



Evaluación de extracción de pectinas y producción de biogás a partir de los residuos generados en la obtención de cacao de la asociación ACEFUVER.

Keily Vanessa Tabarez Hincapie

Trabajo de grado con componente social para optar al título de Ingeniera Bioquímica

Asesores

Juan Esteban Vásquez Bustamante, PhD

Dalma Elizabeth Marsiglia López, MSc

Universidad de Antioquia
Facultad de ingeniería
Ingeniería Bioquímica
Carepa, Antioquia, Colombia

2023

Cita	Tabarez Hincapie [1]
Referencia	[1] K. V. Tabarez Hincapie, "Evaluación de extracción de pectinas y producción de biogás a partir de los residuos generados en la obtención de cacao de la asociación ACEFUVER.", Trabajo de grado, Ingeniería Bioquímica, Universidad de Antioquia, Carepa, Antioquia, Colombia, 2023.
Estilo IEEE (2020)	



Centro de documentación de Ingeniería (CENDOI)

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes

Decano/Director: Julio César Saldarriaga Molina

Jefe departamento: Lina María Gonzáles Rodríguez

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Dedicatoria

Dedico esta obra, a mi padre, mi ejemplo de nobleza y esfuerzo, por siempre recordarme con sus acciones la inmensidad de cosas que caben dentro de la palabra posible. A mi madre, por su apoyo inagotable, por ser mi búnker. Y a mis compañeritos de vida, mis hermanos, a ellos dos porque nunca se les olvida confiar en que puedo.

Agradecimientos

Agradezco a mis asesores, Juan Esteban Vázquez y Dalma Marsiglia, por su orientación y paciencia en la ejecución de este proyecto. A Víctor García y la organización ACEFUVER por permitirme experimentar a través de sus ideas. Al Grupo de Bioprocesos de la Universidad de Antioquia por posibilitar el desarrollo de estos estudios con sus equipos. A mi Alma Mater por ser base fundamental en mi formación académica. De igual manera, a mis compañeras y amigas Camila Villada y Yennifer Hinestroza por su compañía en este camino, y a cada persona que de alguna manera contribuyó en este proceso. Finalmente, agradezco a mi mayor apoyo, mi familia.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	12
ABSTRACT	13
I. INTRODUCCIÓN	14
II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	17
III. OBJETIVOS	19
A. Objetivo general	19
B. Objetivos específicos	19
IV. MARCO TEÓRICO	20
4.1. Árbol de cacao.	20
4.2. Procesamiento del cacao.	20
4.3. Residuos del cultivo de cacao.	21
4.4. Cascara de vaina de cacao	22
4.5. Exudado de mucilago	22
4.6. Cascarilla del grano de cacao	23
4.7. Usos y aplicaciones de los residuos del cultivo de cacao	23
4.8. Pectina	24
4.9. Métodos de extracción de pectina	24
4.9.1 Extracción con agua caliente	25
4.9.2. Extracción por ácidos	25
4.9.3. Extracción alcalina	25
4.9.4. Extracción enzimática	25
4.9.5. Otros métodos de extracción	26
4.10. Parámetros de medición de la calidad de la pectina	26
4.10.1 Contenido de ácido galacturónico	27

4.10.2. Porcentaje de metoxilos	27
4.10.3. Grado de esterificación	27
4.11 Biogás	27
4.12. Digestión anaerobia	28
4.12.1. Etapas de la digestión anaerobia	28
4.12.1.1 Hidrólisis	29
4.12.1.2 Acidogénesis	29
4.12.1.3 Acetogénesis	29
4.12.1.4 Metanogénesis	29
4.13. Biodigestor	30
4.14. Prueba de potencial bioquímico de metano	30
4.15. Parámetros importantes en la digestión anaerobia.	30
4.15.1. Carga orgánica	30
4.15.2. pH	31
4.15.3. Temperatura	31
4.15.4. Tiempo de retención hidráulico	31
V. METODOLOGÍA	32
5.1. Recolección de la materia prima	32
5.2. Extracción de pectinas	32
5.2.1. Acondicionamiento de la materia prima	32
5.2.2. Hidrólisis ácida	33
5.2.3. Recuperación de la pectina.	33
5.2.4. Secado de la pectina	33
5.3. Caracterización de la pectina	34
5.3.1. Rendimiento	34

5.3.2. Medición de ácido galacturónico anhidrido (AGA)	34
5.4. Diseño experimental.	35
5.5. Producción de biogás	35
5.5.1 Caracterización de la biomasa	36
5.5.2. Evaluación de potencial bioquímico de metano (PBM)	36
5.5.3. Evaluación de la producción semicontinua de biogás (EPSB)	38
5.5.3.1. Inoculo y procesamiento de la materia prima.	38
5.5.3.2. Montaje experimental	39
5.5.3.3. Carga orgánica diaria	39
5.6. Métodos analíticos	40
5.6.1 Medición de formación de biogás	40
5.6.1.1 Prueba de inicio de producción de biogás	40
5.6.1.2 Contabilización del biogás producido	40
5.6.3. Medición de AGV y alcalinidad en el efluente.	41
5.7. Composición del biogás producido	41
5.8. Diseño del biodigestor	42
VI. RESULTADOS	43
6.1. Obtención de pectinas	43
6.2. Efectos de los factores establecidos sobre el rendimiento	44
6.3. Efectos de los factores establecidos sobre el contenido AGA	45
6.4. Determinación de la composición de biomasa para los montajes de la DA	46
6.5. Estudio de potencial bioquímico de metano (PBM) para la cáscara vaina de cacao (CVC), exudado de mucilago de cacao (EMC) y la codigestión de ambos.	47
6.6. Resultados de HPLC para el EMC en PBM.	48
6.7. Rendimientos en la evaluación semicontinua de biogás para VCV y EMC	49

6.8. Seguimiento de pH	50
6.9. Monitoreo de ácidos grasos volátiles (AGV)	51
6.10. Diseño de biodigestor	53
6.11. Diseño de biodigestor tubular	57
VII. ANÁLISIS	59
7.1. Caracterización de las pectinas extraídas	59
7.2. Experimento por lotes o medición de PBM	60
7.3. Evaluación semicontinua de la producción de biogás con CVC y EMC	61
7.4. Comparación entre sistema por lotes y semicontinuo	62
7.5. Efecto del pH en ESPB	62
7.6. Efecto de AGV en ESPB	62
VIII. CONCLUSIONES	64
REFERENCIAS	67
ANEXOS	75

LISTA DE TABLAS

TABLA I	COMPOSICIÓN QUÍMICA PORCENTUAL DE LA MAZORCA DE CACAO.	22
TABLA II	RENDIMIENTOS DE LOS DISTINTOS MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE PECTINAS A PARTIR DE LA CVC, SEGÚN SUS CONDICIONES (PH, TEMPERATURA Y TIEMPO).....	26
TABLA III	ETAPAS PARA LA DETERMINACIÓN DE ÁCIDO GALACTURÓNICO EN PECTINAS.....	34
TABLA IV	DISEÑO FACTORIAL COMPLETO 2K, CON 3 FACTORES, TEMPERATURA (°C), PH Y TIEMPO (Min).....	35
TABLA V	ETAPAS PARA LA MEDICIÓN DE SÓLIDOS TOTALES Y SÓLIDOS VOLÁTILES.....	36
TABLA VI	ETAPAS PARA LA MEDICIÓN DE ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES (AGV) ..	41
TABLA VII	CARACTERIZACIÓN DE LAS PECTINAS RENDIMIENTO, PESOS EQUIVALENTE, ACIDEZ LIBRE, PORCENTAJE DE METOXILO Y CONTENIDO DE AGA EN LAS PECTINAS A LOS DIFERENTES TRATAMIENTOS.	43
TABLA VIII.	ANALISIS DE VARIANZA PARA LA VARIABLE RENDIMIENTO.	44
TABLA IX	ANALISIS DE VARIANZA PARA LA VARIABLE AGA.	45
TABLA X	CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS.....	46
TABLA XI	CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA USADA EN PBM.	46
TABLA XII	RESULTADO IDENTIFICACIÓN E AZUCARES POR HPLC EN LA PRUEBA DE PBM DE EMC.....	49
TABLA XIII	RESULTADOS DE HPLC PARA CVC EN PRUEBA DE PBM.	49
TABLA XIV.	SEGUIMIENTO DE SV, ST, ALCALINIDAD Y AGV/ALK PARA CVC Y EMC EN ESPB.....	53
TABLA XV	COMPOSICIÓN DEL BIOGÁS PRODUCIDO EN LA ESPB PARA CVC Y EMC.	53
TABLA XVI	EVALUACIÓN DEL ANCHO DEL ROLLO PARA EL BIODIGESTOR TUBULAR.....	58

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1 . Etapas involucradas en el procesamiento del cacao para la fabricación del licor de cacao.	21
Fig. 2 Etapas de la digestión anaerobia.....	28
Fig. 3 Proceso para el acondicionamiento de la CVC en la extracción de pectinas.	32
Fig. 4 Proceso de recuperación de la pectina.	33
Fig. 5 Sistema AMPTS II – Light en evaluación de potencial bioquímico de metano para la CVC, el EMC y una codigestión de ambos.	37
Fig. 6 Residuos utilizados en la DA. a). Cáscara de vaina de cacao (CVC) y b) Exudado de mucilago de cacao (EMC).	38
Fig. 7 Montaje experimental para el seguimiento de la ESPB.....	39
Fig. 8 Método de contabilización del biogás producido y almacenado en bolsa hermética, usando jeringa de 20 mL conectada a la llave de paso.	40
Fig. 9 Diagrama de Pareto, efectos sobre el rendimiento.	44
Fig. 10 Diagrama de Pareto, efectos sobre el AGA.	45
Fig. 11 Rendimiento de metano durante la prueba de PBM para la CVC, el EMC y la codigestión de ambos.....	47
Fig. 12 Ácidos grasos volátiles (AGV) presentes en el efluente de sistema por lotes del EMC. ..	48
Fig. 13 Rendimientos de biogás obtenidos de la prueba semicontinua. a) Cáscara de vaina de cacao (CVC). b) Exudado de mucilago de cacao (EMC).	50
Fig. 14 Seguimiento de pH durante el proceso de DA para los sistemas con (CVC) y (EMC). ...	51
Fig. 15 Monitoreo de ácidos grasos volátiles (AGV) durante el proceso de DA para los sistemas con CVC y el EMC.	52
Fig. 16 Diseño del biodigestor.	56
Fig. 17 Biodigestor tubular de polietileno.	58
Fig. 18 Medidas para la zanja para ancho de rollo de 1.75 m y 1.5 m.....	58
Fig. 19 Acondicionamiento del cacao para la extracción de pectinas.	75
Fig. 20 Recuperación de la pectina.	75
Fig. 21 Pectina centrifugada.....	76
Fig. 22 Medición de solidos volátiles y totales a los residuos.	76

Fig. 23 Cascara de vaina de cacao licuada para ingresar al biodigestor.	77
Fig. 24 Medición de potencial bioquímico de metano.....	77
Fig. 25 Bolsas de almacenamiento de biogás llenas.	77
Fig. 26 Medición de la composición del biogás obtenido para CVC y EMC.....	78
Fig. 27 Bolsa de almacenamiento de biogás.	78

SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

ACEFUVER	Asociación de cacaoteros emprendedores futuro verde
CVC	Cáscara de vaina de cacao
EMC	Exudado de mucílago de cacao
DA	Digestión anaerobia
AGV	Ácidos grasos volátiles
PBM	Potencial bioquímico de metano
EPSB	Evaluación semicontinua de la producción de biogás
OLR	Velocidad de carga orgánica
SV	Sólidos volátiles
ST	Sólidos totales
TRM	Tiempo de retención hidráulica
mEq	miliequivalente
Ld	Litros/Día
gSV.d	Gramos de sólidos volátiles por día
V_C	Volumen de un cilindro
V_T	Volumen de un tanque
V_G	Volumen gaseoso
V_L	Volumen líquido
L	Longitud del reactor
L_C	Longitud del cilindro
Ec	Ecuación

RESUMEN

Durante las primeras etapas del procesamiento del cacao se descarta entre el 70 % y 80 % de la fruta como residuo, dentro de estos se elimina la cáscara de vaina de cacao y el exudado de mucilago de cacao, residuos que cuando se acumulan generan problemas ambientales. La Asociación de Cacaoteros Emprendedores Futuro Verde, es un gremio sin ánimo de lucro perteneciente al municipio de Chigorodó conformado por 230 asociados que laboran con el propósito de mejorar la competitividad, productividad y comercialización del cacao. Este trabajo se realizó buscando evaluar la extracción de pectinas y la producción de biogás, usando los residuos originados por los cacaoteros de esta asociación, para estudiar su valorización. En la extracción de pectina se llevó a cabo una evaluación del rendimiento y contenido de ácido galacturónico probando dos valores de pH, temperatura y tiempo distintos, los experimentos que alcanzaron rendimiento alto mostraron bajos porcentajes de ácido galacturónico y al contrario en los otros tratamientos. En la producción de biogás se realizó prueba de potencial bioquímico de metano para la cáscara de vaina de cacao, exudado de mucilago de cacao y la codigestión de ambos, obteniendo rendimientos máximos de metano de 114.312 NmlCH₄/gSV, 345.738 NmlCH₄/gSV y 636.369 NmlCH₄/gSV, respectivamente. También se llevó a cabo evaluación semicontinua de la producción de biogás, esta vez para los dos residuos de forma individual, los rendimientos promedios máximos de biogás que se adquirieron fueron de 294,9 mL/gSV.d con la cáscara y 462.209 mL/gSV.d con el exudado. Además, se diseñó un prototipo de biodigestor que permitiera un suministro temporal de biogás en fincas cacaoteras.

