

ESTRATEGIAS DE INNOVACIÓN PARA EL DESARROLLO COMPETITIVO DE LA CADENA PRODUCTIVA DEL CACAO EN COLOMBIA

INNOVATION STRATEGIES FOR THE COMPETITIVE DEVELOPMENT OF THE COCOA PRODUCTION CHAIN IN COLOMBIA

Liliana Marcela Moreno Turriago

Ingeniera Agroindustrial, M.Sc. Ciencias Agroalimentarias, Ph.D(c). Ciencias Agrarias. Servicio Nacional de Aprendizaje. Experta Tecnoparque Nodo Angostura. Grupo de Investigación Agroindustrial La Angostura, Campoalegre, Colombia. lilimoreno@sena.edu.co

RESUMEN

La industria de procesamiento del cacao genera gran cantidad de subproductos infrautilizados como la cáscara de la mazorca, el mucilago y la cascarilla de la semilla, los cuales representan aproximadamente el 80% del total del fruto. La mayoría de los agricultores dedicados a la cacaocultura descartan estos biorresiduos en los mismos cultivos sin darles un tratamiento adecuado, provocando graves problemas ambientales gracias a la proliferación de vectores de enfermedades; asimismo, esta práctica supone la pérdida del potencial valor comercial de compuestos de interés que se encuentran en los subproductos que se desechan. Recientes estudios han reportado el tratamiento de estos residuos para la extracción de moléculas con potenciales usos en la industria cosmética, farmacéutica, energética y alimentaria; sin embargo, su explotación es incipiente debido a la falta de innovación tecnológica para su manejo y aprovechamiento. En vista de los atributos y valiosos compuestos presentes en la biomasa residual del cacao, el presente artículo describe el estado actual de las investigaciones enfocadas a la transformación de biomasa residual del cacao y a las tecnologías empleadas para la extracción y recuperación de compuestos macroestructurales y bioactivos de alto valor agregado en un sistema de biorrefinería, donde se abordan y analizan factores como la sostenibilidad y la valorización de la cadena productiva.

Palabras Claves:

Biorrefinería, extracción, subproductos, *Theobroma cacao*, valorización.

ABSTRACT

The cocoa processing industry generates a large amount of underutilized by-products such as cocoa pod husks, mucilage and seed hulls, which represent approximately 80% of the total cocoa fruit. Most cocoa farmers discard these biowaste in the same crops without adequate treatment, causing serious environmental problems through the proliferation of disease vectors; this practice also results in the loss of the potential commercial value of compounds of interest found in the by-products that are discarded. Recent studies have reported the treatment of these wastes for the extraction of molecules with potential uses in the cosmetic, pharmaceutical, energy and food industries; however, their exploitation is incipient due to the lack of technological innovation for their management and use. In view of the attributes and valuable compounds present in cocoa waste biomass, this article describes the current state of research focused on the transformation of cocoa waste biomass and the technologies used for the extraction and recovery of macrostructural and bioactive compounds of high added value in a biorefinery system, where factors such as sustainability and valorization of the production chain are addressed and analyzed.

Keywords: biorefinery, extraction, by-products, *Theobroma cacao*, valorization.



INTRODUCCIÓN

Actualmente el mayor inconveniente que enfrenta la agroindustria a nivel mundial es la generación de grandes cantidades de residuos orgánicos que representan significativas inversiones de dinero para su tratamiento y disposición (Pylypenko, 2020). La cadena productiva del cacao no es ajena a esta situación, debido a que en su procesamiento se originan residuos tanto agrícolas (cáscara y mucílago) como industriales (cascarilla del grano) que en conjunto representan alrededor del 70-80% del total de peso de la fruta (Prabhakaran, 2010). La producción de biomasa residual a gran escala es una preocupación ambiental para los países productores de cacao, debido a que los agricultores no implementan acciones adecuadas para su disposición ni tratamiento a pesar de que este material orgánico es usado para la fertilización del mismo cultivo; en consecuencia, estas prácticas promueven la proliferación de vectores de enfermedades generando un negativo impacto ambiental y social (Burgos & Jaramillo, 2013).

