

**VALORIZACIÓN DE LA CÁSCARA DE CACAO (*Theobroma cacao*) PARA
LA EXTRACCIÓN ÁCIDA DE PECTINA APLICANDO UNA
METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA**

Trabajo de grado presentado al departamento de Ingeniería Agrícola
como requisito para optar al título de: Ingeniera Agrícola

Autor

Maria del mar Camacho Gasca: 20162153379

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

Facultad de Ingeniería

Programa de Ingeniería Agrícola

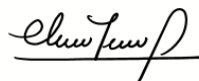
Neiva, Huila, Colombia. 2024

Firma



Director: Lunier Joel Girón Hernández

Firma



Codirector: Claudia Milena Amorocho Cruz

Nota de aceptación

Firmado por EDGAR PEREZ ESTEVE -
NIF:***4857** el día 28/08/2024 con un
certificado emitido por ACCVCA-120

Firma



Jurado: Karen Paola Contreras Lozano

Firma



Jurado: Édgar Pérez Esteve

VALORIZACIÓN DE LA CÁSCARA DE CACAO (*Theobroma cacao*) PARA LA EXTRACCIÓN ÁCIDA DE PECTINA APLICANDO UNA METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA

RESUMEN

La presente investigación tuvo como propósito optimizar la obtención de pectinas de cáscara de cacao (*Theobroma cacao*) mediante hidrólisis ácida con tampón de citrato asistido por ultrasonido; para ello se realizó un diseño experimental estableciendo una metodología de superficie de respuesta en función de los parámetros de tiempo, temperatura y relación solvente/sólido. Los parámetros óptimos obtenidos fueron: Tiempo de 104,24 minutos, temperatura de 76,33°C y relación solvente/sólido de 36,2 ml/gr, con un rendimiento promedio de 7,3%, presentando un error del 25,51%. La pectina obtenida se caracterizó mediante espectrofotometría infrarroja (FTIR) para encontrar los grupos funcionales con los picos representativos y con estos valores se determinó grado de metoxilación (DM) $73,58 \pm 1,79$ %; también se obtuvo el grado de esterificación (DE) $67,91 \pm 1,29$ %, y una viscosidad baja con poca resistencia al flujo y DPPH $31,43 \pm 2,73$ $\mu\text{mol trolox/g}$ pectina. De acuerdo con los resultados obtenidos, se podría decir que la pectina de la cáscara de cacao tiene un rendimiento prometedor y características adecuadas para su potencial aplicación en diferentes industrias, tales como la biomédica, la cosmética y la de alimentos.

Palabras clave: Cáscara de cacao, Pectina, Extracción ácida, Extracción con ultrasonido, Tampón de citrato, FTIR, DPPH.

ABSTRACT

The purpose of this research was to optimize the obtaining of pectins from cocoa shells (*Theobroma cacao*) by means of acid hydrolysis with citrate buffer assisted by ultrasound; for this purpose, an experimental design was carried out establishing a response surface methodology according to the parameters of time, temperature and solvent/solid ratio. The optimum parameters obtained were: time of 104.24 minutes, temperature of 76.33°C and solvent/solid ratio of 36.2 ml/g, with an average yield of 7.3%, presenting an error of 25.51%. The pectin obtained was characterized by infrared spectrophotometry (FTIR) to find the functional groups with representative peaks and with these values the degree of methoxylation (DM) 73.58 ± 1.79 % was determined; the degree of esterification (DE) 67.91 ± 1.29 % was also obtained, and a low viscosity with low resistance to flow and DPPH 31.43 ± 2.73 $\mu\text{mol trolox/g}$ pectin. According to the results obtained, it could be said that cocoa shell pectin has promising performance and suitable characteristics for potential application in different industries, such as biomedical, cosmetic and food industries.

Keywords: Cocoa Shell, Pectin, Acid extraction, Ultrasonic extraction, Citrate buffer, FTIR, DPPH.

1. INTRODUCCIÓN

El cacao conocido científicamente por su nombre (*Theobroma cacao L*) proviene de las selvas endémicas de América del Sur entre las cuencas tributarias al río Amazonas, el cultivo actual se extiende a través de los trópicos húmedos y su mayor proporción se encuentra en África occidental (Daymond, A et al., 2022). Es una planta perenne de porte bajo, de aproximadamente seis metros de altura, con ramas esparcidas que presentan un marcado dimorfismo, las hojas son pequeñas y ovaladas de 15 a 30 centímetros de largo. Las flores son hermafroditas aparecen sobre la corteza vieja, bien sea en el tronco, en las ramas principales o en las ramificaciones secundarias, los frutos llamados mazorcas consisten en una drupa grande sostenida por una prolongación del tallo que procede del engrosamiento del pedicelo de la flor. (Tuchán, 2004).

En Colombia se registró una cifra de 69.040 toneladas de cacao, con los que nuevamente se logró una cifra récord en producción, lo que mostró el dinamismo del subsector en el año 2021 (Fedecacao 2022). El gobierno nacional en los últimos años ha promovido planes para aumentar las áreas de siembra. Lo que aumenta la producción de biomasa residual del cultivo, que generalmente se desaprovecha, convirtiéndose en una fuente de plagas y enfermedades. El cultivo del cacao ocupa una línea importante en la economía del departamento del Huila. La calidad del grano, resultante de las condiciones agroecológicas de la región y las prácticas en poscosecha, permite precios atractivos del producto. El departamento del Huila ocupó el quinto puesto con el 5,1% (3510 toneladas) de la producción (Fedecacao 2022), que corresponden aproximadamente a 11992 toneladas de biomasa residual. La producción de cacao se realiza mayoritariamente por pequeños agricultores, cerca de 3300 familias (Gobernación del Huila, 2022) que subsisten de la venta del grano (Gutiérrez et al., 2020). Entre el 80% del fruto de cacao se convierte en biomasa residual (Vásquez et al., 2019), de los cuales el 60-70% corresponde a la cáscara (Oddoye et al., 2013).

En la actualidad no existen iniciativas atractivas que promuevan el aprovechamiento de la biomasa residual, sumado al desconocimiento de planes para su manejo, lo cual puede ocasionar problemas fitosanitarios, como la propagación de *Marasmius perniciosus*, *Phytophthora palmivora*, *Phytophthora megakarya* y *Phytophthora spp*. Adicionalmente conlleva a un riesgo ambiental y en el agroecosistema (Barazarte et al., 2008; Acevedo y Cely, 2016). Debido a esta problemática, se ha venido planteando la importancia de dar uso a los residuos obtenidos de la poscosecha del cacao. Desde entonces, se han realizado diferentes propuestas, principalmente como sustrato para alimentación animal (Jayanegara, 2015), compostaje (Ortiz et., al 2015), harinas, suplementos dietéticos (Vásquez 2017), material industrial (Agencia UNAL 2022) y pectinas (Barazarte et., al 2008). La valorización de la cáscara del cacao es una oportunidad para reducir el impacto ambiental y aportar a la mejora de la cadena de valor del cultivo de cacao.

Por esta razón, para que los productores de cacao del Departamento del Huila puedan competir en el mercado y crezca la producción en la región, se da como posible solución la innovación y el desarrollo de productos mediante el estudio del proceso de extracción de pectinas, el cual permite reducir el volumen de biomasa residual y conseguir mayores rendimientos de pectina además de resaltar la gran variabilidad que presentan sus características físico-químicas dependiendo la especie de la cáscara y los factores del suelo - clima de la zona donde son extraídos (Eslava 2011). Las pectinas son polisacáridos complejos presentes en la pared celular de plantas superiores (Iribe y Gamboa, 2013), de acuerdo con sus principales propiedades gelificantes y espesantes, se utilizan ampliamente en diferentes industrias (Ferreira et al., 2018). De acuerdo con Campos-Vega et al (2018) las pectinas obtenidas de la cáscara de cacao tienen un alto potencial en la industria

alimentaria (Trujillo-Ramírez et al., 2018), farmacéutica (Adi-Dako et al., 2016) y cosmética (Chasquibol et al., 2008). Según Mierczynska, Cybulska, Zdunek (2017), el proceso de extracción también puede determinar la naturaleza de la pectina. Se recomienda el uso de ácido cítrico en el proceso de extracción de pectina porque es respetuoso con el medio ambiente y seguro de usar para la industria alimentaria (Wong-Paz et al., 2021). La pectina es una sustancia que a menudo pasa desapercibida, pero tiene un amplio uso en la fabricación de varios alimentos, incluyendo salsas, jugos naturales y jaleas. Se utiliza como un agente espesante y conservante en estos productos. A pesar de su relevancia, no se produce localmente en nuestro país, lo que lleva a las empresas que la necesitan a importarla de países como México, Brasil entre otros. (Pescador y Ramírez, 2003).