Palabras clave — Vaina de cacao, exudado de mucilago, pectina, digestión anaerobia, biodigestor.

ABSTRACT

During the first stages of cocoa processing, between 70 % and 80 % of the fruit is discarded as waste, including the cocoa pod husk and cocoa mucilage exudate, residues that, when accumulated, generate environmental problems. The Asociación de Cacaoteros Emprendedores Futuro Verde is a non-profit organization in the municipality of Chigorodó, made up of 230 members who work to improve the competitiveness, productivity and marketing of cocoa. This work was carried out to evaluate the extraction of pectin and the production of biogas using the waste generated by the cocoa farmers of this association in order to study the valorization of the waste generated there. In the extraction of pectin, an evaluation of the yield and galacturonic acid content was carried out by testing two different pH values, temperature and time; the experiments that achieved high yields showed low percentages of galacturonic acid and the opposite happened in the other treatments. In biogas production, biochemical methane potential tests were carried out for cocoa pod husk, mucilage exudate and co-digestion of both, obtaining maximum methane yields of 114.312 NmlCH₄/gSV, 345.738 NmlCH₄/gSV and 636.369 NmlCH₄/gSV, respectively. Semi-continuous evaluation of biogas production was also carried out, this time for the two residues individually, the average biogas yields acquired were 294.9 ml/gSV.d with the husk and 462.209 ml/gSV.d with the exudate. In addition, a prototype biodigester was designed to allow a temporary supply of biogas on cocoa farms.

Keywords — Cocoa pod, mucilage exudate, pectin, anaerobic digestion, biodigester.

I. INTRODUCCIÓN

El cacao (*Theobroma cacao L*) es una planta nativa del continente americano, exactamente de las cuencas en el alto Orinoco y en el Amazonas, sin embargo, en la actualidad cerca del 75 % del fruto se cultiva en África occidental y menos del 20% en América, a pesar del bajo porcentaje de cultivos en América, estos se han incorporado con fuerza en el mercado debido a la calidad y el fino aroma de sus granos. Especialmente los originados en países como Ecuador, Perú y Colombia [1],[2]. Este último, país con una producción más bien baja que es suplida por familias cultivadoras de cacao, las cuales en su totalidad componen un área cultivada de 188.000 Ha repartidas en 27 departamentos, de los que son líderes en producción Santander, Antioquia, Arauca, Huila, Tolima y Nariño [3]. El departamento de Antioquia figura como el segundo mayor productor de cacao en el país, se categoriza así gracias a la participación de subregiones como el Urabá antioqueño, que aporta un aproximado del 39,35 % en la producción de cacao de todo el territorio antioqueño [4].

Urabá es una subregión que se caracteriza por tener una economía liderada mayormente por procesos agropecuarios, entre los que se encuentran los cultivos de cacao con 6.838 Ha de área de producción en los diferentes municipios [5]. Chigorodó es uno de esos municipios de Urabá que cuenta con condiciones geográficas que le permiten una cosecha exitosa del fruto, una característica valiosa de la siembra de cacao en este lugar ha sido el apoyo al cierre de brechas con el conflicto armado del que muchas familias fueron víctimas y actualmente son cacaoteros que también se han impulsado a través de proyectos sociales establecidos en las distintas comunidades [6], como lo es la formación y fortalecimiento de asociaciones como la Asociación de Cacaoteros Emprendedores Futuro Verde (ACEFUVER), perteneciente al municipio de Chigorodó. ACEFUVER es un gremio sin ánimo de lucro conformado por 230 asociados que trabajan con el propósito de mejorar la competitividad, productividad y comercialización de su grano de cacao. En los últimos años este grupo de cacaoteros ha registrado hasta 350 toneladas/año de cacao, las cuales van dirigidas a empresas como la Nacional de Chocolate, o a la expansión de la materia prima por parte de ellos mismos para la venta de productos tipo chocolatinas, chocolate de mesa y brownies [6],[7].

Generalmente, las fincas cacaoteras en Colombia son lugares pequeños que no tienen estandarizado el procesamiento de residuos [8], representando de esta forma problemas a nivel ambiental debido

a que en ellas se llevan a cabo los distintos pasos para la obtención del grano de cacao que suele ser la fracción orientada hacia la industria para utilizarse como materia prima de muchos productos, de modo que durante todas las etapas se desechan partes de la fruta que normalmente no se aprovechan; en general, descarta entre el 70% y 80% de la totalidad de la fruta; se elimina la cáscara de vaina de cacao (CVC), la cáscara de grano de cacao y el exudado de mucilago de cacao (EMC) [9]. Cuando se realiza el descarte de estos residuos comúnmente no se cuenta con una disposición establecida, por lo que terminan descomponiéndose, lo que ocasiona problemas ambientales, malos olores, contaminación de suelos y enfermedades en las plantas [10].

Los residuos generados en el procesamiento del cacao pueden ser fuentes de valorización a través de diversos enfoques. La CVC es un material que está compuesto por celulosa, hemicelulosa, lignina, pectina, entre otros, lo que indica que puede ser fácilmente aprovechado. Muchas investigaciones se han centrado en la búsqueda de alternativas que permitan su utilización en la extracción de compuestos bioactivos y en la implementación como biomasa en la producción de bioenergía [10],[11]. Por su parte, el EMC es un líquido compuesto principalmente de carbohidratos simples que ha sido estudiado en la fabricación de bebidas fermentadas y en procesos investigativos de biosíntesis [12],[13].

La pectina es uno de los compuestos bioactivos que pueden ser extraídos a partir de la CVC [14], es un polímero de carbohidrato esencial en la estructura de la pared celular de muchas plantas, funciona como cemento en la red celular y como agente hidratante [15]; es de interés especial para la industria alimentaria gracias a que posee características gelificantes y espesantes, razón por la que suele usarse como fijador en mermeladas, jaleas y jugos para el consumo humano [16],[17]. El sector industrial que atiende este mercado ha usado durante muchos años como fuentes de extracción de pectinas, los cítricos, orujo de manzana y remolacha azucarera, sin embargo, en la actualidad existen estudios dirigidos hacia otros residuos como las cáscaras de maracuyá, cáscaras de mango, cáscaras de toronja y cáscaras de cacao [18]. Este agente gelificante es obtenido partiendo desde diversos métodos de extracción que comúnmente están ligados a la naturaleza de la materia prima utilizada [19].

La digestión anaerobia (DA) representa un camino distinto en la gestión de residuos, la participación de determinados microorganismos permite que desechos agroindustriales puedan ser empleados para la generación de biocombustibles como el biogás [20]. Los componentes sobrantes del procesamiento del fruto de cacao al no tener una vía de disposición, se convierten indiscutiblemente en material no aprovechado, situación que, de ser contraria, generaría beneficios como la reducción de emisiones de dióxido de carbono y el procesamiento de los residuos involucrados. La evaluación de tales subproductos en la producción de bioenergía podría observarse como una alternativa funcional para ser empleado en poblaciones donde suele haber interrupción en los suministros de servicios energéticos [20], [21].

La transformación de subproductos resultantes de las cadenas de producción de la agroindustria adquiere gran importancia, ya que es la base que tiene como finalidad apoyar el cierre de los ciclos de materiales y energía a través de estrategias fundamentadas en la economía circular [22]. El cultivo de cacao es una fuente importante de residuos aprovechables que se convierte en una oportunidad atractiva para ser explotada en la obtención de productos de base biológica [11]. Por lo tanto y considerando lo expuesto anteriormente, este trabajo se desarrolló para aprovechar los elementos restantes generados en las producciones de cacao de los cultivadores pertenecientes a la asociación ACEFUVER, se evaluó la extracción de pectinas a partir de la CVC, y la obtención de biogás usando tanto el EMC como la CVC en dos procesos individuales, con la intención de que los cacaoteros tuvieran un registro acerca de la implementación del residuo en la extracción de pectinas y también dejar la posibilidad de que puedan adoptar un prototipo de biodigestor que les permita producir biogás para un suministro temporal.

II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los alimentos provenientes del cacao como lo es el chocolate, mantequilla y licor de cacao son productos consumidos en grandes cantidades en todo el mundo, son producidos exactamente a partir del grano de cacao, el cual corresponde alrededor del 20 % o 25 % de toda la fruta. En la cadena productiva del cacao, es la CVC la que se elimina en la primera fase, esta mazorca se abre, se retiran del interior las semillas junto con la pulpa, luego en un segundo proceso se fermentan dejando de desecho EMC y en las últimas etapas se separa la cascarilla del grano, de tal manera que el 75 % u 80 % de la fruta se trata como residuos [23][24].

Generalmente, los distintos subproductos, en especial la CVC y el EMC suelen ser eliminados en el suelo sin ningún tratamiento previo, teniendo como resultado consecuencias a nivel ambiental [25]. Las mazorcas al quedar en la superficie del terreno logran ocasionar olores desagradables y propiciar enfermedades en las plantas, ya que pueden convertirse en inóculo de *Phytophthora* spp, hongo que ocasiona la enfermedad de la podredumbre de la vaina negra, dejando la posibilidad de que en las fincas cultivadoras haya pérdidas en rendimiento anual del 30 % al 90 % [26]. En el caso del mucilago, la fermentación suele realizarse comúnmente en el suelo, es decir, que el exudado originado en esta etapa se desecha en los suelos causando la contaminación del sitio y de las fuentes de agua que se encuentran alrededor [24]. Adicionalmente, otra forma en la que el mal procesamiento de estos restos causa impacto ambiental es que el alto contenido orgánico que tienen presentan generación de metano y dióxido de carbono por degradación bacteriana [27].

Los cultivadores de cacao se enfrentan frecuentemente a los problemas de sostenibilidad, pues teniendo en cuenta el porcentaje de la fruta que se elimina como residuo, se establece que se descarta aproximadamente 10 toneladas de desechos por una tonelada de frijol seco [27]. Los cacaoteros pertenecientes a la asociación ACEFUVER han registrado al año cerca de 350 toneladas de cacao cultivadas en sus 750 hectáreas [6], esto indica que, la posible cantidad de subproductos generados en los cultivos de estos productores es grande y que pueden representar problemas dentro de las fincas, figurando como una preocupación dentro del gremio.

También se añade que muchos cacaoteros presentan problemas en el suministro de gas, ya que resulta complejo el traslado de pipetas con gas hacia el lugar que habitan, esto último dirigido hacia los cultivadores que viven en el corregimiento de Barranquillita – Chigorodó donde se dificulta el acceso a gas.

