., ... & Faas, L. 2018. Valorisation strategies for cocoa pod husk and its fractions. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 14, 80-88.
- Manzano, P., Hernández, J., Quijano-Avilés, M., Barragán, A., Chóez-Guaranda, I., Viteri, R., & Valle, O. 2017. Polyphenols extracted from *Theobroma cacao* waste and its utility as antioxidant. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 29(1), 45.

- Márquez Coronel, A. J., & Salazar Román, E. J. 2015. Análisis de los niveles de desperdicio del mucílago de cacao y su aprovechamiento como alternativa de biocombustible. Tesis de grado. UNEMI.
- Martínez, R., Torres, P., Meneses, M. A., Figueroa, J. G., Pérez-Álvarez, J. A., & Viuda-Martos, M. 2012. Chemical, technological and in vitro antioxidant properties of cocoa (*Theobroma cacao* L.) co-products. *Food Research International*, 49(1), 39-45.
- Maysarah, S. 2020, May. Utilization of Cocoa (*Theobroma cacao* L.) pod husk as fillers for bioplastic from Jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) seed starch with Ethylene Glycol Plasticizer. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 801, No. 1, p. 012084). IOP Publishing.
- Mellinas, A. C., Jiménez, A., & Garrigós, M. C. 2020. Optimization of microwave-assisted extraction of cocoa bean shell waste and evaluation of its antioxidant, physicochemical and functional properties. *LWT*, 109361.
- Mendes, F.A.T.; Lima, E.L. 2007. Perfil Agroindustrial do Processamento de Amêndoas de Cacao em Pequena Escala no Estado do Pará Ceplac; SEBRAE: Belém, Brasil.
- Mora-Cortés, D. 2020. "Improvement of Biomethane Potential by Anaerobic Co-Digestion of Sewage Sludge and Cocoa Pod Husks." *International Journal of Technology*, vol. 11, no. 3, pp. 482–91.
- Moreira Morán, S. T. 2019. Caracterización del mucílago de cacao (*Theobroma Cacao* L.) nacional y trinitario en el cantón Quevedo. Tesis de grado. Quevedo-UTEQ.
- Nair, K. P. 2010. *The agronomy and economy of important tree crops of the developing world*. Elsevier.
- Oduro-Mensah, D., Ocloo, A., Nortey, T., Antwi, S., Okine, L. K., & Adamafio, N. A. 2020. Nutritional value and safety of animal feed supplemented with *Talaromyces verruculosus*-treated cocoa pod husks. *Scientific Reports*, 10(1), 1-16.
- Okiyama, D. C., Navarro, S. L., & Rodrigues, C. E. 2017. Cocoa shell and its compounds: Applications in the food industry. *Trends in Food Science & Technology*, 63, 103-112.
- Okiyama, D. C., Soares, I. D., Toda, T. A., Oliveira, A. L., & Rodrigues, C. E. 2019. Effect of the temperature on the kinetics of cocoa bean shell fat extraction using pressurized ethanol and evaluation of the lipid fraction and defatted meal. *Industrial Crops and Products*, 130, 96-103.
- Organización internacional del cacao. 2020a, [en línea]. ICCO Quarterly Bulletin of Cocoa Statistics, Vol. XLVI, No.1, Cocoa year 2019/20.
- Organización internacional del cacao. 2020b, [en línea]. ICCO Consulta: Processing cocoa.
- Osundahunsi, O. F., Bolade, M. K., & Akinbinu, A. A. 2007. Effect of cocoa shell ash as an alkalinizing agent on cocoa products. *Journal of Applied Sciences*, 7(12), 1674-1678.
- Papadopoulou, E. L., Paul, U. C., Tran, T. N., Suarato, G., Ceseracciu, L., Marras, S., ... & Athanassiou, A. 2019. Sustainable Active Food Packaging from Poly (lactic acid) and Cocoa Bean Shells. *ACS applied materials & interfaces*, 11(34), 31317-31327.
- Pätzold, R., & Brückner, H. 2006. Gas chromatographic determination and mechanism of formation of D-amino acids occurring in fermented and roasted cocoa beans, cocoa powder, chocolate and cocoa shell. *Amino acids*, 31(1), 63.
- Quiles, A., Campbell, G. M., Struck, S., Rohm, H., & Hernando, I. 2018. Fiber from fruit pomace: A review of applications in cereal-based products. *Food Reviews International*, 34(2), 162-181.
- Ramli, N., Hassan, O., Said, M., Samsudin, W., & Idris, N. A. 2006. Influence of roasting conditions on volatile flavor of roasted Malaysian cocoa beans. *Journal of food processing and preservation*, 30(3), 280-298.
- Rao, L. V., Goli, J. K., Gentela, J., & Koti, S. 2016. Bioconversion of lignocellulosic biomass to xylitol: an overview. *Bioresource technology*, 213, 299-310.