La extracción de pectina a partir de tejidos vegetales involucra diversas técnicas, algunas de las cuales se valen de procedimientos fisicoquímicos o enzimáticos para preservar la estructura de la pectina. Estas técnicas influyen en la calidad y el rendimiento del producto extraído. Entre las técnicas documentadas se incluye la extracción por medio de Soxhlet (Thirugnanasambandham & Sivakumar, 2014), el uso de solventes y el empleo de la extracción por ultrasonidos. Esta última, al ser un método suave y no térmico, resulta novedosa en la obtención de pectinas de alta calidad a partir de frutas y verduras. Las pectinas extraídas bajo estas condiciones destacan por su composición específica, evitando la degradación térmica. La variación en la calidad de la pectina extraída está ligada a su composición, siendo que el control preciso del ultrasonido permite ajustar propiedades como el peso molecular y el contenido de ácido anhidrogalacturónico. Este método puede emplear diferentes disolventes y adaptarse fácilmente a líneas de extracción existentes. Sin embargo, algunas técnicas presentan desventajas al requerir grandes cantidades de solventes orgánicos, lo que además de ser contaminante, resulta en una reacción lenta y requiere altas temperaturas. Por estas razones, se han desarrollado nuevas técnicas como la extracción asistida por ultrasonido (UAE), que opera a temperaturas más bajas, reduce el tiempo de operación, usa menos disolvente y produce un extracto final sin residuos. Esto contribuye a mejorar la eficiencia de la extracción. No obstante, esta metodología puede ser más costosa debido al equipo requerido (Alexandre, et al., 2018). Asimismo, para mejorar el rendimiento en la extracción de sustancias pécticas, se recurre a pretratamientos del material vegetal con el fin de facilitar el proceso. La pectina, que se encuentra en una forma insoluble conocida como protopectina, puede ser descompuesta en pectina soluble mediante técnicas enzimáticas o ácidas, lo que permite obtener un extracto de mayor calidad y rendimiento (Sánchez, et al., 2011).

Con frecuencia, se emplea la acidificación para extraer y separar las pectinas de los residuos de diversos frutos. En el ámbito comercial, las pectinas se extraen a altas temperaturas con el propósito de hidrolizar la protopectina utilizando ácidos como el sulfúrico, fosfórico, nítrico, clorhídrico o cítrico. Posteriormente, se realiza la concentración de la pectina y se precipita mediante la adición de alcohol. Luego de su secado, se procede a la granulación y finalmente se tamiza. El ácido cítrico ha ganado relevancia debido a su condición de aditivo alimentario natural y seguro. Por esta razón, resulta más atractivo en comparación con los ácidos minerales fuertes que se suelen utilizar en la extracción de pectina. Estudios previos han demostrado que este ácido orgánico es eficaz para extraer la pectina en términos de rendimiento y propiedades fisicoquímicas. (Maldonado Culquimbo, et al., 2010). La presente investigación buscó optimizar la obtención de pectinas de la cáscara de cacao en función de los parámetros de tiempo, temperatura y relación solvente / sólido. Se evaluó el rendimiento, DPPH, Viscosidad, FTIR, DM y DE en las pectinas extraídas. Se utilizó un método mediante hidrólisis ácida con ultrasonido, estableciendo una metodología de superficie de respuesta. Permitiendo establecer la combinación óptima de parámetros para la extracción de pectina, lo que servirá como información que sustente futuras investigaciones para diferentes aplicaciones industriales.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Recolección de muestras, preparación y acondicionamiento de la materia prima.

Fueron recolectadas mazorcas sanas en finca productora del Municipio de Rivera-Huila, donde se realizó limpieza a los frutos con una solución de hipoclorito al 5%, para luego ser abiertas con guillotina y extraer los granos, se llevó un registro del peso total del fruto, la cáscara y los granos de cacao. Posteriormente, al alcanzar una cantidad de 40 kg, la cáscara fue cortada en láminas de aproximadamente 2 cm, y se sometió a secado solar con un porcentaje de humedad del 6%. Las láminas de cáscaras se llevaron a secado solar hasta peso constante. Posteriormente, se estabilizó el contenido de humedad en secado al horno a 40 °C por 24 horas. Finalmente, las muestras se transportaron a los laboratorios de la Universidad Surcolombiana sede Neiva.

2.2. Elaboración de la harina

Para obtener la harina se molieron las láminas de cáscara seca (14200 Molino, Corona, Colombia). Seguidamente, la harina se tamizó mediante la malla # 50 (Laboratory test sieve Endecotts Ltd.) para obtener un tamaño de partícula 0,297 mm.

2.3. Caracterización de la materia prima

2.3.1. Contenido de humedad.

Se realizó de acuerdo con el método gravimétrico según la AOAC 925.10 18th Edición con algunas modificaciones. Se pesó 1g de muestra, se llevó al horno a 40 °C por 24 h, posteriormente la temperatura del horno se fijó a 104 °C por 24 h. El cálculo de la humedad se obtuvo mediante la ecuación 1.

$$\% \text{ Humedad: } [((Prm-Prms) / (Prm-Pr))] * 100 \text{ (1)}$$

Donde:

Prm= Peso del recipiente con la muestra inicial

Prms= Peso del recipiente con la muestra seca

Pr= Peso del recipiente

2.3.2. Cenizas. Se calculó siguiendo el método AOAC (1980) N° 18.025. Pesando aproximadamente 2 g de la cáscara de cacao seca, se llevaron los crisoles con la muestra a la Mufla a 550°C por 24 h, se retiraron luego de pasar este tiempo, se llevaron al desecador y se calculó el porcentaje de cenizas a partir de la ecuación 2 y ecuación 3.

$$\text{Peso de la ceniza} = (\text{peso del crisol y la faja}) - (\text{peso del crisol}) \text{ (2)}$$

$$\% \text{ De ceniza} = (\text{peso de ceniza}) / (\text{peso de la muestra original}) * 100 \text{ (3)}$$

2.3.3. Actividad de agua. Esta fue medida en el equipo VSA (Aqualab Decagon Devices, Inc. EE. UU) para la muestra de cáscara de cacao y la harina de la cáscara de cacao, a una temperatura ambiente aproximada de 25 °C, donde se agregaron 0,7 gramos de las muestras en la cámara de medida, hasta que estas alcanzaran el equilibrio con el vapor de la cámara.

2.4. Diseño experimental y extracción de la pectina

Se llevó a cabo un conjunto de 20 tratamientos basados en la metodología de superficie de respuesta, empleando valores específicos para los parámetros de temperatura, tiempo y relación

solvente/sustrato (ml/g) (Tabla 1). Se procedió a añadir harina de cáscara de cacao a una solución tampón de 150 ml (citrato disódico) preparada con ácido cítrico y citrato de sodio a una concentración de 0,1 M y un pH constante de 1,5. La mezcla fue sometida a distintas temperaturas utilizando un dispositivo de ultrasonido Elma (S30H, 280 W-50/60 Hz, Alemania), tal como se detalla en la Tabla 1. A continuación, se realizó la filtración de la mezcla mediante una bomba de vacío (P SELECTA, 0,098 MPa, Barcelona - España) con el objetivo de separar los residuos de harina de cáscara de cacao de la solución que contenía las pectinas extraídas. Esta solución se mezcló con etanol al 96% en una proporción de 1:1,5 (v/v) para precipitar las pectinas, y posteriormente se refrigeró durante 24 horas en una vitrina refrigerante (Indurama VFV-520 (550), Ecuador). Tras el periodo de refrigeración, se filtró la solución resultante utilizando un lienzo con una apertura de poros del 5% para lograr una completa separación entre la pectina y la mezcla. A continuación, la pectina filtrada se lavó con etanol al 70% para eliminar cualquier impureza. Finalmente, la pectina se sometió a un proceso de secado en un horno de aire (UF55, Memmert GmbH+Co.KG, Schwabach, Alemania) a una temperatura de 40°C durante 24 horas. El proceso de extracción se llevó a cabo siguiendo las metodologías adaptadas de Priyangini et al. (2018) y Vriesmann et al. (2012)

Datos preliminares del diseño experimental			
Orden de corrida	T (°C)	Tiempo (min)	Ratio (ml/gr)
1	70	45	30
2	50	90	50
3	60	67,5	40
4	70	90	30
5	60	67,5	40
6	50	45	30
7	70	45	50
8	70	90	50
9	60	67,5	40
10	50	90	30
11	50	45	50
12	60	67,5	40
13	60	67,5	23,67
14	60	67,5	40
15	43,67	67,5	40
16	60	67,5	40
17	60	104,243	40
18	60	67,5	56,33
19	60	30,758	40
20	76,33	67,5	40

Tabla 1. Superficie de respuesta

2.5. Rendimiento

Se calcula en base seca de materia prima, de acuerdo con el método de Mendoza-Vargas et al., (2017) ecuación 4:

$$\% \text{ de Rendimiento} = \left(\frac{\text{Pectina pura (g)}}{\text{Harina cascara de cacao (g)}} \right) \times 100\% \quad (4)$$

2.6. Caracterización de la pectina

La caracterización de la pectina se realizó al tratamiento arrojado por el diseño experimental como condiciones óptimas. Este punto óptimo se extrajo 9 veces y a partir de estas muestras se caracterizó la pectina.