III. OBJETIVOS

A. Objetivo general

Evaluar la extracción de pectinas y producción de biogás utilizando los residuos procedentes del proceso de obtención de cacao de la asociación de cacaoteros ACEFUVER.

B. Objetivos específicos

- Evaluar la extracción de pectinas a partir de la cascara de vaina del cacao, desarrollando una propuesta de producción de pectinas para la asociación ACEFUVER.
- Caracterizar los principales residuos generados en los cultivos de cacao de los cultivadores pertenecientes a la asociación ACEFUVER para su uso en la producción de biogás.
- Evaluar el potencial bioquímico de metano y la producción semicontinua de biogás a partir de los residuos de cacao caracterizados.
- Diseñar un prototipo de biodigestor para la producción de biogás a partir de los residuos del cultivo de cacao, que funcione como suministro temporal.

IV. MARCO TEÓRICO

4.1. Árbol de cacao.

El árbol de cacao también llamado científicamente *Theobroma cacao L*, es una especie de talla pequeña perteneciente a la familia Malvaceae, nativa de la cuenca Amazónica, suele crecer en lugares tropicales debido a sus necesidades de humedad, agua y temperaturas elevada [28]. El fruto de este árbol es lo que se conoce comúnmente como cacao, se caracteriza por ser una mazorca de color amarillo o purpúrea, con un tamaño aproximadamente de 15 a 30 cm de largo y de 7 a 10 cm de grosor, en su interior contiene de 30 a 40 semillas grandes que se ubican en filas y están inmersas en una pulpa blanca llamada mucilago [29].

4.2. Procesamiento del cacao.

El procesamiento del cacao para la obtención de licor de cacao (**Fig. 1**), se lleva a cabo por parte de los agricultores. Un proceso inicial que consiste en la apertura de la fruta ya sea de forma manual o mecánica, luego retiran los granos del interior de la mazorca, estos granos están rodeados por la pulpa (mucilago), continuamente los llevan a un proceso de fermentación, seguido pasan a una etapa de secado lento a temperaturas por debajo de 65°C, con el propósito de evitar el crecimiento de microorganismos, se culmina esta primera fase con el almacenamiento de los granos secos [28]. La segunda parte del proceso se basa en la selección, limpieza y descascarillado del grano, esta última se realiza eliminando una capa exterior (cascara) que tiene la semilla, después se pasa a tostado donde por medio del calentamiento se eleva el sabor y aroma del cacao, posteriormente se efectúa una molienda y refinación para así terminar direccionando licor de cacao al propósito final que depende del producto que se va a obtener o según la industria a la que va dirigido (Molinera o chocolatera) [30].

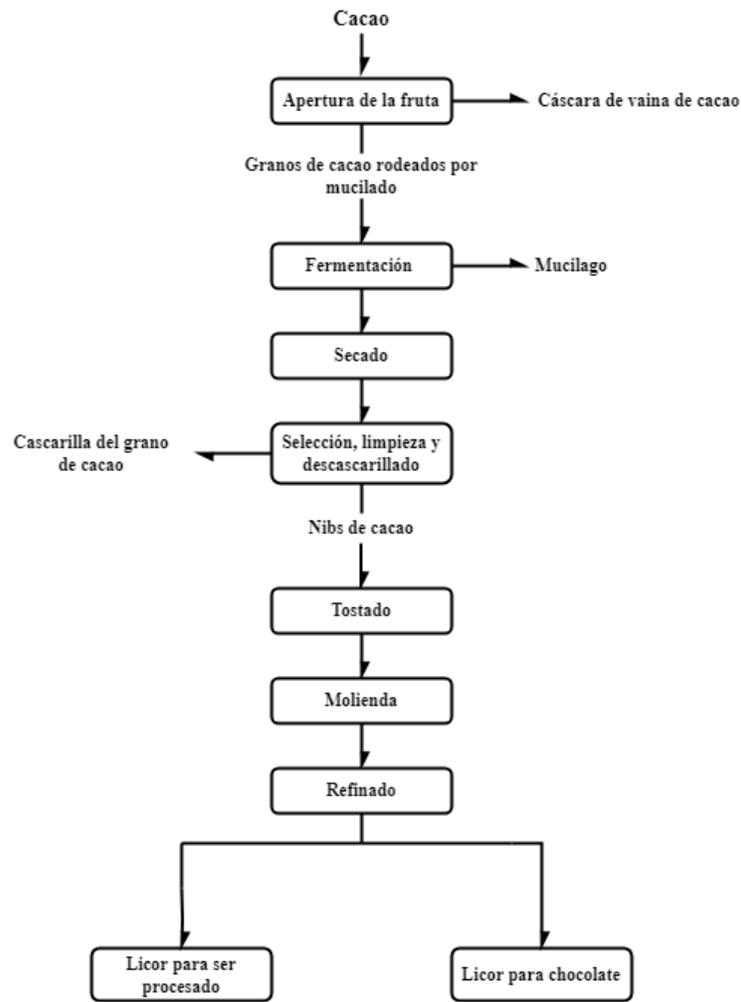


Fig. 1 . Etapas involucradas en el procesamiento del cacao para la fabricación del licor de cacao.

Fuente: Elaboración propia basado en [28],[30].

4.3. Residuos del cultivo de cacao.

Los principales residuos generados en el procesamiento del cacao son las CVC, las cascaras del grano de cacao y el mucilago, constituyendo estos entre el 70 % y 80 % de la fruta. La mazorca representa aproximadamente el 67 % del peso del fruto de cacao, la cascara del grano entre el 2,1% - 2,3 % y el mucilago entre 8,7 % - 9.9 % [31] [10].

4.4. Cascara de vaina de cacao

La CVC está compuesta químicamente por diversos elementos, cada uno en un porcentaje determinado, como se muestra en la **TABLA I**. Esta mazorca se caracteriza por ser un material laminado que lo conforman tres capas llamadas, epicarpio que es el tejido delgado que se encuentra en el interior rodeando los granos y el mucilago y que, contiene especialmente lignina; mesocarpio que representa la parte dura de la fruta, la que tiene las semillas protegidas adentro, enriquecido principalmente con celulosa y el endocarpio que es la capa más externa del cacao, rica en sustancias pécticas [31].

TABLA I
COMPOSICIÓN QUÍMICA PORCENTUAL DE LA MAZORCA DE CACAO.

Composición química de la mazorca de cacao	
Componente	Porcentaje (%)
Cenizas	9,1
Celulosa	35
Hemicelulosa	11
Lignina	14,6
Pectina	6,1
Proteínas	5,2
Calcio	0,32
Potasio	3,18
Fósforo	0,15

Fuente: [10].

4.5. Exudado de mucilago

El mucilago es una sustancia viscosa e hialina que rodea los granos de cacao, está constituida por polisacáridos celulósicos [32], en otras palabras, es una fuente de azúcares, la cual en el procesamiento del cacao una cantidad es necesaria como sustrato para la producción de alcohol y ácido acético en la etapa de fermentación, la otra parte se termina liberando en forma de exudado, un líquido translúcido que se filtra producto de la descomposición del mucilago, se compone primeramente de carbohidratos simples, es decir, sacarosa, glucosa y fructosa, además contiene pectinas, proteínas y oligoelementos, se genera por la acción de microorganismos como levaduras

y bacterias acidófilas presentes en la fruta y espacio donde se procesa, su pH es alrededor de 3.6 y 3.8 [33],[12].

4.6. Cascarilla del grano de cacao

La cascarilla de cacao es el material que se encuentra rodeando el grano del cacao, este es retirado en la etapa de pretratamiento térmico o tostado durante el procesamiento de la fruta, se caracteriza por ser un complejo celulósico de lignina, con alto contenido de fibra dietética y otros compuestos, es crujiente, seco y de color marrón [33],[34].

4.7. Usos y aplicaciones de los residuos del cultivo de cacao

La CVC es una parte del fruto que en el procesamiento del cacao es descartada por los agricultores, su uso ha sido direccionado a otros objetivos como, la sustitución de fertilizantes y materia orgánica del suelo, gracias a su contenido de calcio, fósforo y potasio es posible que este residuo actúe como una fuente de nutrientes minerales para el suelo. También en la fabricación de jabón generan potasa con dicho material sobrante y se utiliza en el proceso de saponificación con aceite para producir jabones. Así mismo, y teniendo en cuenta otros usos de bajo valor, la mazorca del cacao es empleada como alimento para animales y producción de carbón activado [35]. Igualmente, las aplicaciones de alto valor en las que se involucra la CVC es en el aprovechamiento como materia prima para la síntesis de catalizadores básicos verdes en la generación de biodiesel de forma sostenible, el uso en la industria papelería como fuente de fibra para producir papel, y dos utilidades muy importantes, la obtención de energías renovables, como biogás y metano mediante la digestión anaerobia y en la extracción de compuestos bioactivos como la pectina [36].

El EMC de igual manera es un desecho que ha sido evaluado para aplicarse en distintos procesos que permitan su aprovechamiento, como lo es, la elaboración de obtención de vinagre de vino utilizando precisamente ese residuo saliente de la fermentación del cacao [13]. Así mismo, se ha estudiado en la biosíntesis de celulosa como medio de cultivo atendiendo a la alta cantidad de azúcares simples disponibles que contiene [12]. La pulpa o mucilago como tal también suele ser empleada, por ejemplo, en la elaboración de vino de frutas [37]. Se han llevado a cabo

investigaciones que consisten en usarlo como base para un antimicrobiano que permita el control de plagas y enfermedades en cultivos de alto interés [38]. Además se ha aprovechado como clarificante en la industria panelera y como alimento para animales de abasto a través de la harina de mucilago [39].

Para la asociación de cacaoteros ACEFUVER realizaron un estudio de alternativas con el fin de darle uso a los subproductos del cacao generados, este consistió en, la utilización de la cascarilla del grano de cacao para un aditivo en la elaboración de jabones y la producción de vino de licor de cacao a partir del licor de cacao residual [40], es lo que hasta el momento se ha registrado en la bibliografía sobre la búsqueda de aplicaciones de los residuos de esta fruta dentro del gremio cacaocultor de la asociación.

4.8. Pectina

La pectina es un heteropolisacárido aniónico compuesto en gran parte por unidades de ácido D-galacturónico unido covalentemente α -1,4 [41], suele encontrarse en las paredes celulares primarias de las plantas, es comúnmente utilizado como un ingrediente de tipo alimentario que actúa como gelificante y estabilizador en mermeladas y jaleas [42]. La pectina es extraída mayormente de cítricos, pero también se han llevado a cabo distintas investigaciones sobre los principales residuos que funcionan como fuente de pectinas, entre los más explorados se encuentran los de alcachofa, cascara de banano, tallo de brócoli y CVC [43]. Este polisacárido se puede extraer a partir de distintos métodos como lo son, la extracción con agua caliente, usando catalizadores inorgánicos (ácido nítrico, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico), ácidos orgánicos (ácido cítrico, ácido ascórbico y ácido acético), método alcalino, utilizando enzimas, por ultrasonido, por microondas, y por tratamiento hidrotérmico [14].

4.9. Métodos de extracción de pectina

Según Jiefen et al, 2021 [44] algunos métodos de extracción de pectina funcionan de la siguiente manera:

4.9.1 Extracción con agua caliente

Uno de los métodos más comunes para la extracción de pectina es la utilización solamente de agua caliente, resulta ser un proceso amigable con el medio ambiente, pero no tiene rendimientos altos, ya que no libera totalmente la pectina de la pared celular. También se puede realizar el procedimiento usando agua subcrítica, es decir, agua que se mantiene en estado líquido, pero a temperaturas mayores a la del punto de ebullición, de esta manera, el tratamiento tiene la ventaja que da resultados rápidos y de calidad, pero se corre el riesgo de degradar el polisacárido por altos niveles de temperatura.