En este contexto, numerosos estudios de investigación se han enfocado en valorizar biomásas residuales de tipo agroindustrial procedentes del fruto del cacao caracterizados por ser económicos, renovable y abundantes, con el fin de extraer y recuperar compuestos de interés para fines cosméticos, farmacéutico, energético y alimentario (Vásquez et al., 2019) que representan un potencial económico para todos los eslabones de la cadena productiva; por otra parte, se busca impulsar la transición hacia una economía circular que se centre en el reciclaje y la reutilización exhaustiva de la biomasa (Herrero et al., 2013). Estas investigaciones se enmarcan en el concepto de biorrefinería, cuyo esquema se basa en el uso eficiente de la biomasa orgánica como materia prima para la producción integrada de combustibles, energía, productos químicos y biológicos de elevado interés comercial (Cortés et al., 2014) que contribuye a remediar problemáticas como el cambio climático, calentamiento global y la escasez de recursos debido al rápido incremento de la población. La implementación del concepto de biorrefinería permite la obtención de diversos constituyentes macromoleculares especialmente carbohidratos y polisacáridos, además de ingredientes bioactivos como antioxidantes y pigmentos (Wong et al., 2015).

El cacao es la única especie del género *Theobroma* explotada comercialmente cuyas semillas son la materia prima de importancia económica del fruto, ya que las reacciones bioquímicas que ocurren al interior del cotiledón durante el proceso de fermentación dan como resultado aromas y sabores apetecidos por los consumidores (Fajardo et al., 2018). Las semillas representan el 20% de la fruta del cacao; por lo tanto, el 80% restante corresponde a residuos (Trognitz et al., 2012). Solo en Colombia se registró una producción de cerca de 492.000 toneladas de residuos en el año cacaotero 2018/2019, de los cuales el 0,1% fueron exportados a países como México, Estados Unidos y Malasia (Fedecacao, 2020).

Diversas investigaciones sugieren que la cáscara o cacota de cacao puede ser útil para la extracción de compuestos estructurales como pectina y nanofibras para uso farmacéutico y alimenticio (Barišić et al., 2019; Sarmiento, 2019; Gómez et al., 2020), además de compuestos funcionales como polifenoles, fibra dietaria, proteínas y metilxantinas (Villamizar & López, 2017; Panak et al., 2018); por otro lado, este biorresiduo es utilizado en la producción de biocombustible (Mancini et al., 2016) y como adsorbente de bajo costo en el tratamiento de aguas residuales (Ribas et al., 2014). El mucílago y la placenta presenta gran contenido de fibra, cenizas, minerales, flavonoides, taninos, macroelementos (K, Mg, P) y microelementos minerales (Fe, Zn) (Goude, Adingra & Gbotognon, 2019). En vista de lo anterior, el aprovechamiento eficiente de los subproductos del cacao puede incentivar estrategias de valorización basadas en tecnologías sostenibles encaminadas al concepto de biorrefinería y que en un futuro cercano puede significar un considerable aumento en la valorización de la cadena productiva del cacao en los principales países productores.

Recientemente Mariatti et al, (2021) publicaron un artículo de revisión acerca de la problemática de la excesiva generación de residuos de cacao, donde se describen métodos emergentes y procedimientos ecológicos que permiten la valorización de la cascarilla y cacota de cacao, así como su idoneidad para el desarrollo de un enfoque de biorrefinería coherente con el paradigma de economía circular y un diseño de industria 4.0 que impulse el desarrollo de nuevos productos y negocios; sin embargo, y en

conformidad con los autores, no se logró encontrar evidencia alguna que indique que este enfoque ya haya sido implementado en la industria cacaotera en alguna parte del mundo.

Teniendo en cuenta lo anterior, el objetivo de este artículo se centró en explorar la aplicación del concepto de biorrefinería a través de la implementación de tecnologías verdes y métodos alternativos en la valorización de biomasa residual de cacao. Se incluye una recopilación del uso de la cáscara y mucílago del fruto como materias primas óptimas para la recuperación de compuestos bioactivos y nutraceuticos de importancia industrial, así como métodos no convencionales de extracción. Finalmente, se discute la proyección de la biorrefinería en Colombia desde el punto de vista de sostenibilidad y agregación de valor en la cadena productiva del cacao.

ESTADO DEL ARTE.