2.7. Espectro Infrarrojo (FTIR)

La caracterización de la estructura de la pectina obtenida se realizó mediante el espectro infrarrojo. El análisis se realizó según lo descrito por Barrios et al (2021) con espectrómetro FTIR Cary 630 (Agilent, USA). Las lecturas se realizaron en el rango de longitud de onda entre 4000 – 650 cm⁻¹, con una resolución de 8 cm⁻¹ y 16 barridos. Se realizó a la muestra homogeneizada de pectina obtenida en su punto óptimo la cual se dividió en tres submuestras y a cada una se le realizaron tres repeticiones.

2.8. Grado de Metoxilación (DM)

Se determinó el grado de metoxilación de la pectina, utilizando el número de grupos carboxílicos libres y esterificados con las bandas que presentan las características de intensidad fuerte entre 1630 y 1745 cm⁻¹ del espectro infrarrojo, sumando las áreas formadas en los picos del espectro en estos rangos.

$$\%DM = 124,7R + 2,2013 \quad (\text{Ec } 5)$$

$$R = \frac{A_{1745}}{(A_{1745} + A_{1630})} \quad (\text{Ec } 6)$$

2.9. Grado de Esterificación (DE)

El grado de esterificación de la pectina se determinó mediante titulación (Chaiwarit et al., 2019). Se diluyó 100 mg de muestra de pectina en 2 ml de etanol y 40 ml de agua destilada, usando 5 gotas de fenolftaleína como indicador y NaOH (0,05M) como titulante hasta que la solución se tornó de una tonalidad rosa. Se registró el volumen del titulante (volumen inicial), se agregaron 10 ml de NaOH (0,5M), se agitó, se dejó reposar por 15 minutos y se adicionó 10 ml de HCl (0,5M). Dicha solución se agitó hasta que quedó incolora. Luego se agregaron 5 gotas más del indicador y se tituló la solución con NaOH (0,5M) hasta que la solución adquirió un tono rosa persistente y se registró el volumen (volumen final). El grado de esterificación se calculó utilizando la siguiente ecuación 5:

$$\%DE = \frac{\text{Volumen Final}}{\text{Volumen Inicial} + \text{Volumen Final}} \times 100 \quad (7)$$

2.10. Viscosidad

Se prepara la muestra con 50 ml de pectina diluidas en agua destilada / etanol relación 90/10, dichas muestras se hicieron por duplicado en concentraciones de 300, 400, 500 y 600 ppm. Posteriormente

se agitaron en plancha magnética hasta disolverse en completamente y se agregaron en el reómetro BROOKFIELD RHEOMETER DV3T con aguja número 18 a temperaturas de 25°C, 50°C y 75°C. (Muthukumaran et al 2017).

2.11. Capacidad Antioxidante (DPPH)

Se evaluó utilizando un método de captación de radicales DPPH adaptado de Dong et al. (2018). Se preparo una solución madre pesando 2,9 mg de DPPH en un matraz aforado de 100 ml y aforando con metanol. También se preparó una solución estándar de Trolox de 10 mmol/ml pesando 125,2 mg de Trolox en un matraz volumétrico de 50 ml y ajustando con metanol/agua destilada (50/50). Se preparo 6 puntos a diferentes concentraciones de Trolox entre 0 y 0,8 mmol/ml para obtener una curva de calibración (0,8; 0,6; 0,4; 0,2; 0,1 y 0). Para los extractos de muestra, se pesaron 5 mg de pectina y se diluyeron con 10 mL de metanol/agua destilada (50/50), se agitó en placa magnética durante 1 h y luego se filtró en papel filtro de 0,45 μm . Se tomo alícuotas de 100 μl de cada dilución de muestra y de la cada punto de la curva, y se agregaron a tubos de ensayo luego, se agregaron 3,9 mL de solución de DPPH a cada tubo. Adicionalmente se realizó un control agregando 0,1 mL de metanol con 3,9 mL de DPPH. Se continuó incubando durante 30 minutos en la oscuridad a temperatura ambiente. La absorbancia en un espectrofotómetro a 517 nm y se expresó como μmol de trolox/g de pectina.

2.12. Análisis estadístico

La información obtenida de las determinaciones fisicoquímicas se estudió mediante ANOVA simple, para observar si existen diferencias entre las categorías pectinas extraídas, con un nivel de confianza del 95 %. Se incluyó un análisis post-hoc de mínima diferencia significativa de Fisher (LSD), para establecer los valores medios diferentes en los tratamientos. Los análisis se realizaron con el software estadístico Statgraphics centurión XVI (Manugistics Inc., EE.UU.).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización materia prima

3.1.2. Contenido de Humedad

En la tabla 2. Se presentan los valores con el porcentaje de humedad de la cascara de cacao con cada una de sus repeticiones para finalmente obtener un promedio.

Tabla 2. Datos de contenido de humedad de la cáscara de cacao

Repeticón	%Humedad Cascara	% Promedio	σ Desviación estándar
L1	87,262	85,686	1,732
L2	82,910		
L3	85,149		
L4	86,493		
L5	86,615		

El contenido de humedad de la cáscara de cacao puede variar según diversos factores, como las condiciones de crecimiento, el procesamiento y el almacenamiento. En general, se considera que la cáscara de cacao tiene un contenido de humedad relativamente alto debido a su naturaleza fibrosa. Algunos estudios han informado sobre el contenido de humedad de la cáscara de cacao. Por ejemplo, un estudio realizado por Bassey et al. en 2013 encontró que la cáscara de cacao tenía un contenido de humedad promedio de aproximadamente 61,5% y Palencia C., G. E. Mejía Florez, en 2000 encontró que la cáscara de cacao tenía un contenido de humedad promedio de aproximadamente 85%. Para el contenido de humedad de la cascara de cacao se obtuvo una desviación con respecto a su media de 1,732 % en promedio.

En la tabla 3. Se presentan los valores con el porcentaje de humedad de la harina de cascara de cacao con cada una de sus repeticiones para finalmente obtener un promedio.

Tabla 3. Datos de contenido de humedad de la harina de la cáscara de cacao

Repeticón	%Humedad harina	% Promedio	σ Desviación estándar
L1	9,340	9,027	0,189
L2	9,059		
L3	8,932		
L4	8,855		
L5	8,950		

El contenido de humedad de la harina de cáscara de cacao puede variar dependiendo del proceso de secado al que haya sido sometida y de las condiciones de almacenamiento. En general, la harina de cáscara de cacao se seca para reducir su contenido de humedad y aumentar su vida útil. Se han reportado diferentes rangos de contenido de humedad para la harina de cáscara de cacao. Por ejemplo, un estudio realizado por Prieto et al. en 2013 encontró que la harina de cáscara de cacao tenía un contenido de humedad promedio de aproximadamente 8,5% y Villamizar et. al (2017) reporto un promedio de 10,77%. Para el contenido de humedad de la harina de cascara de cacao se obtuvo una desviación con respecto a su media de 0,189 % en promedio.

3.1.3. Cenizas

Los resultados obtenidos para el análisis de cenizas de la cascara de cacao para cada una de las muestras se observan en la Tabla 4.

Tabla 4. Cenizas de la cáscara de cacao.

Repetición	%Ceniza	% Promedio	σ Desviación estándar
L1	10,537	10,788	0,652
L2	10,770		
L3	10,284		
L4	11,911		
L5	10,437		

El contenido de cenizas en la cáscara de cacao puede variar según diferentes factores, como las condiciones de crecimiento, la variedad de cacao; que en este caso se utilizó un blend de variedades que había en el cultivo y los métodos de procesamiento. En algunos estudios realizados en la cáscara de cacao se encontraron contenidos de cenizas del 10,06 y 9,54% (Larragan A. 1958) y Villamizar et. al (2017) reportó un rango de cenizas entre 10,77% y 11,39%. Para el contenido de cenizas de la cascara de cacao se obtuvo una desviación con respecto a su media de 0,652 % en promedio.

3.1.4. Actividad de Agua (Aw)

Los resultados obtenidos para el análisis de actividad de agua de la cascara de cacao para cada una de las muestras se observan en la Tabla 5.

Tabla 5. Actividad de agua en la cáscara de cacao

Repetición	Aw	T (°C)
L1	0,978	25,51
L2	0,973	25,54
L3	0,978	25,52
L4	0,973	25,64
L5	0,970	25,73

La actividad de agua (aw) en la cáscara de cacao puede variar debido a diferentes factores, como la humedad, la temperatura y las condiciones de almacenamiento. Debido a su alto contenido de humedad, se puede inferir que la cáscara de cacao exhibe una actividad de agua relativamente alta. En promedio, se ha observado que la actividad de agua en la cáscara de cacao es de 0,974, lo cual indica que es un producto propenso al crecimiento microbiano, lo que lo hace más susceptible al deterioro. Esta afirmación se confirmó durante el proceso de secado de la cáscara, donde se detectó una presencia significativa de hongos en dichas muestras.