4.9.2. Extracción por ácidos

La utilización de ácidos inorgánicos y orgánicos también es un método de extracción de pectinas, en este procedimiento se hidrolizan las redes reticulares de la pared celular permitiendo que la pectina se disuelva y se pueda liberar. Se realiza exponiendo la solución a un pH de 1 – 3, y a temperaturas alrededor de 80 °C o 100 °C para que el calentamiento contribuya a que el ácido se expanda por la pared celular logrando que esta se afecte y obtener pectina. Generalmente, los ácidos minerales presentan mayor capacidad de hidrolisis, pero los orgánicos son menos destructivos.

4.9.3. Extracción alcalina

En la extracción alcalina los iones hidroxilo provocan una hinchazón en la pared celular dando lugar a que se descompongan las estructuras de celulosa y hemicelulosa, permitiendo la liberación de la pectina.

4.9.4. Extracción enzimática

El método que utiliza enzimas para la extracción de la pectina consiste en que estos catalizadores destruyan la pared celular para liberar el polisacárido, se hace a través de la hidrolisis de la celulosa y hemicelulosa. Las enzimas que se usan generalmente para llevar a cabo esta extracción son las celulasas, protopectinada, hemicelulosa, etc.

4.9.5. Otros métodos de extracción

La extracción asistida por ultrasonido es uno de los métodos utilizados para obtener pectina de subproductos de frutas, este proceso se hace aplicando energía acústica por medio de la cavitación del solvente. También la extracción asistida por microondas, que es básicamente un calentamiento a través de una radiación no ionizante que permite la conducción iónica y la rotación del dipolo para dar paso al rompimiento de las redes de celulosa, hemicelulosa y pectina. En la **TABLA II** se muestran los rendimientos de distintos métodos de extracción a diferentes condiciones de pH, temperatura y tiempo.

TABLA II
RENDIMIENTOS DE LOS DISTINTOS MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE PECTINAS A PARTIR DE LA CVC, SEGÚN SUS CONDICIONES (PH, TEMPERATURA Y TIEMPO).

Métodos	pH	T (°C)	t (min)	Rendimiento (%)	Referencia
Extracción por ácido orgánico (Ascóbico)	2,5	95	45	4,2 ± 0,12	[45]
Extracción por agua caliente	--	95	90	3,98 ± 0,52	[46]
Extracción por ácido orgánico (Cítrico)	2,5	95	180	7,6 ± 0,11	[46]
Extracción por ácido inorgánico (Clorhídrico)	2,5	96	181	6,01 ± 0,36	[46]
Extracción por ácido organico (Acético)	2	90	3,57	3,57	[47]
Extracción enzimatica (Celluclast)	4,6	50	--	10,2	[48]
Extracción asistida por microondas, usando ácido cítrico	--	Max	30	42,3	[49]

4.10. Parámetros de medición de la calidad de la pectina

Teniendo en cuenta lo descrito por Vanessa, 2015 [50] y Kally, 2017 [51] los parámetros que indican la calidad de la pectina son:

4.10.1 Contenido de ácido galacturónico

Considerando que la pectina es un polímero de ácido galacturónico, esta prueba es la responsable de precisar la pureza y confirmar que el producto que se obtiene es pectina. Si al evaluar la pectina el contenido de ácido galacturónico es menor a 70 % corresponde a que hay presencia de ácido urónico, se considera de alta pureza si el porcentaje de ácido galacturónico está por encima de 74%.

4.10.2. Porcentaje de metoxilos

En una cadena de pectina los grupos carboxilos están parcialmente esterificados por radicales metilos, la metilación está relacionada con la formación de geles. Una pectina completamente metoxilada alcanzaría 16,32% de grupos metoxilos.

4.10.3. Grado de esterificación

Indica el porcentaje grupos carboxil que se esterifican con metanol, se evalúa a través del contenido de metoxilo.

4.11 Biogás

El biogás es una mezcla compuesta entre 50 % y 70 % de metano, que contiene dióxido de carbono, sulfuro de hidrogeno, vapor de agua y otras impurezas. Su obtención se lleva a cabo por digestión anaerobia, que consiste en la degradación de la materia orgánica por parte de bacterias y arqueobacterias. El biogás puede ser obtenido de diversos residuos como excrementos, sobras agrícolas, aguas residuales, etc. Igualmente, entre los residuos muy estudiados para la producción de este biocombustible está el material lignocelulósico (paja, tallos de cultivo, madera, papel y residuos forestales). El biogás es utilizado mayormente en la cocina, generación de calor y electricidad [52],[53].

4.12. Digestión anaerobia

La digestión anaerobia es un proceso bioquímico que se desarrolla en ausencia de oxígeno y consiste en la degradación de material orgánico por parte de microorganismos, estos actúan con el propósito de obtener energía para llevar a cabo sus tareas metabólicas y de reproducción, generando como efecto secundario del proceso productos como biogás y digestato [54]. La digestión anaerobia se puede realizar bajo tres opciones según el porcentaje de sólidos totales, la digestión húmeda, que tiene bajo contenido de sólidos, menor al 20%, la digestión semiseca, que se efectúa con un 20% de sólidos totales y la digestión seca, que se hace abarcando mayor cantidad de sólidos, superior al 20% [55].

4.12.1. Etapas de la digestión anaerobia

El proceso de DA sucede a través de cuatro etapas llamadas hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis, cada una, desempeña un papel importante en la degradación y transformación de los sustratos en productos finales (**Fig. 2**), esto ocurre gracias a la acción de distintos microorganismos [56].

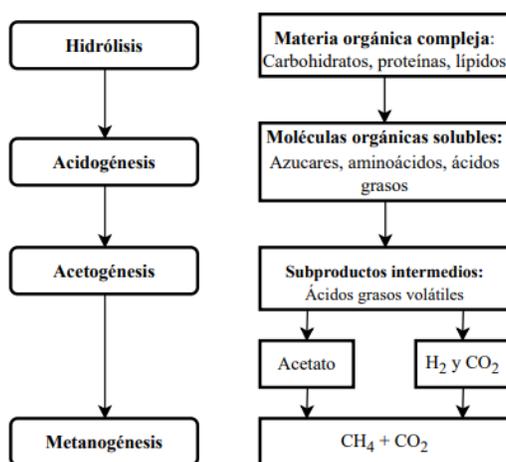


Fig. 2 Etapas de la digestión anaerobia.

Fuente: Adaptado de [57]

4.12.1.1 Hidrólisis

La primera etapa de este proceso es la hidrolisis, consiste en romper las moléculas orgánicas grandes para que puedan ser absorbidas con facilidad por los microorganismos, es decir, que los lípidos, polisacáridos, grasas, ácidos grasos y demás se descompongan en compuestos químicos solubles para hacer más factible su degradación. Este procedimiento es realizado por enzimas extracelulares [58].

4.12.1.2 Acidogénesis

La fase de la acidogénesis es la etapa fermentativa, en esta actúan los microorganismos anaerobios facultativos o anaerobios, los productos obtenidos en la hidrolisis son convertidos en ácidos orgánicos como ácido butírico, propiónico, acético. También en el proceso se genera, alcoholes, dióxido de carbono e hidrogeno [59].

4.12.1.3 Acetogénesis

En esta fase los productos que no pueden ser convertidos en metano directamente por las bacterias metanogénicas, se transforman en ácido grasos volátiles y alcoholes, para ser oxidados en sustratos metanogénicos, como acetato, hidrogeno y dióxido de carbono, los ácidos grasos de cadenas de carbono largas son los generadores del acetado e hidrogeno [58].

4.12.1.4 Metanogénesis

Finalmente, la metanogénesis es la etapa donde los microorganismos metanogénicos producen metano utilizando como sustrato los productos de las fases anteriores (el acetato, el dióxido de carbono y el hidrogeno), la transformación del acetato para producir metano se da a través de la descarboxilación de la molécula por parte de microorganismo metanogénicos acetoclásticos, y da como productos CO₂ y metano. También se genera metano a partir de la reducción del dióxido de carbono con hidrogeno por microorganismos metanogénicos hidrogenotróficos [60].

4.13. Biodigestor

Un biodigestor se caracteriza por ser un recipiente cerrado de forma hermética, dentro ocurre un proceso de fermentación de materia orgánica por parte de microorganismos anaerobios, es decir, es la cavidad con las condiciones adecuadas para la transformación de la biomasa a biogás y biofertilizante [61]. Para el adecuado funcionamiento de los biodigestores normalmente se tiene en cuenta una serie de parámetros como, la temperatura y pH, que son factores importantes para el desarrollo adecuado de los microorganismos involucrados, la carga orgánica, que es la cantidad de materia orgánica que se ingresa al recipiente y el tiempo de retención hidráulica, tiempo en que la biomasa permanece en el reactor [62].

4.14. Prueba de potencial bioquímico de metano

La prueba de potencial bioquímico de metano (PBM) es utilizada para saber si un residuo puede ser adecuadamente degradado y producir metano, es decir, para determinar la biodegradabilidad anaerobia y la máxima producción de CH₄, la información que se obtiene a partir del ensayo es la cantidad máxima de metano que se puede recuperar de un sustrato por masa de materia orgánica del sustrato como sólidos volátiles [63]. Es un parámetro importante al momento de establecer si la biomasa es apropiada para la digestión anaerobia, permite conocer información importante sobre las condiciones operativas de una digestión lo cual es muy útil al momento de llevar a cabo un diseño y la dirección del proceso [64].

4.15. Parámetros importantes en la digestión anaerobia

4.15.1. Carga orgánica

La carga orgánica diaria, también conocida como velocidad de carga orgánica (OLR) es la cantidad de biomasa que se agrega diariamente en el reactor por unidad de volumen. Normalmente se determina como gramos de sólidos volátiles por litro por día (g SV / L d) [54].

4.15.2. pH

El pH es un parámetro importante en la generación de biogás, se involucra en el buen desarrollo de la producción y en la calidad del gas, para que el proceso de digestión anaerobia realizado por distintos grupos de bacterias transcurra adecuadamente los valores de pH no deben bajar de 6.0, ni subir de 8.0, es decir, el pH debe mantenerse alrededor de la neutralidad. Si el pH baja a valores menores a 6 el biogás originado será bajo en metano [65].

4.15.3. Temperatura

La temperatura influye en la velocidad de la digestión anaerobia. Los microorganismos presentes pueden comprender tres diferentes rangos de temperatura, psicrófilos, menor de 25°C, mesófilos, entre 25°C y 45°C y termófilos, entre 45 °C y 65 °C. Dentro de cada rango hay un intervalo para el cual la velocidad máxima específica de crecimiento se hace mayor y esa se establece como la temperatura de trabajo óptima en cada rango [65].

4.15.4. Tiempo de retención hidráulico

El tiempo de retención hidráulico es la duración en la que el sustrato se queda en el reactor siendo procesado por los microorganismos que llevan a cabo el proceso de digestión anaerobia. Este factor está ligado a otros criterios como lo es la degradabilidad del sustrato, la temperatura del sistema y del desarrollo microbiano [66].

V. METODOLOGÍA

5.1. Recolección de la materia prima

Los residuos de cacao utilizados en los procedimientos experimentales fueron suministrados por la asociación de cacaoteros ACEFUVER en el municipio de Chigorodó. Posteriormente, fueron transportados al laboratorio de la Universidad de Antioquia – sede Apartadó

5.2. Extracción de pectinas

Se realiza la extracción de pectinas con el objetivo de identificar la mejor opción utilizando los residuos de CVC generados por la asociación ACEFUVER. Todo el proceso de extracción se realizó siguiendo las pautas descritas por Bernaert et al. En su estudio de 2020 [67].

5.2.1. Acondicionamiento de la materia prima

El acondicionamiento comenzó con la remoción de la piel de la mazorca, seguido de un lavado del material. Posteriormente, se redujo el área superficial cortando la CVC en trozos pequeños. Luego, se llevó este material al horno a 60 °C durante 48 horas. Finalmente, se molió utilizando molino tradicional y se filtró con un colador (**Fig. 3**). A lo largo de este proceso también se incluyeron muestras considerando el peso del material en crisoles para así estimar la humedad que se pierde.



Fig. 3 Proceso para el acondicionamiento de la CVC en la extracción de pectinas.