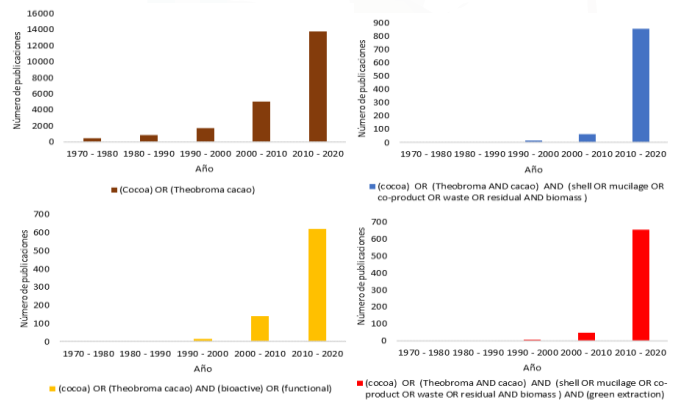
Biomasa residual de cacao con potencial para aplicar el enfoque de biorrefinería.

La Organización Internacional del Cacao (ICCO) estimó que durante el periodo 2018/2019 la producción mundial de este fruto aumentó a 4,9 millones de toneladas de grano fermentado y seco (Toma & Săseanu, 2020), debido principalmente al aumento de la demanda en Asia que crece más rápido que la media mundial. A pesar de que el alza en la demanda del cacao constituye una ventaja competitiva en la cadena de valor, es evidente que también aumenta la generación de biomasa residual, por lo cual se han intensificado investigaciones para establecer usos alternativos de estos residuos a través de la generación de productos de interés comercial.

Con el fin de determinar el uso potencial de subproductos de cacao como materia prima para aplicar un enfoque de biorrefinería, inicialmente se realizó una búsqueda exhaustiva en la base de datos SCOPUS (www.scopus.com), donde se indagó sobre investigaciones relacionadas con valorización de subproductos de cacao, compuestos de interés comercial y métodos de extracción que hubiesen sido publicadas desde 1970 hasta 2021. En la búsqueda se consideró todo tipo de documento y se llevó a cabo utilizando cuatro conjuntos de palabras clave incluidas en el título, resumen y palabras claves de los artículos publicados.

En la Figura 1 se pueden observar los resultados obtenidos, donde se evidencia un incremento exponencial de investigaciones enfocadas en cacao durante la última década. Se encontraron cerca de 14.000 trabajos realizados durante el periodo 2010-2020, de los cuales el 48% se enfocaron en áreas temáticas de ciencias agrícolas y biológicas y solo el 6% abordaron el tema de subproductos generados por esta actividad comercial; sin embargo, es notable la fuerza que ha tomado este tópico en los últimos años si se compara con su relevancia durante el periodo 2000 – 2010.

Figura 1. Número de trabajos publicados sobre cacao, biomasa residual, compuestos bioactivos y extracciones verdes de subproductos publicados desde 1970 hasta 2020. Base de datos SCOPUS.



Los compuestos bioactivos y funcionales del fruto de cacao, así como su extracción mediante tecnologías verdes, han ganado interés entre los investigadores; no obstante, estas temáticas emergentes siguen siendo una interesante oportunidad de estudio debido al bajo número de artículos publicados. Por otro lado, cabe resaltar que en la búsqueda solo se encontraron dos investigaciones publicadas referentes a la aplicación del concepto de biorrefinería en subproductos de cacao específicamente (Ghysels et al., 2020; Desniorita, Novelina & Sayuti, 2019), lo que significa que este campo de acción en la cadena productiva del fruto está prácticamente inexplorado y se requiere de mayor cantidad de estudios para establecer la factibilidad técnica y económica de su implementación que permita el uso eficiente de subproductos integrando la generación de energía con la obtención de una amplia gama de productos de alto valor agregado. Para que los subproductos de cacao cumplan con el enfoque de biorrefinería,



se hace necesario analizar los aspectos más importantes de esta materia prima:

Actividad nutracéutica y funcional de los subproductos de cacao.