Los resultados obtenidos para el análisis de actividad de agua de la harina de cascara de cacao para cada una de las muestras se observan en la Tabla 6.

Tabla 6. Actividad de agua en la harina de la cáscara de cacao

Repetición	Aw	T (°C)
L1	0,473	25,42
L2	0,522	25,7
L3	0,506	25,52
L4	0,473	25,46
L5	0,455	25,42

La harina de cáscara de cacao se seca para reducir su contenido de humedad y aumentar su estabilidad, el caso específico de la harina de cáscara de cacao, se ha determinado experimentalmente que presenta una actividad de agua promedio de 0,4522. Este valor de actividad de agua sugiere que la harina de cáscara de cacao, en comparación con su forma original de cáscara, exhibe una menor propensión a la actividad microbiana, lo que a su vez conlleva una mayor estabilidad y una menor susceptibilidad al deterioro.

3.2. Rendimiento de la extracción de pectina

La siguiente tabla muestra los pesos obtenidos para el cálculo del rendimiento según el diseño experimental.

Tabla 7. Datos del rendimiento de la extracción para el tratamiento con Tampón de Citrato al 0,1M con pH constante al 1,5.

Orden corrida	Peso harina (gr)	Peso papel (gr)	Peso papel + pec. Seca (gr)	Peso pect final (gr)	Rendimiento %
1	5	0,5187	0,8672	0,3485	6,97
2	3	0,6867	0,7526	0,0659	2,20
3	3,75	0,5497	0,8213	0,2716	7,24
4	5	0,5169	0,7592	0,2423	4,85
5	3,75	0,564	0,7887	0,2247	5,99
6	5	0,6189	0,7483	0,1294	2,59
7	3	0,5246	0,6319	0,1073	3,58
8	3	0,5282	0,7436	0,2154	7,18
9	3,75	0,5245	0,7044	0,1799	4,80
10	5	0,7164	0,8836	0,1672	3,34
11	3	0,6986	0,7387	0,0401	1,34
12	3,75	0,5424	0,8377	0,2953	7,87
13	6,34	0,4866	0,7628	0,2762	4,36
14	3,75	0,5179	0,6924	0,1745	4,65
15	3,75	0,6129	0,8106	0,1977	5,27
16	3,75	0,5699	0,6643	0,0944	2,52
17	3,75	0,6516	0,8629	0,2113	5,63

18	2,66	0,5781	0,5872	0,0091	0,34
19	3,75	0,645	0,8326	0,1876	5,00
20	3,75	0,6468	0,8822	0,2354	6,28

Una vez obtenidos los rendimientos son agregados los valores en el programa estadístico Minitab para posteriormente realizar el análisis de varianza arrojando los siguientes resultados:

Tabla 8. Análisis de varianza (ANOVA) con el modelo lineal y cuadrático ajustado para el porcentaje del rendimiento obtenido en el diseño experimental.

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F-valor	P-valor
Rendimiento de pectina por el método ácido					
Modelo	5	34,55	6,91	3,35	0,034
Lineal	3	20,89	6,96	3,38	0,05
Temperatura (°C)	1	12,84	12,84	6,23	0,026
Tiempo (min)	1	0,45	0,45	0,22	0,65
Ratio	1	7,59	7,59	3,69	0,075
Cuadrado	1	12,74	12,74	6,19	0,026
Ratio*Ratio	1	12,74	12,74	6,19	0,026
Error Residual	14	28,85	2,06		
Falta de ajuste	10	22,37	2,23	1,38	0,41
Error Puro	4	6,47	1,62	3,35	0,04
Total	19	63,40	6,91		
R2	54%				
Adj R2	38%				
Pred R2	11%				

Del análisis de varianza obtenido para el diseño experimental (Tabla 8) se puede afirmar que el modelo general es estadísticamente significativo ($F=3.35$, $P= 0,034$) con un nivel de confianza trabajado al 95%. Las variables temperatura, ratio y el factor cuadrático del ratio también son estadísticamente significativos sobre la variable respuesta, indicando que, si dichos factores sufren alguna modificación esto causaría una variación sobre la variable respuesta. En el resumen del modelo podemos observar que dicho modelo no se ajustó de manera completa a los datos obtenidos, ya que el resultado del R2 fue 54% por ende lo máximo que se pudo ajustar es un 11% según el Pred R2.

Parámetros los cuales determinaban el punto óptimo para realizar nuevas extracciones con mayor rendimiento

Tabla 9. Parámetros para la obtención del punto óptimo.

Condiciones Punto Óptimo	
Temperatura (°C)	76,33
Tiempo (min)	104,24
Ratio (ml/gr)	36,2
Rendimiento (%)	7,3

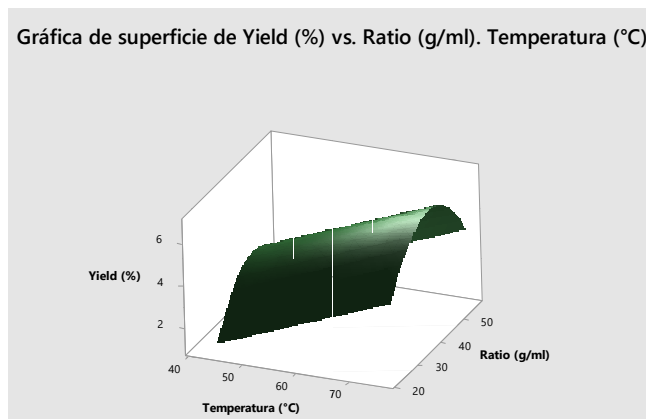


Figura1. Grafica de superficie de respuesta del rendimiento óptimo de pectina.

La figura 1 permite interpretar de una manera más dinámica los resultados analizados en el análisis de varianza de esta manera confirmando que la temperatura y la ratio tienen influencia significativa respecto al rendimiento de la pectina. Observando si el desplazamiento en la variable temperatura es menor a 76,3°C el rendimiento tiende a disminuir, pero en la variable ratio si tiene un desplazamiento por debajo o por encima de 36,2 gr/ml esta tiende a presentar el mismo comportamiento. Reiterando de esta manera que los puntos óptimos registrados en la tabla 7 nos permite tener mayores rendimientos para la extracción.

3.2.1. Rendimiento punto óptimo

Una vez procesados los datos del diseño experimental junto con sus resultados de rendimiento y agregados en el programa Minitab para predecir las condiciones de punto óptimo se hace un segundo proceso de extracción de pectinas con 9 corridas bajo dichos parámetros permitiéndonos obtener los siguientes resultados:

Tabla 9. Rendimiento de pectina según los parámetros dados para el punto óptimo

Orden Corrida	Rendimiento %
1	9,624
2	11,127
3	10,541
4	9,609

5	9,940
6	10,043
7	8,130
8	10,598
9	8,702

El rendimiento promedio bajo los parámetros óptimos nos arrojó un valor de 9,81%, en comparación con el valor de rendimiento predicho 7,3%, arrojando un error del 25,51% esto puede deberse a que la metodología que no estaba completamente ajustada a los datos, lo que provocaba que la predicción no fuera tan acertada.

3.3. Caracterización de la pectina obtenida

3.3.1 Espectro Infrarrojo (FTIR)

En la figura 2 se muestran los resultados de absorbancia para cada longitud de onda por tratamientos.

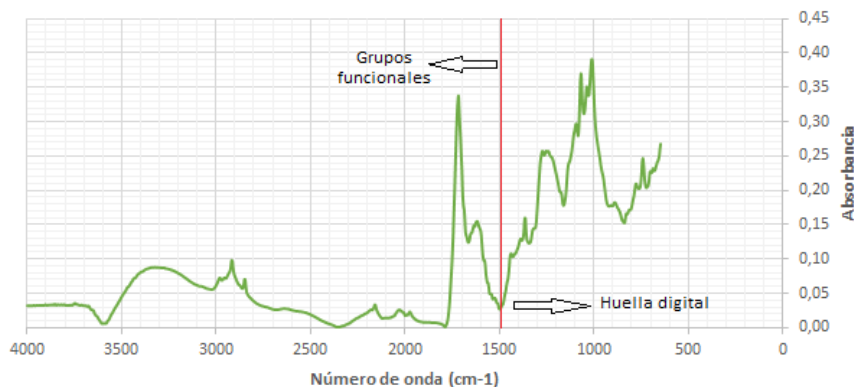


Figura 2. Gráfica del espectro infrarrojo de los puntos óptimos

El enlace O-H, del agua, genera una banda muy amplia y alta entre 3500 y 3200 cm^{-1} . El agua es un compuesto presente en la mayoría de los alimentos, la cual se debe a vibraciones de estiramiento del enlace O-H y la banda 1650 con el grupo H-O-H (Estiramiento). Entre 3000 y 2800 cm^{-1} aparecen bandas ligadas al enlace de estiramiento C-H. La región de 2500-2000 cm^{-1} las bandas tienen una apariencia muy débil, estas tienen su origen en enlaces triples, por ejemplo, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{O}$ o $\text{C}\equiv\text{N}$. Entre 1830 y 1650 cm^{-1} en esta región se encuentra el grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$. La gráfica muestra presencia de Lípidos en las bandas 3000 - 2800 cm^{-1} confirmando la presencia de grupos C-H (Estiramiento) y en la banda 1745-1725 con el grupo $\text{C}=\text{O}$ (Estiramiento). También muestra presencia de proteínas particularmente Amida I en las bandas 1700-1600 cm^{-1} , los carbohidratos se presentan en la banda de 3000 – 2800 cm^{-1} C-H (Estiramiento), (Cortes, 2020). Las bandas más relevantes en la evaluación del nivel de esterificación se encuentran en aproximadamente 1630 cm^{-1} y 1750 cm^{-1} , y sirven como indicadores de grupos carboxilos tanto libres como esterificados. Estas bandas son útiles para determinar el grado de esterificación y también para identificar pectinas con alto y bajo contenido de metoxilo. (Smith, J. D., & Johnson, A. B. 2020).