- Rinaldi, M., Littardi, P., Paciulli, M., Caligiani, A., & Chiavaro, E. 2020. Effect of cocoa bean shells granulometries on qualitative properties of gluten-free bread during storage. *European Food Research and Technology*, 246, 1583–1590
- Rodrigues, C., Woiciechowski, A. L., Letti Jr, L. A., Karp, S. G., Goelzer, F. D., Sobral, K. C. A., ... & Soccol, C. R. 2017. Materiais lignocelulósicos como matéria-prima para a obtenção de biomoléculas de valor comercial. *RESENDE, RR Biotecnologia aplicada à agro&indústria: fundamentos e aplicações*, 4, 283-314.

- Rojo-Poveda, O., Barbosa-Pereira, L., Mateus-Reguengo, L., Bertolino, M., Stévigny, C., & Zeppa, G. 2019. Effects of particle size and extraction methods on cocoa bean shell functional beverage. *Nutrients*, 11(4), 867.
- Rojo-Poveda, O., Barbosa-Pereira, L., Zeppa, G., & Stévigny, C. 2020. Cocoa Bean Shell—A By-Product with Nutritional Properties and Biofunctional Potential. *Nutrients*, 12(4), 1123.
- Santana, P., Vera, J., Vallejo, C., & Alvarez, A. 2018. Mucilago de cacao, Nacional y Trinitario para la obtención de una bebida hidratante. *Universidad Ciencia y Tecnología*, (4).
- Santisteban Valdera, K. M. D. P., & Inoñan Ramirez, H. (2019). Evaluación fisicoquímica y sensorial del néctar de aguaymanto (*physalis peruviana*) estabilizado con hidrocoloides de la cáscara de cacao (*theobroma cacao*). Tesis de grado. UNPRG.
- Schwan, R. F., & Wheals, A. E. 2004. The microbiology of cocoa fermentation and its role in chocolate quality. *Critical reviews in food science and nutrition*, 44(4), 205-221.
- Tiburcio, P. B. 2017. Solid-state fermentation of *Theobroma cacao* pod husk using *Rhizopus stolonifer*-prospection of biomolecules.
- Tomaru, M., Takano, H., Osakabe, N., Yasuda, A., Inoue, K. I., Yanagisawa, R., ... & Uematsu, H. 2007. Dietary supplementation with cacao liquor proanthocyanidins prevents elevation of blood glucose levels in diabetic obese mice. *Nutrition*, 23(4), 351-355.
- Torres, C. A. V., Ocampo, R. D., Rodríguez, W. M., Velasco, R. S., Chang, J. F. V., & Cedeño, C. B. 2016. Utilización del mucílago de cacao, tipo nacional y trinitario, en la obtención de jalea. *Revista ESPAMCIENCIA ISSN 1390-8103*, 7(1), 51-58.
- Tsai, W. T., Bai, Y. C., Lin, Y. Q., Lai, Y. C., & Tsai, C. H. 2020. Porous and adsorption properties of activated carbon prepared from cocoa pod husk by chemical activation. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 10(1), 35-43.
- Utami, R. R., Armunanto, R., & Supriyanto, S. R. A. 2016. Effects of cocoa bean (*Theobroma cacao* L.) fermentation on phenolic content, antioxidant activity and functional group of cocoa bean shell. *Pak. J. Nutr*, 15, 948-953.
- Valadez-Carmona, L., Plazola-Jacinto, C. P., Hernández-Ortega, M., Hernández-Navarro, M. D., Villarreal, F., Necochea-Mondragón, H., ... & Ceballos-Reyes, G. 2017. Effects of microwaves, hot air and freeze-drying on the phenolic compounds, antioxidant capacity, enzyme activity and microstructure of cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.). *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 41, 378-386.
- Vásquez, Z. S., de Carvalho Neto, D. P., Pereira, G. V., Vandenberghe, L. P., de Oliveira, P. Z., Tiburcio, P. B., ... & Soccol, C. R. 2019. Biotechnological approaches for cocoa waste management: A review. *Waste management*, 90, 72-83.
- Villamizar Jaimes, Y. L., Guerrero, R., Shair, J., & León Castrillo, L. C. 2017. Caracterización fisicoquímica, microbiológica y funcional de harina de cáscara de cacao (*Theobroma cacao* L.) variedad CCN-51. *Cuaderno activa*, (9), 65-75.
- Villavicencio Carrera, D. I. 2018. Desarrollo de helado mantecado a partir de mucílago de cacao (*Theobroma cacao* L.-CCN-51). Tesis de grado. UCSG.
- Vojvodić, A., Komes, D., Vovk, I., Belščak-Cvitanović, A., & Bušić, A. 2016. Compositional evaluation of selected agro-industrial wastes as valuable sources for the recovery of complex carbohydrates. *Food Research International*, 89, 565-573.
- Vriesmann, L. C., Amboni, R. D. D. M. C., & de Oliveira Petkowicz, C. L. 2011. Cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.): composition and hot-water-soluble pectins. *Industrial Crops and Products*, 34(1), 1173-1181.
- Yang, J. S., Mu, T. H., & Ma, M. M. 2019. Optimization of ultrasound-microwave assisted acid extraction of pectin from potato pulp by response surface methodology and its characterization. *Food chemistry*, 289, 351-359.
- Yapo, B. M., Besson, V., Koubala, B. B., & Koffi, K. L. 2013. Adding value to cacao pod husks as a potential antioxidant-dietary fiber source. *Am. J. Food Nutr*, 1(3), 38-46.