La fundación mundial del Cacao (WCF), proyectó que para el año 2019 se generarían 10 toneladas de cascarilla de cacao por cada tonelada de grano seco (Grillo et al., 2019), creando un significativo problema de eliminación. De acuerdo con Campos et al. (2018), este subproducto se caracteriza por ser rico en fibra dietaria definida como la parte comestible de las plantas que es resistente a la digestión y absorción en el intestino delgado humano, fermentándose completa o parcialmente en el intestino grueso; su ingesta se ha asociado con una gran cantidad de efectos benéficos para la salud de los consumidores (Howlett et al., 2010).

Asimismo, el contenido de proteína encontrado en la cascarilla de cacao es similar al de los granos (Panak et al., 2018); sin embargo, Greenwood (1965) descubrió que el 90% del nitrógeno alfa-amino en la cáscara se encuentra fuertemente unido a los polifenoles oxidados, que posteriormente se convierten en polifenoloquinonas. Estos últimos compuestos se combinan con proteína-NH₂ formando enlaces covalentes con eliminación de agua, por lo tanto, se deduce que solo alrededor del 1% de la proteína de la cáscara del cacao existe en estado libre, haciendo improbable la extracción de un concentrado de proteínas para uso alimenticio.

El grupo de compuestos del cacao que representan mayor interés comercial son los fenólicos gracias a su actividad funcional; estos compuestos se almacenan principalmente en los cotiledones de las semillas (Laconi & Jayanegara, 2015); no obstante, Nazaruddin et al. (2006) aseguran que durante el proceso de fermentación los granos de cacao sufren una pérdida de estos compuestos ya que se difunden fuera del cotiledón impregnando finalmente la cascarilla, lo que hace de este subproducto una materia prima rica en polifenoles. Cádiz et al. (2020) identificaron mediante cromatografía líquida de alta eficacia acoplada a masas (HPLC-MS), compuestos fenólicos presentes en extractos etanólicos de cascarilla de cacao como el ácido caféico, catequina, epicatequina y epigallocatequina, todos compuestos conocidos por los múltiples beneficios a la salud humana; por otro lado, los investigadores reportaron altas concentraciones del

alcaloide teobromina al que se le asocia con el bienestar emocional (Martínez, Oñatibia & Franco, 2015).

Técnicas de extracción no convencionales “técnicas verdes”.

El proceso de extracción se considera la etapa de mayor relevancia en la producción de ingredientes naturales con actividad biológica y funcional (Mitra & Mishra, 2019), debido a que emplear las técnicas adecuadas garantiza la óptima recuperación de los compuestos de interés. Azmir et al. (2013), aseguran que la selección de un determinado método de extracción se encuentra condicionado por las propiedades de la biomasa, características fisicoquímicas de las moléculas y sus posibles usos.

En la literatura es posible encontrar técnicas convencionales de extracción de compuestos bioactivos a partir de subproductos de cacao, como la percolación (Gabbay et al., (2019), extracción Soxhlet (Arlorio et al., 2001) y prensado (Villanueva, 2020); sin embargo, estos métodos presentan desventajas importantes como la degradación de compuestos termolábiles por las altas temperaturas que se emplean, el uso de solventes tóxicos que alteran la calidad de los extractos obtenidos, bajos rendimientos de recuperación, alto consumo de energía y tiempos prolongados de proceso (Molino et al., 2020).

Aplicación del enfoque de biorrefinería en subproductos de cacao.

La biorrefinería se caracteriza por integrar procesos secuenciales no convencionales para convertir biomasa en energía y una variedad de productos valiosos como biocombustibles y productos químicos (Berntsson et al., 2012). En ese sentido, el resultado de una primera extracción genera un producto y un residuo que posteriormente es usado como materia prima en un segundo proceso; esto se hace de forma continua hasta que la biomasa y residuos se eliminan totalmente generando productos de alto valor agregado (Dahiya et al., 2018). Integrar diferentes métodos no convencionales como extracción de líquido presurizado (uso de alta presión y temperaturas por encima del punto de ebullición de los solventes (Okiyama et al., 2018)) y extracción de agua subcrítica (cuando el disolvente de extracción es agua presurizada (Jokić et al., 2018)), amplía la variedad de compuestos bioactivos recuperados, ya

que contribuye al fraccionamiento de la materia prima.