3.3.2. Grado de Metoxilación DM

Utilizando las áreas tomadas en el FTIR se pudo observar que la pectina presento un grado de metoxilación de $73,58 \pm 1,79\%$; indicando el porcentaje de unidades de ácido D-galacturónico metoxiladas en una molécula de pectina y que valores de metoxilación por encima de 50% se consideran de alto grado según Rascón *et al.* (2016).

Este resultado superior al 50% también fue encontrado según Rengifo Y. J., & Macías Moreira, J. C. (2019) con un valor de 51,31 corroborando que la pectina por extracción acida es de alto grado de metoxilación. El grado de metoxilación de las pectinas tiene un impacto significativo en sus propiedades funcionales. En particular, afecta la capacidad de formación de geles y la capacidad de retención de agua de las pectinas. Las pectinas con un alto grado de metoxilación tienden a formar geles más firmes y tienen una mayor capacidad de retención de agua.

3.3.3. Grado de Esterificación DE (Titulación)

El metanol presente en las pectinas puede ser liberado con relativa facilidad mediante hidrólisis ácida o enzimática, lo que resulta en la liberación del grupo ácido correspondiente. Dependiendo del porcentaje de residuos de ácido galacturónico esterificado, las pectinas se clasifican como de alto metoxilo cuando este porcentaje es superior al 65%, y como de bajo metoxilo cuando es inferior. En las pectinas de alto metoxilo, la mayoría de los grupos ácidos del ácido galacturónico están esterificados con metanol. (Chasquibol, S, et al., 2008).

La pectina presento un grado de esterificación de $67,91 \pm 1,29\%$; indicando el porcentaje de grupos carboxilo esterificados en las unidades de ácido D-galacturónico; Betancourt y Llano (2009) obtuvieron un valor de 95.45% de Grado de Esterificación y Vriesmann et al. (2011) obtuvo un valor homogalacturonano altamente metil-esterificado de (56,6%) corroborando que la pectina por extracción acida es de alto metoxilo.

3.3.4. Viscosidad

La viscosidad es una propiedad física que está relacionada con la capacidad de fluir de un líquido y puede influir en la eficiencia de la extracción y en las características finales de las pectinas obtenidas. Durante el proceso de extracción, se realizaron mediciones de viscosidad con diferentes concentraciones que proporcionan información sobre la calidad de las pectinas extraídas y su potencial uso en diversas aplicaciones. Una viscosidad adecuada puede indicar una buena capacidad gelificante y estabilizante de las pectinas.

Tabla 9. Variación de la viscosidad según la concentración de pectina en el viscosímetro

Muestra	Viscosidad (cP)	Torque (%)	Fuerza de Cizalla (dyne/cm ²)	Temperatura (°C) 25°C
300	1,400	11,65	4,61	26,7
400	1,455	12,15	4,81	26,7
500	1,465	12,2	4,83	26,7
600	1,485	12,35	4,89	26,7
Muestra	Viscosidad (cP)	Torque (%)	Fuerza de Cizalla (dyne/cm ²)	Temperatura (°C) 50°C

300	1,135	9,45	3,74	49,4
400	1,170	9,75	3,86	49,5
500	1,115	9,3	3,68	49
600	1,095	9,15	3,62	49,6
Muestra	Viscosidad (cP)	Torque (%)	Fuerza de Cizalla (dyne/cm ²)	Temperatura (°C) 75°C
300	1,015	8,45	3,35	73,6
400	0,950	7,95	3,15	74,1
500	0,935	7,8	3,09	73,9
600	0,960	8	3,17	73,1

De acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis de viscosidad, se puede inferir que la pectina exhibe un comportamiento de fluido Newtoniano a diferentes concentraciones y a una temperatura constante. Este comportamiento se caracteriza por mantener la viscosidad constante, independientemente de la fuerza aplicada, conforme a las leyes mecánicas de Newton que rigen el comportamiento de este tipo de fluidos (Madueño L, 2018). Estas observaciones se corroboraron al realizar pruebas a diferentes temperaturas con distintas concentraciones de pectina, lo que confirma su comportamiento como un fluido Newtoniano.

Otro análisis que se puede realizar respecto a la viscosidad es observar cómo esta varía en relación con la fuerza de cizallamiento aplicada. Aunque se afirma que este comportamiento no ha sido reportado por ningún autor, en realidad existen estudios que han publicado resultados opuestos a los encontrados en esta investigación. Por ejemplo, Lúcia C. Vriesmann y Carmen L.O. Petkowicz en 2013 observaron un comportamiento no newtoniano de adelgazamiento de la cizalladura para la pectina OP, con disminuciones en la viscosidad a medida que aumentaba la velocidad de corte. Este comportamiento también fue encontrado por Sengkhampan et al. en 2010. Una posible explicación para los resultados contradictorios podría ser la baja concentración de pectina utilizada en la medición de la viscosidad.

La disminución de la fuerza de cizalla a medida que la temperatura aumenta con muestras de la misma concentración puede deberse a varias razones. Una posible explicación es que el aumento de temperatura provoque una reducción en la viscosidad del fluido, lo que resulta en una disminución de la resistencia al flujo y, por lo tanto, una menor fuerza de cizalla requerida para mantener el movimiento (Ortega-Quintana., 2015).

Este fenómeno puede estar relacionado con la naturaleza de las interacciones moleculares en el fluido. A temperaturas más altas, las moléculas tienden a tener una mayor energía cinética y, por lo tanto, pueden moverse con mayor facilidad, lo que contribuye a una disminución en la viscosidad y, en consecuencia, en la fuerza de cizalla requerida (Ramírez 2006, y Romo S., A 1972). Además, a temperaturas elevadas, algunas estructuras moleculares o enlaces intermoleculares pueden descomponerse o debilitarse, lo que también puede contribuir a la disminución de la viscosidad y la fuerza de cizalla (LWilliams., 1987).

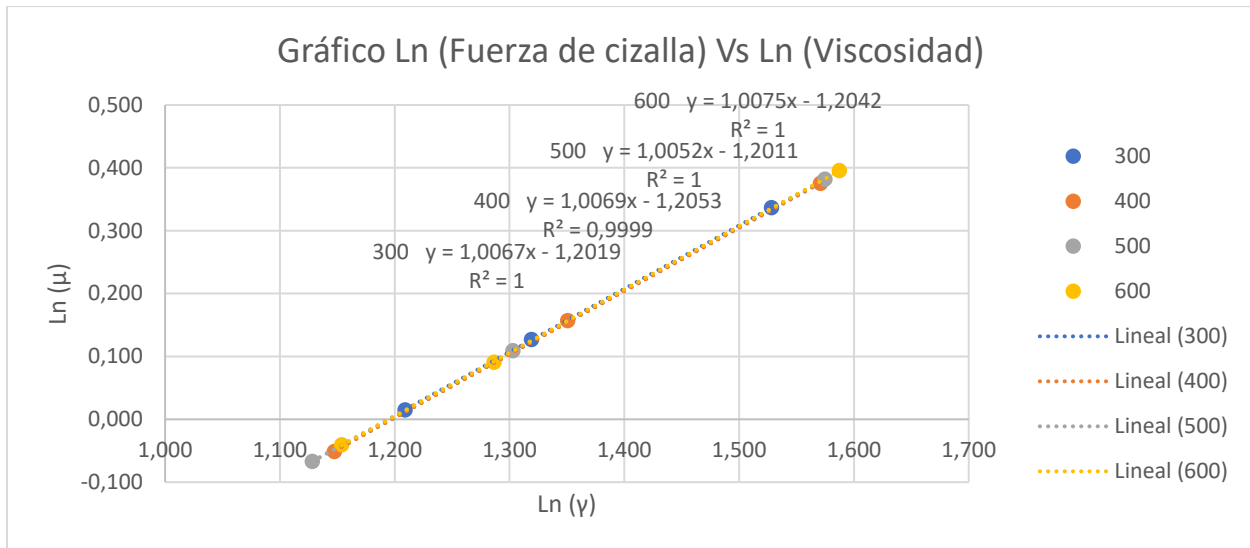


Figura 3. Gráfico Ln (Fuerza de cizalla) Vs Ln (Viscosidad)

Los alimentos, en sus diferentes estados físicos, ya sean sólidos, semisólidos o líquidos, experimentan cambios en su comportamiento durante el procesamiento y se clasifican en la rama de la reología. La reología se enfoca en el estudio de las propiedades físicas de los alimentos, como la viscosidad, elasticidad y fluidez, y utiliza diversos modelos matemáticos para describir estas características (Sharma, 2000).