5.2.2. Hidrólisis ácida

El preparado para llevar a cabo la hidrólisis ácida se realizó en una proporción de 25 ml: 1g (Agua destilada: gramos de CVC molido), a esta solución se adicionó ácido cítrico en polvo en cantidades adecuadas para alcanzar los valores de pH establecidos en los tratamientos (1.5 y 3). Por último, se procedió a la hidrólisis ácida a las temperaturas definidas (95 y 80 °C) durante los tiempos determinados (60 minutos y 90 minutos).

5.2.3. Recuperación de la pectina.

El contenido de la hidrólisis se dejó reposar hasta alcanzar temperatura ambiente. Luego, se separó la parte sólida de la líquida utilizando una tela tul. A la parte líquida se le adiciona etanol al 95% en una proporción 1:1 y se dejó reposar durante al menos 20 minutos para permitir la formación de un coágulo, dado que la pectina es insoluble en alcohol. A continuación, se lleva a cabo una centrifugación a 6000 rpm durante 25 minutos (**Fig. 4**).

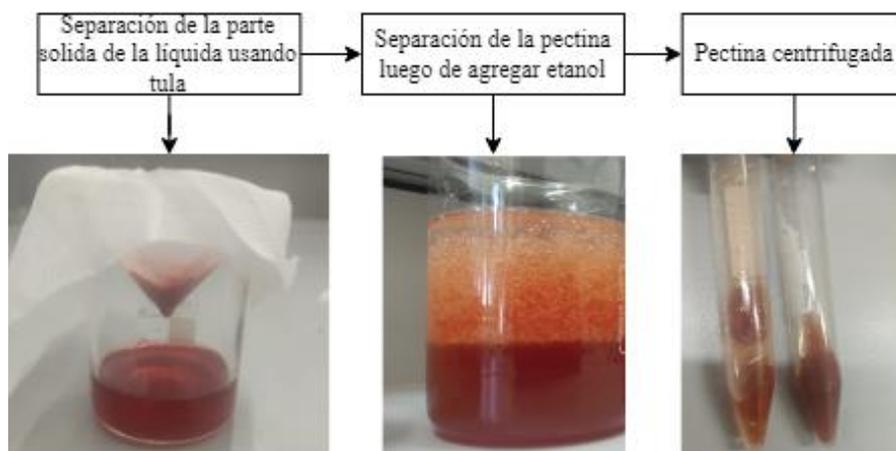


Fig. 4 Proceso de recuperación de la pectina.

5.2.4. Secado de la pectina

Las pectinas obtenidas se pusieron en cajas Petri y se llevaron al horno para secar a 37 °C durante 48 horas.

5.3. Caracterización de la pectina

5.3.1. Rendimiento

El rendimiento es la relación entre el peso de la pectina seca y el peso original de las cáscaras de vaina de cacao.

$$\% \text{ de Rend} = \frac{g \text{ de pectina obtenida}}{g \text{ de cáscara de vaina de cacao}} * 100\% \quad \text{Ec (1)}$$

5.3.2. Medición de ácido galacturónico anhidrido (AGA)

La determinación de ácido galacturónico se hizo siguiendo el método de Owens descrito por Kally, 2017 [51]. En este caso para llegar al valor de ácido galacturónico se determinan primero otros parámetros como se muestra en la **TABLA III**.

TABLA III
ETAPAS PARA LA DETERMINACIÓN DE ÁCIDO GALACTURÓNICO EN PECTINAS.

Parámetros a determinar	Etapas	Descripción	Ecuación
Peso equivalente	1	Pesar 0.5 g de pectina, humedecer con 5 mL de etanol absoluto y se adicionan 100 mL de agua destilada.	$PE = \frac{mg \text{ de pectina}}{meq \text{ NaOH}} \quad \text{Ec (2)}$
	2	Agregar 6 gotas del indicador rojo fenol.	
	3	Agitar y titular con NaOH 0.1 N, hasta que se logre el viraje de color amarillo a rojo.	
Acidez libre	4	A 0,5 g de la pectina, se le agrega 25 ml de agua destilada.	$AL = \frac{meq \text{ NaOH}}{mg \text{ de la muestra}} * 10 \quad \text{Ec (3)}$
	5	Agregar 5 gotas de fenoltaleína al 1% como indicador.	
	6	Mezclar la solución, agitando unos 30 minutos.	
	7	Titular con NaOH a 0.1 N, hasta que aparezca el color rosa.	
Porcentaje de metoxilo	8	A la solución que resulte de la medición del peso equivalente agregar 12,5 ml de NaOH 0,25 N.	$\% \text{ Metoxilo} = \frac{meq * 31 * 100}{mg \text{ componente ácido}} \quad \text{Ec (4)}$
	9	Agitar por 10 minutos y dejar en reposo por 30 minutos.	
	10	Adicionar 12,5 ml de HCL 0,25 N.	
	11	Titular con NaOH 0.1 N hasta obtener un pH de 7.5.	
Contenido de ácido anhidro galacturónico	12	Aplicar ecuación	$\% \text{AGA} = \frac{176 * 100 * (meq A + meq B)}{1000} \quad \text{Ec (5)}$

meqA : Miliequivalentes usados en la determinación de la acidez libre
meqB: Miliequivalentes usados en la determinación del %Metoxilo

5.4. Diseño experimental.

Se llevó a cabo un diseño factorial completo 2k con 3 factores (ver **TABLA IV**): temperatura, pH y tiempo de hidrólisis. La evaluación se realizó para observar el efecto de estas variables en los parámetros de rendimiento y contenido de ácido galacturónico, con el objetivo de encontrar las mejores condiciones de extracción. Los valores utilizados para pH fueron 1,5 y 3, para temperatura 95 °C y 80 °C, y para tiempo 60 y 90 minutos. El software estadístico utilizado para el procesamiento de los datos fue Statgraphics.

TABLA IV
DISEÑO FACTORIAL COMPLETO 2K, CON 3 FACTORES, TEMPERATURA (°C), PH Y TIEMPO (Min).

Tratamiento	Temperatura (°C)	pH	Tiempo (Min)
1	95	1.5	60
2	95	1.5	90
3	95	3	60
4	95	3	90
5	80	1.5	60
6	80	1.5	90
7	80	3	60
8	80	3	90

5.5. Producción de biogás

En la producción de biogás se involucraron dos residuos procedentes del procesamiento del cacao, la CVC y el EMC, inicialmente se realizó su caracterización. También se llevó a cabo evaluación del potencial bioquímico de metano para ambos residuos, en este caso, se incluyó una codigestión que permitiera conocer el comportamiento de la cáscara y el exudado en conjunto. Por otra parte, en procesos individuales para cada residuo, se efectuó el seguimiento semicontinuo de la producción de biogás (ESPB), incorporando así mismo el monitoreo de distintos parámetros importantes en el desarrollo adecuado de la DA.

5.5.1 Caracterización de la biomasa

La caracterización de la biomasa se realizó en términos de los sólidos volátiles y sólidos totales, estas evaluaciones se llevaron a cabo siguiendo los métodos estándares (TABLA V). Las pruebas se realizaron por duplicado.

TABLA V
ETAPAS PARA LA MEDICIÓN DE SÓLIDOS TOTALES Y SÓLIDOS VOLÁTILES

Etapa	Medición de sólidos totales	Ecuaciones
1	Etiquetar y se pesar los crisoles a usar.	
2	Tomar muestras de aproximadamente 20 gramos del material, teniendo en cuenta el registro del peso exacto.	$\%St : \frac{(W_f - W_c)}{W_i} * 100 \quad \text{Ec (6)}$
3	Llevar las muestras al horno, secar a 105 °C por 24 horas.	
4	Colocar las muestras en el desecador, dejarlas enfriar durante 15 minutos y registrar el peso.	
5	Poner nuevamente las muestras en el horno a 105 °C por 30 minutos y repetir la etapa 4.	$\%VS : \frac{(W_f - W_{fn})}{W_i} * 100 \quad \text{Ec (7)}$
6	Los pasos 4 y 5 se ejecutan hasta obtener un peso constante.	
7	Calcular porcentaje de sólidos totales empleando la ecuación (1).	$\%St$: Porcentaje de sólidos totales $\%VS$: Porcentaje de sólidos volátiles W_c : Peso del crisol W_i : Peso inicial del material W_f : Peso final, después del horno a 105 °C W_{fn} : Peso final, después de la mufla a 550 °C
Etapa	Medición de sólidos volátiles	
6	Poner las muestras resultantes de la etapa 6 en la mufla a 550 °C por 2 horas.	
7	Retirar las muestras de la mufla y llevarlas al desecador por un tiempo de 30 minutos.	
8	Registrar peso.	
9	Calcular porcentaje de sólidos volátiles empleando la ecuación (2).	

5.5.2. Evaluación de potencial bioquímico de metano (PBM)

Antes de iniciar el proceso de evaluación de PBM se hizo medición de sólidos totales y volátiles exactamente para los residuos e inóculo que se usó en el experimento. En este caso el inóculo fue lodo de la planta de tratamiento de San Fernando ubicada en la ciudad de Medellín, Colombia.

Para la evaluación del PBM de la CVC, del EMC y la codigestión de ambos se utilizó el método volumétrico automatizado usando el equipo AMPTS II – Light (**Fig. 5**), perteneciente al grupo de bioprocesos de la Universidad de Antioquia. Durante el procedimiento se emplearon reactores con un volumen de trabajo de 2 litros y un espacio de cabeza de 300 mililitros. Se llevaron a cabo evaluaciones por lotes en duplicado. Para los sistemas con el residuo de CVC y la codigestión la relación de inóculo/sustrato en términos de SV fue de 2, para los que contenían EMC fue de 1,8 y las cantidades se establecieron según el contenido de sólidos volátiles, las pruebas se ejecutaron por un tiempo de 20 días a una temperatura mesófila de 35 °C. El biogás que se generó se pasó por un recipiente con NaOH al 1M para que se transfiriera solamente metano a través del dispositivo de medición en línea de flujo de gas.



Fig. 5 Sistema AMPTS II – Light en evaluación de potencial bioquímico de metano para la CVC, el EMC y una codigestión de ambos.

Para la prueba de PBM se realizó medición de ácidos grasos volátiles (AGV) y otros componentes presentes en el efluente, estos se cuantificaron por HPLC usando un equipo Agilent 1200 con columna ICSep COREGEL-87H3 correspondiente al grupo de bioprocesos de la universidad de Antioquia, el proceso se llevó a cabo con un caudal de 0,6 mL min⁻¹, una fase móvil de ácido sulfúrico 0,01 N, una temperatura de columna de 80 °C y un detector infrarrojo con una temperatura de 55 °C.

5.5.3. Evaluación de la producción semicontinua de biogás (EPSB)

La evaluación semicontinua de la producción de biogás (EPSB) consistió en operar dos biodigestores alimentándolos cada día con los residuos, uno se alimentaba con CVC y el otro con EMC. Estos operaron por un tiempo aproximado de 2 meses y 15 días. Durante el tiempo de su desarrollo se realizaron seguimientos del biogás producido y de las condiciones del efluente, en este se evaluó SV Y ST, AGV y alcalinidad.

5.5.3.1. Inóculo y procesamiento de la materia prima.

El proceso de inoculación se llevó a cabo utilizando estiércol vacuno obtenido de una finca ubicada en la zona de Urabá. El 30 % del volumen de trabajo del biodigestor correspondió al inóculo y el 70 % a agua. Para facilitar la adición del excremento de vaca en el recipiente hermético, este primero se mezcló con el agua y luego se agregó.

Los residuos utilizados en estos procesos fueron la CVC y el EMC, para su conservación, como se observa en la (Fig 6 - a) la mazorca se picó en partículas de un tamaño menor a 5 milímetros, se guardó en bolsas herméticas evitando oxidación por contacto con el aire y se almacenó a 3 °C hasta el momento de su uso. El líquido correspondiente al exudado se guardó en envases de plástico e igualmente se refrigeró a 3 °C (Fig 6 - b).



Fig. 6 Residuos utilizados en la DA. a). Cáscara de vaina de cacao (CVC) y b) Exudado de mucilago de cacao (EMC).