A pesar de la importancia económica del cultivo de cacao y del excesivo volumen de biomasa residual que genera cada año, son muy pocos los estudios que se enfocan en la implementación del concepto de biorrefinería. Uno de ellos es el realizado por Mazzutti et al., (2018), quienes construyeron un equipo personalizado multitarea para llevar a cabo operaciones secuenciales de extracción con CO₂ supercrítico y extracción de líquido presurizado (PLE) con etanol, con el fin de recuperar selectivamente compuestos antioxidantes de la cascarilla de cacao. Los investigadores concluyeron que los extractos procedentes de la extracción secuencial mostraron mayor concentración de fenoles totales (51 mg AGE•100 mL⁻¹) y capacidad antioxidante (177 mg ml⁻¹) en comparación con los extractos obtenidos por métodos separados (35 mg AGE•100 mL⁻¹ y 115 mg ml⁻¹ respectivamente). Considerando estos resultados y estudios similares realizados en pulpa de arándano (Tamkuté et al., 2020) y en algas (Esquivel et al., 2017), se vislumbra que la aplicación de técnicas verdes combinadas podría representar una bioindustria prometedora para recuperar selectivamente compuestos bioactivos antioxidantes de alto valor agregado que pueden ser dirigidos a la industria cosmética y alimentaria con un índice positivo del retorno sobre la inversión.

Proyección de la biorrefinería en Colombia.

Colombia tiene un enorme potencial para producir biomasa residual gracias a su diversidad biológica y geográfica e intensiva actividad agrícola y agroindustrial, siendo esto un factor determinante para el desarrollo exitoso de las biorrefinerías. Rincón et al., (2018), estimaron que el país produce anualmente cerca de 54 millones de toneladas al año de biomasa residual de tipo agrícola y más de 93 millones de toneladas generadas por el sector pecuario. El sector cacaotero produce el 1% de la biomasa residual agrícola en Colombia (Fedecacao, 2020), volumen suficiente para ser aprovechada y valorizada en dimensiones industriales lo que proporcionaría ingresos adicionales para las industrias de la cadena de procesamiento del cacao.

En Colombia no se cuenta con biorrefinerías a escala industrial; a pesar de ello, se pueden encontrar complejos industriales con características

de biorrefinerías de primera generación, es decir, que utilizan materias primas provenientes de cultivos como palma y caña de azúcar para producir alcohol carburante o biodiesel (Fedebiocombustibles, 2019). El país ha identificado la necesidad de implementar nuevos procesos de transformación amigables con el medio ambiente que genere un valor agregado a los residuos a través del concepto de biorrefinerías de tercera generación, la cual aprovecha todas las posibilidades que ofrece la biomasa apuntando al reciclaje total de los residuos y a la auto sustentabilidad energética, lo que presupone impactos mínimos sobre el ambiente (de Armas et al., 2019); sin embargo, es importante tener en cuenta que en este tipo de biorrefinerías el elevado contenido de humedad de los residuos es un cuello de botella para que esta bio-industria sea factible técnica y económicamente debido al elevado consumo energético que se requiere (Aristizábal, 2019); es por ello que es indispensable ampliar los estudios y analizar esta situación con detenimiento.

CONCLUSIONES

La presente revisión proporciona evidencia de que la implementación del concepto de biorrefinería en países con gran potencial de producir biomasa residual es una excelente alternativa para valorizar subproductos agrícolas y agroindustriales y así dinamizar las cadenas de valor. Por otro lado, los subproductos de cacao son una materia prima atractiva como fuente de compuestos bioactivos, nutraceuticos y productos energéticos que tienen gran demanda en el mercado nacional e internacional. La implementación de biorrefinerías debe ser vista como una oportunidad importante para apalancar el desarrollo económico, mitigar el cambio climático y mejorar la calidad de vida de millones de personas.

REFERENCIAS

1. Aristizábal, C. (2019). Aplicación del concepto de biorrefinería a la pulpa de café, mediante extracción fitoquímica y procesos termoquímicos, para la obtención de productos de alto valor agregado. (Master's thesis, Instituto Tecnológico Metropolitano, Facultad de Ingeniería).