Según las investigaciones de Ramírez (2006), se pueden identificar tres tipos principales de fluidos: los newtonianos, que exhiben una relación directamente proporcional entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación; los no newtonianos, en los cuales no hay una relación proporcional clara entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación; y los viscoelásticos, que presentan propiedades de ambos líquidos y sólidos, comportándose de manera similar a un fluido en algunas circunstancias y como un sólido en otras. Estas clasificaciones son fundamentales para comprender y caracterizar el comportamiento reológico de la pectina permitiendo así identificarla como un fluido Newtoniano.

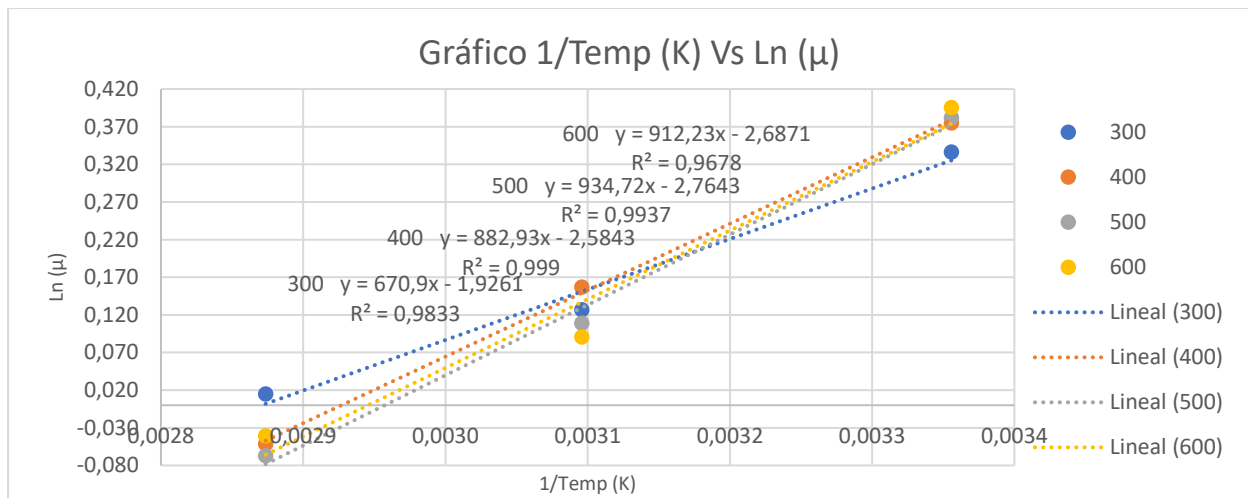


Figura 4. Gráfico 1/Temp (K) Vs Ln Viscosidad (μ)

Una vez realizada la gráfica con línea de tendencia y sacar la pendiente de cada una de las gráficas se multiplica este valor por la constante de los gases (8,314) permitiendo así calcular el valor de la energía de activación, la cual en el contexto de la viscosidad se refiere a la cantidad mínima de energía necesaria para que las moléculas de un fluido superen las fuerzas de atracción entre ellas y puedan fluir con mayor facilidad.

Tabla 10. Resultados energía de activación

Concentración	Ea
300	5577,863
400	7340,680
500	7771,262
600	7584,280

Según la tabla 10 se observa una energía de activación alta que aumenta con la concentración indicando así que cuanto mayor sea la energía de activación, mayor será la resistencia al flujo y, por lo tanto, mayor será la viscosidad del fluido.

3.2.8. Capacidad Antioxidante DPPH

La capacidad antioxidante de la pectina evaluada en términos de equivalentes de trolox por gramo ($\mu\text{mol trolox/ g pectina}$) dio como resultado 31,43. El trolox es un compuesto de referencia utilizado comúnmente en ensayos antioxidantes para comparar la capacidad antioxidante de diferentes muestras. Cuanto mayor sea el valor numérico, mayor será la capacidad antioxidante de la pectina. Con una desviación estándar de 2,73 indicando la variabilidad o incertidumbre asociada al valor principal. Según un estudio realizado por Kost'álová en 2012, determino para TEACDPPH un valor entre 25 a 50 $\mu\text{mol/g}$ describiendo la pectina extraída mediante solvente con una capacidad antioxidante moderada por tanto se puede afirmar que la capacidad antioxidante de la pectina de cascara de cacao también tiene una capacidad moderada.

Existen pocos trabajos reportados en literatura acerca del estudio de la capacidad antioxidante en pectinas de cascara de cacao por medio de extracción acida o similares, por lo tanto, el presente trabajo se constituye en una contribución importante en ese campo.

CONCLUSIONES

En este estudio, se logró desarrollar con éxito un procedimiento eficiente para la obtención de pectina a partir de la biomasa residual de la cáscara de cacao. Mediante el uso de un tampón de citrato, se logró reducir el volumen de la biomasa de cáscara de cacao de 116 kg a 36 kg de harina de cáscara de cacao y se utilizó 0,1158kg de harina para la obtención de 0,041 kg de pectina de cacao, calculo con base en los resultados obtenidos. Este proceso de obtención de pectina representa un avance significativo en la valorización de la biomasa residual del cacao, brindando una alternativa sostenible y económicamente viable para su aprovechamiento debido a que el valor de la pectina comercial en promedio es de \$237.000 COP/1Kg. Los resultados obtenidos respaldan la factibilidad y eficacia de este procedimiento en la producción de pectina de alta calidad a partir de un recurso previamente desaprovechado.

Se demostró que de la biomasa residual del cultivo de cacao (en este caso la cáscara del fruto), a través de un tratamiento ácido (Tampón de citrato), con extracción asistida por ultrasonido, se optimizó la pectina obtenida, con un rendimiento de extracción del 9,8%, influido por las condiciones óptimas de 104,24 minutos, 76,33°C y un ratio de 36,2 ml/gr. Dicha pectina que se obtuvo fue de alto grado de metoxilo, alto grado de esterificación y una viscosidad baja con poca resistencia al flujo. Debido a esto, dicha pectina extraída en esta investigación podría tener gran potencial para que sea aprovechada en las industrias de la biomédica, la cosmética y la de alimentos, sentando bases también para futuras investigaciones y la valorización de residuos agrícolas.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Camilo Restrepo, Dayana Orozco, Tatiana Salas, Yeison Barrios y el profesor Joel Girón por toda la gestión, guía y acompañamiento en este lindo proceso.

A mis padres por su esfuerzo y dedicación para educarme.

A mis hermanos por ser mi motor en la vida.

A mis tías que me brindaron alegrías en momentos grises, por cambiarme la perspectiva y centrarme para focalizarme en mis verdaderos objetivos.

Y aquella persona que estuvo para acompañarme, apoyarme y cuidarme.

REFERENCIAS

- Acevedo, M. R., & Cely, L. P. (2016). Hongos fitopatógenos en Colombia: un desafío para la agricultura y la seguridad alimentaria. *Revista Iberoamericana de Micología*, 33(3), 141-146. DOI: 10.1016/j.riam.2016.07.004
- Adi-Dako, O. E., Mensah, E. A., Dartey, E., & Brew-Hammond, A. (2016). Pharmaceutical and medicinal applications of pectin: A review. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 4(1), 8-13. DOI: 10.9790/3013-0401020813
- Agencia UNAL. (2022). Innovación en la industria del cacao. Bogotá, Colombia: Agencia de Noticias UNAL.
- Alexandre, E. M. C., Acosta, O. R., & Cáceres, M. E. M. (2018). Ultrasound-assisted extraction of bioactive compounds from cocoa husks. *Journal of Food Science and Technology*, 55(7), 2506-2515. DOI: 10.1007/s13197-017-3019-3
- Barazarte, H., Mendoza, L., & Peña, L. A. (2008). Estudio preliminar para la obtención de pectina a partir de la cáscara de cacao (*Theobroma cacao* L.). *Acta Científica Venezolana*, 59(4), 366-370.
- Barrios, Y., Palencia, G., & Mejía, E. (2021). Characterization of pectin extracted from cocoa pod husk (*Theobroma cacao* L.) using different drying methods. *Food Chemistry*, 338, 127980. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.127980
- Bassey, F. I., Ogbu, J. O., & Mbang, J. O. (2013). Effect of moisture content on the physico-mechanical properties of cocoa (*Theobroma cacao*) beans during storage. *Nigerian Journal of Technology*, 32(1), 58-65. DOI: 10.4314/njt.v32i1.8
- Campos-Vega, R., Oomah, B. D., Loarca-Piña, G., & Vergara-Castañeda, H. (2018). Pectin and pectic-oligosaccharides: Emerging ingredients for functional food products. *Food Reviews International*, 34(5), 427-448. DOI: 10.1080/87559129.2017.1357296
- Chaiwarit, T., Puttanlek, C., & Rungsardthong, V. (2019). Determination of the degree of esterification of pectin: A comparative study of titration, spectroscopy and enzyme digestion methods. *Food Chemistry*, 283, 223-230. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.07.051
- Chasquibol, N. A., Mejía, Y., & Tovar, L. P. (2008). The use of pectins in cosmetic products. In D. Kilcast & F.
- Chasquibol-Silva, N., Arroyo-Benites, E., & Morales-Gomero, J. C. (2008). Extracción y caracterización de pectinas obtenidas a partir de frutos de la biodiversidad peruana. *Ingeniería Industrial*, (026), 175-199.
- Cortes, J. (2020). Espectroscopia infrarroja como herramienta para el análisis de alimentos. Universidad Autónoma de Querétaro.