5.5.3.2. Montaje experimental

Para evaluar la formación de biogás a partir de dos residuos procedente de los cultivos de cacao (CVC y EMC) se fabricaron biodigestores con volumen de 6 litros y volumen de trabajo de 5 litros, estos fueron construidos con tubos de PVC con medidas específicas (**Fig 7 - a**), contenían una entrada para alimentar, y dos salidas, una del biogás y otra del efluente, en la tubería de ingreso de residuos y en la de salida de efluente se colocaron llaves de paso que permitieran el control y hermeticidad. En la salida de biogás se puso un corcho de goma en el que se introdujo una aguja hipodérmica de 18G que estaba enlazada a un conector de jeringa de 3 vías que se pegó a una manguera unida igualmente a otro conector pegado a una bolsa con capacidad de almacenamiento cercano a los 7500 mL de biogás, las que se usan comúnmente para almacenar gasolina, en este caso la bolsa acumularía el biogás, todo esto es posible observarlo en la (**Fig 7 - b**). Todas las posibles entradas de aire fueron selladas con sellador elástico para conseguir un estado hermético.

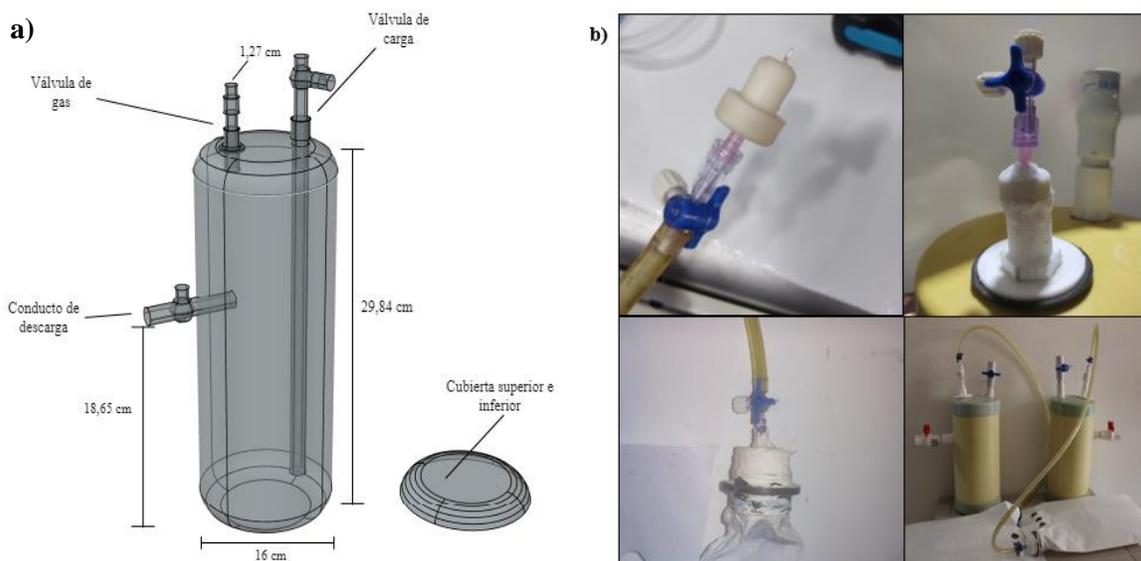


Fig. 7 Montaje experimental para el seguimiento de la ESPB

5.5.3.3. Carga orgánica diaria

La cantidad de residuos que se le agregó diariamente a los biodigestores fue establecida partiendo de 1 gramo de SV por litro del reactor por día (1gSV/Ld), sin embargo, este fue un valor que fue

variando según las necesidades del sistema. Al momento de agregar la CVC esta se licuaba buscando disminuir su tamaño. El tiempo de retención hidráulica (TRM) de 20 días para el biodigestor que contenía EMC y para el otro de tanto se definió partiendo de que TRM es el volumen de trajo de reactor dividido el flujo ($TRM = V / F$).

5.6. Métodos analíticos

5.6.1 Medición de formación de biogás

5.6.1.1 Prueba de inicio de producción de biogás

La prueba de inicio de producción de biogás se hizo a través de la quema de este, es decir, se utilizó un mechero, se expulsó el gas hacia el fuego y cuando apareció una llama azul estable, fue indicativo de que había contenido de biogás (metano, dióxido de carbono y otros gases).

5.6.1.2 Contabilización del biogás producido

Teniendo en cuenta que el biogás producido se almacenaba en bolsas herméticas, la medición de la formación de éste se llevaba a cabo utilizando una jeringa de 20 mL para extraer el gas, de tal manera que, el proceso consistía en poner la jeringa al conector de jeringa, abrir la llave de paso y empezar a extraer el biogás como se observa en la **Fig. 8**, abriendo y cerrando la llave las veces que fueran necesarias para vaciar completamente la bolsa.



Fig. 8 Método de contabilización del biogás producido y almacenado en bolsa hermética, usando jeringa de 20 mL conectada a la llave de paso.

5.6.2. Medición de SV Y ST en el efluente de los sistemas diseñados para la ESPB.

La medición de SV Y ST al efluente se realizó semanalmente, se sacaba muestras de 20 mL del efluente de cada biodigestor, exactamente 40 mL ya que el proceso se hacía con replica, esto se hizo siguiendo el proceso descrito anteriormente en la **TABLA V**.

5.6.3. Medición de AGV y alcalinidad en el efluente.

La medición de ácidos grasos volátiles (AGV) se realizó de acuerdo el método kapp [68]. Se siguieron y utilizaron las etapas y ecuaciones descritas en la **TABLA VI**.

TABLA VI
ETAPAS PARA LA MEDICIÓN DE ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES (AGV)

Etapa	Medición de ácidos gasos volátiles	Ecuaciones
1	Centrifugar 50 mL de la muestra a 5000 rpm por 10 minutos	$AGV = \frac{131340 \times N \times (V_2 + V_3)}{V_m} - 3.08 \times ALK - 10.9 \quad \text{Ec (8)}$
2	Echar 40 mL de sobrenadante en un beaker con agitador.	
3	Titular con H_2SO_4 al 0.1 N del pH inicial a pH 5 y anotar el volumen de titulación como V1	$Alcalinidad = \frac{(V_1 + V_2) \times N \times 1000}{V_m} \quad \text{Ec (9)}$
4	Después de alcanzar el pH 5 se sigue agregando ácido a la muestra lentamente hasta alcanzar el pH 4.3 y este volumen se anota como V2.	<p>AGV: mg de ácidos volátiles/ L ácido.</p> <p>N: Concentración del H_2SO_4 en unidades de normalidad.</p> <p>V_1: Volumen de ácido utilizado para ir de pH inicial hasta pH 5.0 en mL</p> <p>V_2: Volumen de ácido utilizado para ir de pH 5 hasta pH 4.3 en mL.</p> <p>V_3: Volumen de ácido utilizado para ir de pH 4.3 hasta pH 4.0 en mL.</p> <p>V_m: Volumen de la muestra en mL</p> <p>ALK: Alcalinidad en mmol/L o mg/L $CaCO_3$ multiplicado por 50.042</p>
5	Cuando se alcanza el pH de 4.3 se sigue agregando ácido hasta alcanzar el pH 4.0, y el volumen se anota como V3	

5.7. Composición del biogás producido

La medición de la composición del biogás producido en cada uno de los sistemas se ejecutó una vez en todo el desarrollo del proceso, aproximadamente un mes después del inicio de la producción. Las bolsas con el biogás contenido en el interior se transportaron hasta las instalaciones del Grupo

Bioprocesos de la Universidad de Antioquia, en la ciudad de Medellín, ahí utilizando un analizador portátil de biogás se determinó la composición del biogás producido.

5.8. Diseño del biodigestor

El diseño del biodigestor se efectuó partiendo desde la cantidad de biogás que se deseaba producir, inicialmente se planteó que sería una cantidad que permita tener un suministro temporal a los cacaoteros del corregimiento de Barranquillita – Chigorodó, ya que en este lugar es difícil el acceso de las pipetas de gas utilizadas en la cocina. De esta manera y sabiendo que el consumo promedio de gas natural por una familia es de aproximadamente 25 m³ al mes y conociendo el rendimiento de los sustratos utilizados se obtiene el volumen del biodigestor. Y se diseña un biodigestor cilíndrico con una forma escalada de los reactores utilizados durante el experimento y también se presenta otro que puede ser una adaptación más económica, que es el biodigestor tubular de polietileno.

VI. RESULTADOS

6.1. Obtención de pectinas

La extracción de pectinas se realizó inicialmente partiendo del secado de la CVC. Por lo tanto, los resultados obtenidos en cuanto al rendimiento, medido por peso, no tienen en cuenta la humedad perdida del material, la cual en este caso fue aproximadamente 83%.

En la **TABLA VII** se presenta la caracterización de las pectinas extraídas bajo diferentes parámetros. Se observó que los tratamientos 1, 2, 5 y 6 presentaron rendimientos más altos, es decir, cuando el pH era de 1.5. En cuanto al peso equivalente, se registraron valores comprendidos entre 166 mg/mEq y 357 mg/mEq, siendo más bajos aquellos que tenían un pH más bajo. Se observó una tendencia similar en cuanto a la acidez libre, con los tratamientos 1, 2, 5 y 6 presentando valores más altos alrededor del 0.4%, mientras que el resto de los tratamientos se acercaron al 0.2%. En relación al porcentaje de metoxilo, todos los experimentos registraron valores entre el 1% y el 2%, y en cuanto al contenido de ácido galacturónico, se encontró que oscilaba entre el 29% y el 45% para todos los procesos.

TABLA VII
 CARACTERIZACIÓN DE LAS PECTINAS RENDIMIENTO, PESOS EQUIVALENTE, ACIDEZ LIBRE, PORCENTAJE DE METOXILO Y CONTENIDO DE AGA EN LAS PECTINAS A LOS DIFERENTES TRATAMIENTOS.

Tratamiento	Rendimiento	Peso equivalente (mg/meq)	Acidez libre (%)	Metoxilo (%)	AGA(%)
1	12,791	185,185	0,484	1,364	32,5248
2	15,500	178,571	0,492	1,178	29,392
3	3,270	384,615	0,260	2,17	42,768
4	3,434	333,333	0,240	1,984	39,1424
5	6,908	250,000	0,440	1,612	36,1152
6	10,487	166,667	0,468	1,488	34,4256
7	2,951	357,143	0,200	2,294	43,8944
8	3,115	312,500	0,220	2,356	45,3376

Es posible observar que en gran parte los distintos experimentos dieron resultados muy ligados a los parámetros establecidos, sobre todo el pH, pero esto se determina a través del análisis estadístico.

6.2. Efectos de los factores establecidos sobre el rendimiento

Según la **TABLA VIII** ANOVA, al examinar el valor-P, se observa que tanto el pH como la temperatura son factores que ejercen un efecto significativo en el rendimiento de extracción de las pectinas, siendo el pH el que tiene un mayor impacto.

TABLA VIII.
ANALISIS DE VARIANZA PARA LA VARIABLE RENDIMIENTO.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	135,433	1	135,433	1431,45	0,0168
B:Temperatura	16,6291	1	16,6291	175,76	0,0479
C:Tiempo	5,47143	1	5,47143	57,83	0,0832
AB	13,1533	1	13,1533	139,02	0,0539
AC	4,4402	1	4,4402	46,93	0,0923
BC	0,0946125	1	0,0946125	1	0,5
Error total	0,0946125	1	0,0946125		
Total (corr.)	175,316	7			

El tiempo y la interacción entre los distintos factores no representan ninguna consecuencia significativa sobre la variable de respuesta rendimiento.

La grafica de Pareto **Fig. 9** también muestra que el pH y la temperatura son los factores que superan el punto crítico. Indicando que, si se usa un pH alto, el rendimiento disminuirá, y con la temperatura ocurre lo contrario, si esta incrementa, el efecto que tiene sobre el rendimiento es mayor.