2. Arlorio, M., Coisson, J., Restani, P., Martelli, A. (2001). Characterization of pectins and some secondary compounds from *Theobroma cacao* hulls. *Journal of Food Science*, 66(5), 653-656.
3. Azmir, J., Zaidul, I., Rahman, M., Sharif, K., Mohamed, A., Sahena, F., ... Omar, A. (2013). Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *Journal of food engineering*, 117(4), 426-436.
4. Barišić, V., Stokanović, M. C., Flanjak, I., Doko, K., Jozinović, A., Babić, J., . . . Ačkar, Đ. (2020). Cocoa shell as a step forward to functional chocolates-bioactive components in chocolates with different composition. *Molecules Basel, Switzerland*, 25(22).
5. Berntsson, T., Sandén, B. A., Olsson, L., & Åsblad, A. (2012). What is a biorefinery?. Disponible en http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/185710/local_185710.pdf
6. Burgos, G., & Jaramillo, L. (2015). *Aprovechamiento de los residuos de cacao y coco para la obtención de carbón activado, en el Cantón Milagro, Provincia del Guayas* (Bachelor's thesis, Universidad de Guayaquil. Facultad Ciencias Químicas).
7. Cádiz-Gurrea, M. D. L. L., Fernández-Ochoa, Á., Leyva-Jiménez, F. J., Guerrero-Muñoz, N., Villegas-Aguilar, M. D. C., Pimentel-Moral, S., ... & Segura-Carretero, A. (2020). LC-MS and Spectrophotometric Approaches for Evaluation of Bioactive Compounds from Peru Cocoa By-Products for Commercial Applications. *Molecules*, 25(14), 3177.
8. 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.
9. Cortés, M. G., Gallo, L. C., Carvajal, Y. A., & Suárez, E. G. (2014). La integración de procesos en el esquema de una biorrefinería. *Afinidad*, 71(568).
10. Dahiya, S., Kumar, A. N., Shanthi Srajan, J., Chatterjee, S., Sarkar, O., & Mohan, S. V. (2018). Food waste biorefinery: Sustainable strategy for circular bioeconomy. *Bioresource Technology*, 248, 2-12.
11. de Armas-Martínez, A. C., Morales Zamora, M., Albornas Carvajal, Y., & González Suárez, E. (2019). Proyección de una industria azucarera para transformarse en una biorrefinería a partir de biocombustibles de segunda y tercera generación. *Tecnología Química*, 39(3), 489-507.
12. Desniorita, Nazir, N., Novelina, & Sayuti, K. (2019). Sustainable design of biorefinery processes on cocoa pod: Optimization of pectin extraction process with variations of pH, temperature, and time. *International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology*, 9(6), 2104-2113.
13. Esquivel-Hernández, D. A., Ibarra-Garza, I. P., Rodríguez-Rodríguez, J., Cuéllar-Bermúdez, S. P., Rostro-Alanis, M. D. J., Alemán-Nava, G. S., ... & Parra-Saldívar, R. (2017). Green extraction technologies for high-value metabolites from algae: a review. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 11(1), 215-231.
14. Fajardo, L., Viera, Y., Rosabal, U., Rodríguez, S., Guardia, Y., & Morales, G. (2018). Tamizaje fitoquímico, control de calidad y actividad antibacteriana del clon UF-650 en los extractos de *Theobroma cacao* L. (cacao). *Revista Cubana De Plantas Medicinales*, 23(1).
15. Fedebiocombustibles, "Estadísticas. Alcohol carburante (etanol) y biodiesel," 2019. Disponible en: <http://www.fedebiocombustibles.com/>.
16. Fedecacao. (2020). Cadena productiva del cacao en Colombia. Disponible en https://www.fedecacao.com.co/portal/images/Cartilla_Cadena_productiva_de_cacao_analisis_Final_04_FINAL_26012020.pdf?fbclid=IwAR2LW