Daymond, A., Hadley, P., Lu, A., Sivakumaran, K., & Mooleedhar, V. (2022). Cocoa Cultivation and Production. En P. Hadley & A. Daymond (Eds.), *Theobroma Cacao L. (Cocoa)* (pp. 11-30). Springer International Publishing. DOI: 10.1007/978-3-030-81774-1_2

Dong, M., Chen, L., Li, H., Wang, Z., Liu, J., Gao, H., & Yao, P. (2018). Evaluation of antioxidant activities of extracts from 19 Chinese edible flowers. *Food Chemistry*, 239, 542-548. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.06.084

Eslava, J. (2011). Extracción de pectinas de la cáscara de cacao. Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

Fedecacao. (2022). Informe Anual 2021. Bogotá, Colombia: Federación Nacional de Cacaoteros de Colombia.

Ferreira, S. S., et al. (2018). Pectin: A versatile matrix for biotechnological applications. *Biomacromolecules*, 19(3), 642-654. DOI: 10.1021/acs.biomac.7b01514

Gobernación del Huila. (2022). Plan de Desarrollo Departamental 2020-2023. Neiva, Colombia: Gobernación del Departamento del Huila.

Gutiérrez, J., Muñoz, J., Pantoja, R., & Pacheco, H. (2020). Análisis económico de la cadena productiva del cacao en el departamento del Huila. *Revista Colombiana de Ciencias Hortícolas*, 14(1), 138-149. DOI: 10.17584/rcch.2020v14i1.11699

Iribe, A., & Gamboa, A. (2013). Pectinas. En R. Islas-Flores (Ed.), *Carbohidratos en alimentos de origen vegetal: Propiedades y funciones en alimentos saludables* (pp. 263-290). México: Universidad Autónoma de Querétaro.

Jayanegara, A., Wina, E., Soliva, C. R., Marquardt, S., & Kreuzer, M. (2015). Cocoa pod: A potential ruminant feed. *Journal of the Indonesian Tropical Animal Agriculture*, 40(1), 1-7. DOI: 10.14710/jitaa.40.1.1-7

Larragán, A. (1958). Análisis bromatológico de la cáscara del cacao. *Alimentos y Nutrición*, 6(2), 207-213.

Madueño, L. (2018). Caracterización física y reológica de pectinas extraídas de cáscara de cítricos y membrillo para su uso en la industria alimentaria (Trabajo de Grado). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

Maldonado Culquimbo, E., Mamani Cruz, R., Arteaga Ccopa, G., & Castro Palacios, Y. (2010). Evaluación de la extracción de pectina a partir de cáscara de naranja (*Citrus sinensis L.*) usando ácido cítrico. *Revista de la Facultad de Química Farmacéutica*, 4(1), 11-16.

Manrique, Y. P. (2002). Métodos de caracterización estructural de las pectinas. En: T. L. Pérez, & V. Gómez (Eds.), *Métodos en Pectinas y Derivados* (pp. 99-107). Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria.

Mendoza-Vargas, L.; Jiménez-Forero, J.; Ramírez-Niño, M. (2017). Evaluación de la pectina extraída enzimáticamente a partir de las cáscaras del fruto de cacao (*Theobroma cacao* L.). *Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient.* 20(1): 131-138. DOI: 10.31910/rudca.v20.n1.2017.1164

Mierczynska, J., Cybulska, J., & Zdunek, A. (2017). Pectin structure and its impact on gelation properties. *Trends in Food Science & Technology*, 59, 79-87. DOI: 10.1016/j.tifs.2016.10.004

Muthukumar, K., et al. (2017). Rheological, thermal, and antioxidant properties of pectin from underutilized fruits. *Journal of Food Science and Technology*, 54(7), 1944-1954. DOI: 10.1007/s13197-017-2656-1

Oddoye, E. O., Van Houten, T., & Boateng, A. A. (2013). Cocoa pod husk: a review of processing, properties, and uses. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 53(8), 843-851. DOI: 10.1080/10408398.2010.550362

Ortega-Quintana, J., González-Martínez, C., & Angulo-Guerrero, O. (2015). Flow behavior of Mayhaw pectin solutions: Effect of concentration and temperature. *Journal of Food Engineering*, 151, 109-117. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2014.10.013

Ortiz, S., Becerra, L., Abanto, J., & Acurio, R. (2015). Valorización de residuos de la poscosecha de cacao mediante compostaje. En V. Carranza & D. Dávila (Eds.), *Investigaciones Agropecuarias en la Costa Peruana: Avances y Desafíos* (pp. 361-371). Lima, Perú: Instituto Nacional de Innovación Agraria.

Palencia C., G., & Mejía Florez, E. (2000). Efecto del secado sobre la calidad de la cáscara de cacao (*Theobroma cacao* L.) almacenada en diferentes sistemas de almacenamiento. *Agronomía Colombiana*, 17(2), 123-133.

Pescador, R., & Ramírez, M. (2003). Evaluación de la producción y calidad de la pectina comercializada en México. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 2(3), 105-114.

Prieto, A. M., Silva, L. L., & Sobral, P. J. (2013). Cocoa shell: A byproduct with great potential for wide application. *Industrial Crops and Products*, 49, 490-495. DOI: 10.1016/j.indcrop.2013.04.016

Priyangini, B., Jayakumar, R., & Ashokkumar, V. (2018). Optimization of pectin extraction from waste orange peel and its physicochemical properties. *Journal of Food Science and Technology*, 55(7), 2506-2515. DOI: 10.1007/s13197-018-3204-2

Ramírez, E. (2006). Estudio reológico de gomas de algarrobo (*Ceratonia siliqua* L.) (Trabajo de Grado). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

Rascón, A., Martínez, A., Carvajal, E., Martínez, K. & Campa, A. (2016). Gelificación iónica de pectina de bajo grado de esterificación extraída de manzanas inmaduras de raleo. *Rev. Fitotec. Mex.*, 39(1), 17-24. www.scielo.org.mx/pdf/rfm/v39n1/v39n1a5.pdf.

Rascón, A., Pérez, E., Aguirre, C., & Bello, F. (2016). Evaluación de las características fisicoquímicas y reológicas de pectinas a partir de cáscaras de naranja agria (*Citrus aurantium* L.) y chirimoya (*Annona cherimola* Mill.). *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 15(2), 639-649. DOI: 10.24275/rmiq/Alim657

Rengifo Álava, Y. J., & Macías Moreira, J. C. (2019). Evaluación de dos métodos de extracción de pectina de la cáscara de cacao (*Theobroma cacao*) (Master's thesis, Calceta: ESPAM MFL).

Romo, S. A. (1972). Estudio reológico de las soluciones acuosas de la sustancia polimérica extracelular obtenida de *Acetobacter xylinum*. *Revista de la Sociedad Química de México*, 16(1), 35-43.

Sengkhampan, N., Bakowska-Barczak, A. M., & Pichyangkura, R. (2010). Physicochemical properties and starch digestibility of unripe banana flour as modified by different drying techniques. *Carbohydrate Polymers*, 82(1), 61-69. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.04.035

Sharma, G. K. (2000). Rheological measurements of foods: Principles and applications. *Food Reviews International*, 16(3), 331-363. DOI: 10.1081/FRI-100100597

Smith, J. D., & Johnson, A. B. (2020). Characterization of pectins using infrared spectroscopy: A review. *Journal of Applied Spectroscopy*, 87(3), 345-354. DOI: 10.1007/s10812-020-01076-2

Thirugnanasambandham, K., & Sivakumar, V. (2014). Pectin extraction from waste citrus peel for production of pectinase. *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, 8(3), 14-20.