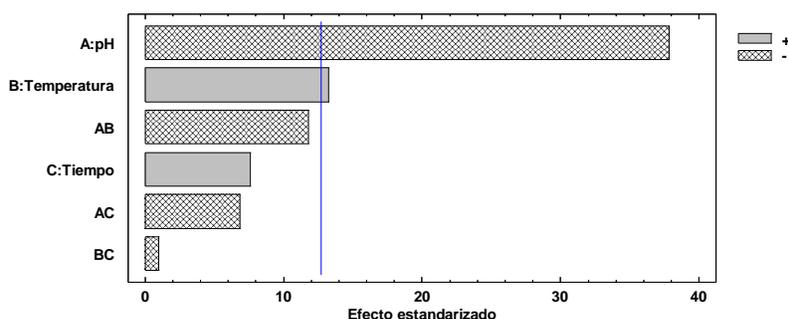


Fig. 9 Diagrama de Pareto, efectos sobre el rendimiento.

El tiempo no tuvo una influencia importante en la variable del rendimiento, aunque es posible determinar que su aumento resulta en un incremento en el rendimiento. Por otro lado, las

interacciones entre los diferentes factores tampoco mostraron consecuencias significativas, pero todas indican que un aumento en ellas provoca una disminución en el rendimiento.

6.3. Efectos de los factores establecidos sobre el contenido AGA

La **TABLA IX** muestra el análisis de varianza (ANOVA) para AGA, en este caso, ninguno de los factores señaló un efecto significativo en la variable respuesta, tampoco ocurrió en la interacción de estos.

TABLA IX
ANÁLISIS DE VARIANZA PARA LA VARIABLE AGA.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	187,064	1	187,064	113,85	0,0595
B:Temperatura	31,7828	1	31,7828	19,34	0,1423
C:Tiempo	6,1334	1	6,1334	3,73	0,3041
AB	0,212031	1	0,212031	0,13	0,7805
AC	0,8712	1	0,8712	0,53	0,5993
BC	5,30077	1	5,30077	3,23	0,3234
Error total	1,64312	1	1,64312		
Total (corr.)	233,008	7			

El diagrama de Pareto, que describe los efectos sobre el AGA en la **Fig. 10**, también indica la falta de significancia de los parámetros sobre la variable. Sin embargo, en este es posible observar que el pH tiende a tener un efecto de aumento en el contenido de AGA si se disminuye, ocurriendo totalmente lo contrario con la temperatura y el tiempo.

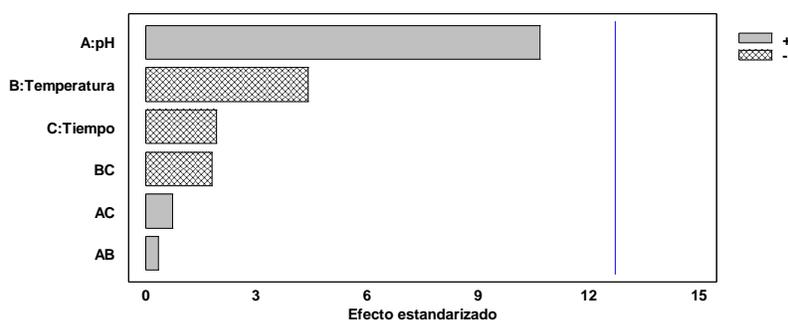


Fig. 10 Diagrama de Pareto, efectos sobre el AGA.

De una manera más clara, de acuerdo con la gráfica, parece ser que una disminución en el pH podría aumentar el contenido de AGA, mientras que un aumento en la temperatura y el tiempo podrían disminuirlo.

6.4. Determinación de la composición de biomasa para los montajes de la DA

Los resultados de la caracterización en términos de porcentaje de ST, SV y humedad se presentan en la **TABLA X**. Las CVC muestran mayor porcentaje en los dos primeros parámetros (ST y SV), mientras que el EMC supera en humedad, esto es claro, teniendo en cuenta que es un residuo que se encuentra disponible como líquido y la mazorca en sólido.

TABLA X
CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS.

Muestra	Sólidos volátiles (%)	Sólidos totales (%)	Humedad (%)
Cascara devaina de cacao	15.54	16.86	83.14
Exudado de mucilago	5.64	7.37	92.63

En cuanto a contenido de SV la CVC presenta un porcentaje de 15.54 % superando el EMC que fue 5.64 %. Lo mismo sucede con los ST, fueron mayores en la cáscara.

En conocimiento de que el material usado como biomasa hace parte de cultivos agroindustriales que todo el tiempo se someten a variaciones estacionales que pueden alterar su composición, para el desarrollo del PBM también se realizó la medición de los parámetros de SV, ST y humedad en la biomasa que fue dirigida exactamente para este proceso y en el lodo que se usó como inóculo, la **TABLA XI** muestra los resultados obtenidos en este caso.

TABLA XI
CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA USADA EN PBM.

Muestra	Sólidos volátiles (%)	Sólidos totales (%)	Humedad (%)
Cascara de vaina de cacao	16.67	18.31	97.94
Exudado de mucilago	5.97	6.62	81.69
Lodo (Inóculo)	0.98	2.06	93.38

6.5. Estudio de potencial bioquímico de metano (PBM) para la cáscara vaina de cacao (CVC), exudado de mucilago de cacao (EMC) y la codigestión de ambos.

El comportamiento de la medición del rendimiento de metano en la evaluación de PBM durante 21 días para la CVC, el EMC y la codigestión se muestran en la **Fig. 11**, la cáscara fue el residuo con el menor rendimiento de PBM alcanzando un valor máximo de 114.312 Nml CH₄/gSV, el resultado del exudado fue mucho más alto, llegó hasta 636.369 NmlCH₄/gSV y la codigestión ubicó su punto más alto en 345.738 NmlCH₄/gSV.

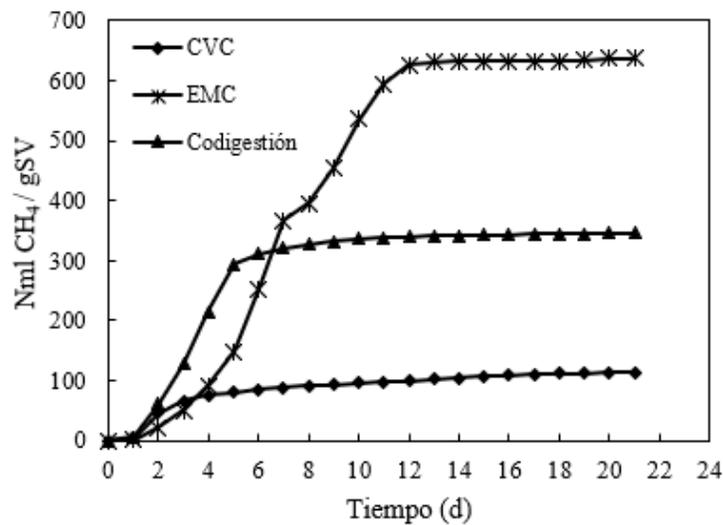


Fig. 11 Rendimiento de metano durante la prueba de PBM para la CVC, el EMC y la codigestión de ambos.

La medición del PBM es una prueba que se puede establecer también como el desarrollo de la digestión anaerobia en modo batch, es decir, el esquema del PBM en este caso también representa el cómo se desenvuelven los residuos estudiados (vainas de cacao y exudado de mucilago) en un sistema por lotes. De esta manera, en base a la gráfica, la CVC comenzó a generar metano desde el día uno, gradualmente aumentó su producción en cantidades bajas, pero a partir del cuarto o quinto día se desaceleró en una generación aún más baja y para el día 16 el incremento se volvió casi insignificante. El EMC mostró, de igual forma, producción de metano desde el día uno, sin embargo, con este residuo hubo una generación creciente que fue aumentando de forma rápida logrando valores altos, siguió así hasta aproximadamente el día 12, después de este punto comenzó a establecerse. En la codigestión se tuvo aumentos significativos hasta el día 7, desde ahí, el avance

de la producción fue poco. Comparando los distintos ensayos, el que más rápido estuvo de establecerse fue la digestión con CVC, seguido de la codigestión y finalmente el EMC, no obstante, este último fue el que presentó mayor rendimiento en la producción de metano.

6.6. Resultados de HPLC para el EMC en PBM.

La evaluación de AGV para el EMC en el sistema por lotes se muestra en el **Fig. 12**, en este caso se identificó presencia de 5 ácidos volátiles, los cuales fueron disminuyendo su concentración a medida que pasaba el tiempo, por ejemplo, el ácido láctico y el isobutírico desaparecieron aproximadamente para el día 5, los demás también redujeron hasta llegar a cero días después, el único que se mantuvo todo el tiempo y alcanzó el final del proceso fue el ácido acético que a partir del día 7 empezó a presentar valores bajos.

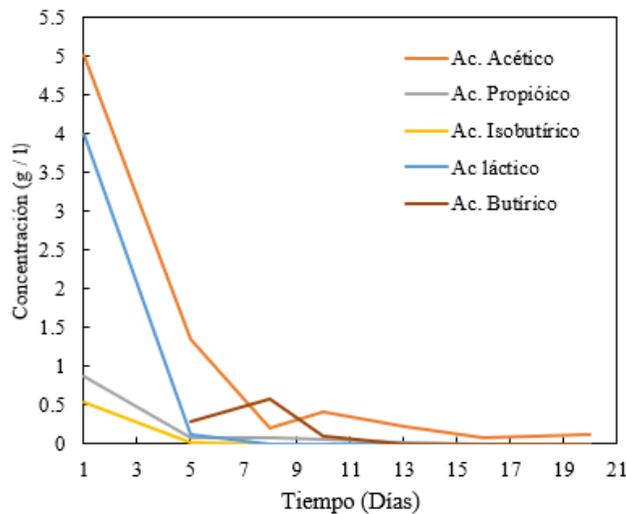


Fig. 12 Ácidos grasos volátiles (AGV) presentes en el efluente de sistema por lotes del EMC.

El ácido acético se generó al inicio con una concentración de 5,022 g/L, seguido del ácido láctico con 3.354 g/L, y en concentraciones mucho menores se encontraba el ácido propiónico, el ácido isobutírico y el ácido butírico.

En la **TABLA XII** se muestran otros componentes identificados en el proceso de HPLC realizado en el efluente del sistema por lotes para el EMC, es posible observar la conversión de azúcares a

través de los días del desarrollo de la DA. La celobiosa y la arabinosa fueron las primeras en consumirse completamente, luego la xilosa y la glucosa se mantuvo hasta el final del proceso.

TABLA XII
RESULTADO IDENTIFICACIÓN E AZUCARES POR HPLC EN LA PRUEBA DE PBM DE EMC.

Azúcares presentes en EMC				
Día	Glucosa (g/l)	Xilosa (g/l)	Arabinosa (g/l)	Celobiosa (g/l)
1	1.381	0.008	3.990	1.019
5	0.043	0.011	0.114	--
8	0.027	0.001	--	--
10	0.023	0.009	--	--
13	0.027	0.031	--	--
16	0.020	--	--	--
20	0.021	--	--	--

En el HPLC para la CVC se identificó solo glucosa y ácido acético como se logra observar en la **TABLA XIII**, este último con aumentos y disminución de su concentración durante los distintos días del desarrollo de la DA.

TABLA XIII
RESULTADOS DE HPLC PARA CVC EN PRUEBA DE PBM.

HPLC en DA con CVC		
Día	Glucosa (g/l)	Ac. Acetico (g/l)
1	0.008	0.163
8	0.011	0.047
10	0.001	0.103
13	0.009	0.100
16	0.031	0.021
20	--	0.248

6.7. Rendimientos en la evaluación semicontinua de biogás para VCV y EMC

En la **Fig. 13 - a**, se muestra la gráfica que describe el comportamiento del rendimiento de la producción diaria de biogás usando como sustrato CVC en el transcurso de 72 días con una cantidad de alimentación dada por 1 gSV / Ld, este tratamiento presentó un retraso de la producción de biogás hasta el día 15, pero a partir de ahí se mantuvo, alcanzando a establecerse en un valor de rendimiento promedio de biogás de 294,9 ml/gSV.d. De igual manera, en la **Fig. 13 - b** se presenta la producción diaria de biogás para el residuo exudado de mucilago, en este caso, el proceso se inició con una alimentación de 1 gSV / Ld, pero a los 6 días por problemas de estabilidad de pH se

disminuyó a 0,1 gSV / Ld, con esa cantidad se llevó a cabo todo el tiempo de evaluación. El inicio de la producción fue lento, el biogás se generó a partir del día 22, pero obtuvo rendimientos de producción de biogás alrededor de 462.209 ml/gSV.d, sin embargo, en algunos instantes del proceso, el sistema presentaba problemas de presurización por lo que es preciso decir que una parte del gas generado no pasaba a la bolsa de almacenamiento.