- ky_hGKZYuXwWEBSFHrYgLmfNHXocJimy
 AMC5cHThFNw_7Xv4mFwUbc
17. Gabbay, T., Silva da Costa, R., Aliakbarian, B., Casazza, A. A., Perego, P., Pinheiro Arruda, M. S., ... & Ribeiro Costa, R. M. (2019). Bioactive compounds and antioxidant potential for polyphenol-rich cocoa extract obtained by agroindustrial residue. *Natural product research*, 33(4), 589-592.
 18. Ghysels, S., Acosta, N., Estrada, A., Pala, M., De Vrieze, J., Ronsse, F., & Rabaey, K. (2020). Integrating anaerobic digestion and slow pyrolysis improves the product portfolio of a cocoa waste biorefinery. *Sustainable Energy & Fuels*, 4(7), 3712-3725.
 19. Gómez Hoyos, C., Mazo Márquez, P., Penagos Vélez, L., Serpa Guerra, A., Eceiza, A., Urbina, L., . . . Zuluaga, R. (2020). Cocoa shell: An industrial by-product for the preparation of suspensions of holocellulose nanofibers and fat. *Cellulose*, 27(18), 10873-10884.
 20. Goude, K., Adingra, K., & Gbotognon, O. (2019). Biochemical characterization, nutritional and antioxidant potentials of cocoa placenta (*Theobroma cacao* L.). *Annals. Food Science and Technology*, 20(3).
 21. Greenwood, B. (1965). Utilisation of cocoa by-products. *Food Manufacture*, 40(5), 52-56
 22. Grillo, G., Boffa, L., Binello, A., Mantegna, S., Cravotto, G., Chemat, F., ... & Telysheva, G. (2019). Cocoa bean shell waste valorisation; extraction from lab to pilot-scale cavitation reactors. *Food Research International*, 115, 200-208.
 23. Herrero, M., Castro-Puyana, M., Mendiola, J. A., & Ibañez, E. (2013). Compressed fluids for the extraction of bioactive compounds. *TRAC Trends in Analytical Chemistry*, 43 (2), 67-83.
 24. Howlett, V.A. Betteridge, M. Champ, S.A.S. Craig, A. Meheust, J.M. (2010). The definition of dietary fiber – discussions at the Ninth Vahouny Fiber Symposium: Building scientific agreement. *Food & Nutrition Research*, 54 (3) (2010), pp. 112-129.
 25. Jokić, S., Gagić, T., Knez, Ž., Šubarić, D., & Škerget, M. (2018). Separation of active compounds from food by-product (cocoa shell) using subcritical water extraction. *Molecules*, 23(6), 1408.
 26. Laconi, E. B., & Jayanegara, A. (2015). Improving nutritional quality of cocoa pod (*Theobroma cacao*) through chemical and biological treatments for ruminant feeding: In vitro and in vivo evaluation. *Asian Australasian Journal of Animal Science*, 28(3), 343-350.
 27. Mancini, G., Papirio, S., Lens, P. N. L., & Esposito, G. (2016). Effect of N-methylmorpholine-N-oxide pretreatment on biogas production from rice straw, cocoa shell, and hazelnut skin. *Environmental Engineering Science*, 33(11), 843-850.
 28. Mariatti, F., Gunjević, V., Boffa, L., & Cravotto, G. (2021). Process intensification technologies for the recovery of valuable compounds from cocoa by-products. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 68, 102601.
 29. Martin, M., Ramos, S., Mateos, R., Granado Serrano, A. B., Izquierdo-Pulido, M., Bravo, L., & Goya, L. (2008). Protection of human HepG2 cells against oxidative stress by cocoa phenolic extract. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(17), 7765-7772.
 30. Martínez, R., Torres, P., Meneses, M., Figueroa, J., Pérez, J., Viuda, M. (2012). Chemical, technological and in vitro antioxidant properties of cocoa (*Theobroma cacao* L.) co-products. *Food Res Int.* 49(1):39-45.
 31. Martínez-Pinilla, E., Oñatibia-Astibia, A., & Franco, R. (2015). The relevance of theobromine for the beneficial effects of cocoa consumption. *Frontiers in pharmacology*, 6, 30.
 32. Mazzutti, S., Rodrigues, L. G. G., Mezzomo, N., Venturi, V., & Ferreira, S. R. S. (2018). Integrated green-based processes using supercritical CO₂ and pressurized ethanol