Trujillo-Ramírez, E. G., et al. (2018). Extraction, characterization, and applications of pectin from alternative sources. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 58(13), 2177-2188. DOI: 10.1080/10408398.2017.1408866

Tuchán, E. C. (2004). Características botánicas y morfológicas del cacao. En E. C. Tuchán (Ed.), *El Cultivo del Cacao* (pp. 15-18). Editorial Trillas.

Vásquez, G. (2017). Cacao, subproducto y subproducto del cacao. En M. Pérez & D. Pérez (Eds.), *Fundamentos del cultivo de cacao* (pp. 431-445). Editorial Pampa del Sacramento.

Vásquez, G., et al. (2019). Valorización de subproductos del cacao (*Theobroma cacao* L.) en Colombia: revisión de literatura. *Revista Colombiana de Ciencia Animal - RECIA*, 11(1), 146-163. DOI: 10.24188/recia.v11.n1.2019.799

Villamizar, L. S., Martínez, G. A., & Chire, S. (2017). Desarrollo de un proceso de obtención de harina de cáscara de cacao y su utilización en productos alimenticios. *Revista Facultad de Ingeniería-Universidad de Antioquia*, (81), 33-42. DOI: 10.17533/udea.redin.n81a03

Vriesmann, L. C., & Petkowicz, C. L. O. (2013). Rheological behavior of pectins extracted from apple pomace: Effects of degree of esterification and concentration. *Carbohydrate Polymers*, 91(1), 647-652. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.08.080

Vriesmann, L. C., Amboni, R. D. M. C., & De Menezes, C. R. (2012). Isolation and characterization of pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*) employing microwave-assisted extraction. *Food Chemistry*, 135(2), 229-237. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.04.092

Williams, L. J. (1987). Temperature effects on the viscosities of guar and xanthan gum solutions. *Journal of Rheology*, 31(2), 133-145. DOI: 10.1122/1.549901

Wong-Paz, J. E., et al. (2021). Citric acid in the extraction of pectin from cocoa pod husk (*Theobroma cacao* L.). *Industrial Crops and Products*, 170, 113784. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.113784.



UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS



CARTA DE AUTORIZACIÓN

CÓDIGO

AP-BIB-FO-06

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

1 de 1

Neiva, 27 de Agosto 2024

Señores

CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

Ciudad

El (Los) suscrito(s): María del mar Camacho Gasca, con C.C. No. 1.080.298.017, Autor(es) de la tesis y/o trabajo de grado titulado VALORIZACION DE LA CASCARA DE CACAO (Theobroma cacao) PARA LA EXTRACCION ACIDA DE PECTINA APLICANDO UNA METODOLOGIA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA presentado y aprobado en el año 2024 como requisito para optar al título de Ingeniera Agrícola

Autorizo (amos) al CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN de la Universidad Surcolombiana para que, con fines académicos, muestre al país y el exterior la producción intelectual de la Universidad Surcolombiana, a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios puedan consultar el contenido de este trabajo de grado en los sitios web que administra la Universidad, en bases de datos, repositorio digital, catálogos y en otros sitios web, redes y sistemas de información nacionales e internacionales “open access” y en las redes de información con las cuales tenga convenio la Institución.
- Permita la consulta, la reproducción y préstamo a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato Cd-Rom o digital desde internet, intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer, dentro de los términos establecidos en la Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, Decreto 460 de 1995 y demás normas generales sobre la materia.
- Continúo conservando los correspondientes derechos sin modificación o restricción alguna; puesto que, de acuerdo con la legislación colombiana aplicable, el presente es un acuerdo jurídico que en ningún caso conlleva la enajenación del derecho de autor y sus conexos.

De conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, “Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores”, los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

EL AUTOR/ESTUDIANTE:

Firma:

María del Mar Camacho Gasca

Vigilada Mineducación

La versión vigente y controlada de este documento, solo podrá ser consultada a través del sitio web Institucional www.usco.edu.co, link Sistema Gestión de Calidad. La copia o impresión diferente a la publicada, será considerada como documento no controlado y su uso indebido no es de responsabilidad de la Universidad Surcolombiana.



**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS**



DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO

CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	1 de 3
---------------	---------------------	----------------	----------	-----------------	-------------	---------------	---------------

TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO:

AUTOR O AUTORES:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Camacho Gasca	María del Mar

DIRECTOR Y CODIRECTOR TESIS:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Girón Hernández	Lunier Joel
Amoroch Cruz	Claudia Milena

ASESOR (ES):

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre

PARA OPTAR AL TÍTULO DE: Ingeniera Agrícola

FACULTAD: Ingeniería

PROGRAMA O POSGRADO: Ingeniería Agrícola

CIUDAD: Neiva - Huila

AÑO DE PRESENTACIÓN: 2024

NÚMERO DE PÁGINAS:

TIPO DE ILUSTRACIONES (Marcar con una X):

Diagramas Fotografías Grabaciones en discos Ilustraciones en general Grabados
Láminas Litografías Mapas Música impresa Planos Retratos Sin ilustraciones Tablas
o Cuadros

SOFTWARE requerido y/o especializado para la lectura del documento: Microsoft Word

Vigilada Mineducación

La versión vigente y controlada de este documento, solo podrá ser consultada a través del sitio web Institucional www.usco.edu.co, link Sistema Gestión de Calidad. La copia o impresión diferente a la publicada, será considerada como documento no controlado y su uso indebido no es de responsabilidad de la Universidad Surcolombiana.



DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO

CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	2 de 3
---------------	---------------------	----------------	----------	-----------------	-------------	---------------	---------------

MATERIAL ANEXO:

PREMIO O DISTINCIÓN (En caso de ser LAUREADAS o Meritoria):

PALABRAS CLAVES EN ESPAÑOL E INGLÉS:

<u>Español</u>	<u>Inglés</u>
1. <u>Cascara de cacao</u>	<u>Cocoa Shell</u>
2. <u>Pectina</u>	<u>Pectin</u>
3. <u>Extracción ácida</u>	<u>Acid extraction</u>
4. <u>Extracción con ultrasonido</u>	<u>Ultrasonic extraction</u>
5. <u>Tampón de citrato</u>	<u>Citrate buffer</u>
6. <u>FTIR</u>	<u>FTIR</u>
7. <u>DPPH</u>	<u>DPPH</u>

RESUMEN DEL CONTENIDO: (Máximo 250 palabras)

La presente investigación tuvo como propósito optimizar la obtención de pectinas de cáscara de cacao (*Theobroma cacao*) mediante hidrólisis ácida con tampón de citrato asistido por ultrasonido; para ello se realizó un diseño experimental estableciendo una metodología de superficie de respuesta en función de los parámetros de tiempo, temperatura y relación solvente/sólido. Los parámetros óptimos obtenidos fueron: Tiempo de 104,24 minutos, temperatura de 76,33°C y relación solvente/sólido de 36,2 ml/gr, con un rendimiento promedio de 7,3%, presentando un error del 25,51%. La pectina obtenida se caracterizó mediante espectrofotometría infrarroja (FTIR) para encontrar los grupos funcionales con los picos representativos y con estos valores se determinó grado de metoxilación (DM) 73,58±1,79 %; también se obtuvo el grado de esterificación (DE) 67,91±1,29%, y una viscosidad baja con poca resistencia al flujo y DPPH 31,43±2,73 μmol trolox/g pectina. De acuerdo con los resultados obtenidos, se podría decir que la pectina de la cáscara de cacao tiene un rendimiento prometedor y características adecuadas para su potencial aplicación en diferentes industrias, tales como la biomédica, la cosmética y la de alimentos.

ABSTRACT: (Máximo 250 palabras)



CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	3 de 3
---------------	---------------------	----------------	----------	-----------------	-------------	---------------	---------------

The purpose of this research was to optimize the obtaining of pectins from cocoa shells (*Theobroma cacao*) by means of acid hydrolysis with citrate buffer assisted by ultrasound; for this purpose, an experimental design was carried out establishing a response surface methodology according to the parameters of time, temperature and solvent/solid ratio. The optimum parameters obtained were: time of 104.24 minutes, temperature of 76.33°C and solvent/solid ratio of 36.2 ml/g, with an average yield of 7.3%, presenting an error of 25.51%. The pectin obtained was characterized by infrared spectrophotometry (FTIR) to find the functional groups with representative peaks and with these values the degree of methoxylation (DM) 73.58 ± 1.79 % was determined; the degree of esterification (DE) 67.91 ± 1.29 % was also obtained, and a low viscosity with low resistance to flow and DPPH 31.43 ± 2.73 μmol trolox/g pectin. According to the results obtained, it could be said that cocoa shell pectin has promising performance and suitable characteristics for potential application in different industries, such as biomedical, cosmetic and food industries.

APROBACIÓN DE LA TESIS

Nombre Jurado: Karen Contreras Lozano

Firma: *Karen Contreras Lozano*
Karen Contreras Lozano (Aug 30, 2024 09:52 CDT)

Nombre Jurado: Edgar Pérez Esteve

Firma:
Firmado por EDGAR PEREZ
ESTEVE - NIF:***4857** el día
28/08/2024 con un certificado
emitido por ACCVCA-120