- applied to recover antioxidant compounds from cocoa (*Theobroma cacao*) bean hulls. *The Journal of Supercritical Fluids*, 135, 52-59.
33. Mitra, M., & Mishra, S. (2019). Multiproduct biorefinery from *Arthrospira* spp. towards zero waste: Current status and future trends. *Bioresource Technology*, 291.
34. Molino, A., Mehariya, S., Di Sanzo, G., Larocca, V., Martino, M., Leone, G. P., Marino, T., Chianese, S., Balducci, R., & Musmarra, D. (2020). Recent developments in supercritical fluid extraction of bioactive compounds from microalgae: Role of key parameters, technological achievements and challenges. *Journal of CO₂ Utilization*, 36, 196–209.
35. Nazaruddin, R., Seng, L. K., Hassan, O., & Said, M. (2006). Effect of pulp preconditioning on the content of polyphenols in cocoa beans (*Theobroma cacao*) during fermentation. *Industrial Crops and Products*, 24(1), 87-94.
36. Okiyama, D. C., Soares, I. D., Cuevas, M. S., Crevelin, E. J., Moraes, L. A., Melo, M. P., ... & Rodrigues, C. E. (2018). Pressurized liquid extraction of flavanols and alkaloids from cocoa bean shell using ethanol as solvent. *Food research international*, 114, 20-29.
37. Panak Balentić, J., Ačkar, Đ., Jokić, S., Jozinović, A., Babić, J., Miličević, B., . . . Pavlović, N. (2018). Cocoa shell: A by-product with great potential for wide application. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 23(6).
38. Prabhakaran, K. (2010). Cocoa (*Theobroma cacao* L.). In: *The Agronomy and Economy of Important Tree Crops of the Developing World*, pp. 131–180.
39. Pylypenko, D. (2020). Foreword: Theory and Practice in Waste Management Processes and Alternative Energy Developments in Connection with Agribusiness Growth and Prospects. *Industrial Engineering and Management Systems*, 19(1), 1-2.
40. Ribas, M. C., Adebayo, M. A., Prola, L. D. T., Lima, E. C., Cataluña, R., Feris, L. A., . . . Calvete, T. (2014). Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 248, 315-326.
41. Rincón, J., Durán, D., Quintero, O., Duarte, C., Guevara, P., Velásquez, M. (2018). Disponibilidad de Biomasa residual y su potencial para la producción de Biogás en Colombia. Disponible en <http://www.cidet.org.co/sites/default/files/documentos/2-compressed.pdf>
42. Panak, J., Ačkar, Đ., Jokić, S., Jozinović, A., Babić, J., Miličević, B., . . . Pavlović, N. (2018). Cocoa shell: A by-product with great potential for wide application. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 23(6).
43. Sarmiento, J. (2019). *Evaluación del uso de la cáscara de cacao como sustituto parcial de la matriz polimérica en la obtención de espumas de poliuretano* (Bachelor's thesis, Fundación Universidad de América).
44. Tamkut' e, L., Liepuoni' ut' e, R., Pukalskien' e, M., & Venskutonis, P. R. (2020). Recovery of valuable lipophilic and polyphenolic fractions from cranberry pomace by consecutive supercritical CO₂ and pressurized liquid extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*, 159.
45. Toma, S., & Săseanu, A. (2020). Chocolate, a global business. *New Trends in Sustainable Business and Consumption*, 1233
46. Trognitz, B., Scheldeman, X., Hansel-Hohl, K., Kuant, A., Grebe, H., & Hermann, M. (2011). Genetic population structure of cacao plantings within a young production area in Nicaragua. *PLoS one*, 6(1).
47. 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.
48. Villamizar-Jaimes, A. R., & López-Giraldo, L. J. (2017). Cáscara de cacao fuente de polifenoles y fibra: simulación de una planta piloto para su extracción. *Respuestas*, 22(1), 75-83.
49. Villanueva, M. E. (2020). Revisión de Literatura: Alimentos funcionales en la prevención de enfermedades crónicas no transmisibles y propuesta de elaboración de chocolate funcional en la EAP, Zamorano. (Bachelor's thesis, Escuela Agrícola Panamericana, Zamorano).
50. Wong, W.H., Lee, W.X., Ramanan, R.N., Tee, L.H., Kong, W.K., Galanakis, C.M., Sun, J., Prasad, K.N., 2015. Two level half factorial design for the extraction of phenolics, flavonoids and antioxidants recovery from palm kernel by-product. *Ind. Crops Prod.* 63, 238–248.