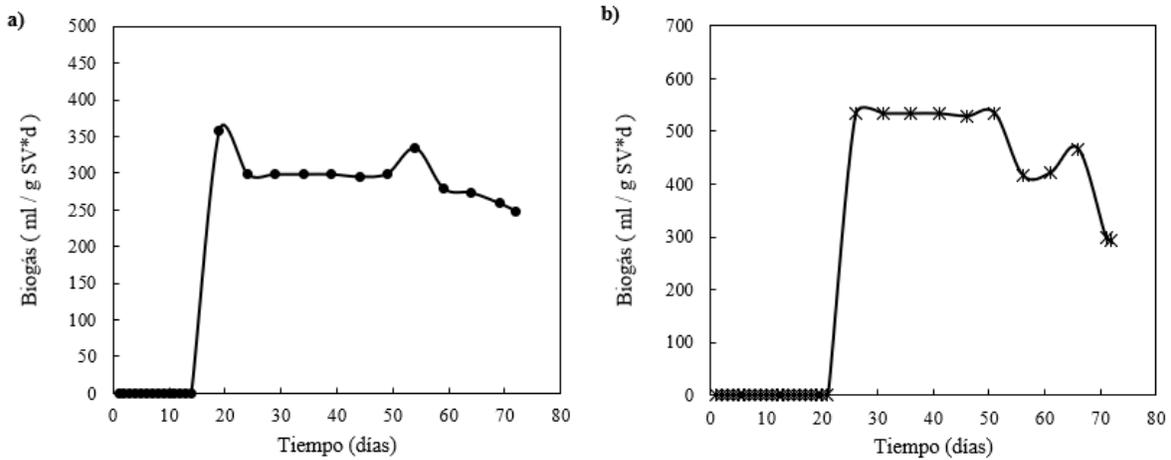


Fig. 13 Rendimientos de biogás obtenidos de la prueba semicontinua. **a)** Cáscara de vaina de cacao (CVC). **b)** Exudado de mucilago de cacao (EMC).

Durante el desarrollo de la ESPB para los dos residuos se tardó en iniciar la producción de biogás, siendo el exudado el que demoró más, pero también fue el que mostró mayores rendimientos. La digestión con CVC a medida que pasó el tiempo tuvo un poco de disminución en la cantidad del biogás generado, lo mismo sucedió con el exudado, pero este con una reducción mucho mayor.

6.8. Seguimiento de pH

El pH fue un factor determinante en el proceso de digestión, al comienzo, en los dos casos, tanto para la CVC como el EMC fue bajando por lo que la cantidad de alimentación de los biodigestores se disminuyó buscando de esta manera que el pH se pudiera aumentar, sin embargo, no sucedió, por lo tanto, se le agregaron 3 gramos de bicarbonato de sodio y así lograr aumentar este parámetro en los rangos deseados para una DA.

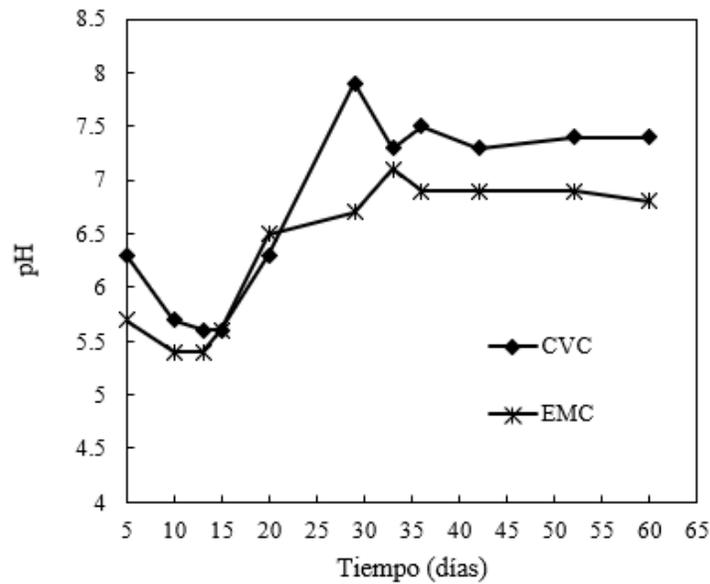


Fig. 14 Seguimiento de pH durante el proceso de DA para los sistemas con (CVC) y (EMC).

En la **Fig 14** se muestra el seguimiento del factor pH a lo largo del proceso de DA para los residuos estudiados, es posible ver que en los dos sistemas el parámetro comenzó bajando a valores cercanos a 5,5, representando un estado ácido no conveniente para la producción de biogás, a los 15 días, luego de agregar el bicarbonato inició a subir y alrededor del día 25 empezó a establecerse. El sistema con CVC se fijó en un pH en torno a 7,4 mientras que el EMC lo hizo alrededor de 6.9.

6.9. Monitoreo de ácidos grasos volátiles (AGV)

El monitoreo de AGV para los sistemas de ESPB de la CVC y del EMC se observan en la **Fig. 15**, a los 8 días de iniciar el proceso de DA los AGV para la CVC se encontraban en un valor alto alrededor de los 4000 mg de ácidos volátiles / L ácido, cerca del día 24 disminuyó significativamente e inició a establecerse en los 1400 mg de ácidos volátiles / L ácido. En el caso del EMC los AGV a los 16 días tuvo un aumento y a partir de ahí comenzaron a disminuir de manera constante, hasta que se quedó en torno a los 600 mg de ácidos volátiles / L ácido.

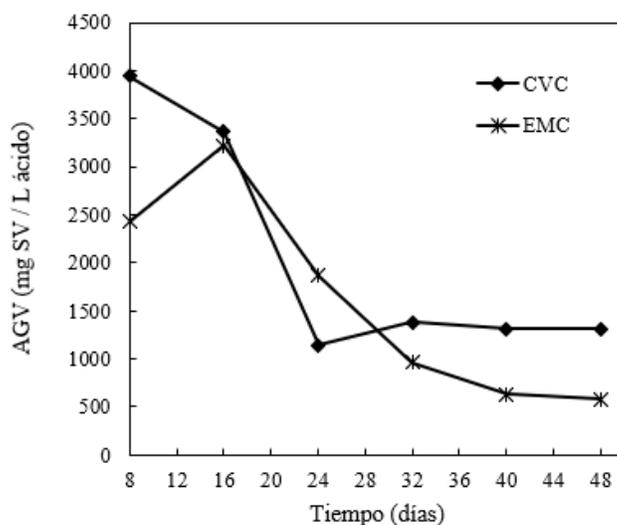


Fig. 15 Monitoreo de ácidos grasos volátiles (AGV) durante el proceso de DA para los sistemas con CVC y el EMC.

Los AGV en ambos sistemas presentaron comportamientos casi similares, al principio valores altos con respecto a lo recomendado para una DA, luego se regularon, aunque el de EMC quedó en una cantidad baja en los días finales.

En la **TABLA XIV** se presenta el seguimiento de las mediciones realizadas de SV, ST, alcalinidad y AGV/ALK en el efluente durante la ESPB para los dos residuos, los SV en el sistema con CVC la mayor parte del proceso se mantuvieron en el mismo rango entre 2 % y 3 %, igualmente para el EMC que fue alrededor de 0.4 %. De la misma forma sucedió con los ST. La alcalinidad en la DA con CVC comenzó disminuyendo y el resto de los días aumentó hasta casi el doble alcanzando valores cercanos a 2600 mg/L CaCO₃, esto incluyéndose en una relación con los AGV que fue disminuyendo a medida.

TABLA XIV.
SEGUIMIENTO DE SV, ST, ALCALINIDAD Y AGV/ALK PARA CVC Y EMC EN ESPB.

Días	Cáscara de vaina de cacao (CVC)				Exudado de mucilago de cacao (EMC)			
	SV (%)	ST (%)	Alcalinidad (mg/L CaCO ₃)	AGV/ALK	SV (%)	ST (%)	Alcalinidad (mg/L CaCO ₃)	AGV/ALK
8	0.970	1.330	1913.265	2.061	0.480	0.670	975.390	2.486
16	3.540	5.750	1800.720	1.867	0.970	1.310	1963.285	1.639
24	3.650	4.780	1525.610	0.749	0.600	0.830	2100.840	0.887
32	2.900	3.880	2250.900	0.614	0.430	0.680	1838.235	0.522
40	2.190	2.900	2634.387	0.499	0.440	0.630	1625.650	0.356
48	--	--	2634.387	0.499	--	--	1875.750	0.335

En el sistema con EMC la alcalinidad estuvo variada durante el proceso, inició en un valor bajo, pero fue aumentando y finalmente volvió a bajar. En la relación con los AGV si hubo una disminución continua.

TABLA XV
COMPOSICIÓN DEL BIOGÁS PRODUCIDO EN LA ESPB PARA CVC Y EMC.

Componente	CVC	EMC
CH ₄ (%)	55.97	51.12
H ₂ S (ppm)	114	4
CO ₂ (%)	28.08	15.14
O ₂ (%)	15.56	16.85

La **TABLA XV**, se exponen los resultados obtenidos de la composición del biogás en la ESPB, se evidencia que la producción de metano usando la cáscara de vaina de cacao es mayor que el que se obtiene al usar exudado de mucílago. Pero con la CVC el contenido de ácido sulfhídrico es 28.5 veces más alto que el producido con EMC.

6.10. Diseño de biodigestor

Sabiendo que si se desea cubrir el suministro de gas en una cocina de una familia cacaotera se debe producir al rededor 25 m³ al mes de metano se calcula la cantidad de kilogramos de solidos volátiles que se requiere para generar este aprovisionamiento. El diseño se realizó basándose en la CVC ya

que fue la que presentó menor rendimiento, por lo tanto, la DA con EMC puede funcionar en el mismo reactor produciendo mayor cantidad de metano.

Si el residuo utilizado fuera CVC la cantidad de KgSV necesaria para producir el biogás requerido sería.

$$Cant\ de\ KgSV = \frac{Metano\ requerido}{Rendimiento\ del\ residuo} = \frac{\frac{25m^3CH_4}{mes}}{\frac{0.161\ m^3CH_4}{KgSV}} = 155.27\ KgSV/mes$$

De esta manera se obtiene el volumen del biodigestor que se necesita para procesar esa cantidad de residuo, teniendo en cuenta que el volumen de digestión es el 80 %.

$$Volumen = \frac{\frac{KgSV}{mes}}{OLR * 0.8} = \frac{155.27\ \frac{KgSV}{mes}}{\frac{0.001\ KgSV}{Ld} * 0.8} * \frac{1mes}{30\ días} = 6458.33\ L = 6.46\ m^3$$

De esta manera, se propone el uso de un reactor para la producción de biogás, el diseño se muestra en la **Fig. 16**, las dimensiones del reactor son en metros (m).

Basándose en la cantidad de metano que consume una familia promedio en la cocina en un mes 25 m³ y usando el rendimiento obtenido de la evaluación semicontinua de la producción de biogás con cáscara, se calculó el volumen de total que debe tener el reactor para suplir la demanda mensual. Teniendo en cuenta lo anterior se realizaron los cálculos necesarios para el escalado del reactor usado en la ESPB:

Atendiendo una relación $\frac{L}{D_T} = 1.5$ donde L : longitud del tanque y D_T : diámetro del tanque, se obtiene:

$$L = 1.5 * D_T \quad \mathbf{Ec(10)}$$

El volumen de un cilindro esta dado por la ecuación: $V_C = \pi * L * r^2 \quad \mathbf{Ec(11)}$; Teniendo en cuenta que $r = \frac{D}{2}$. La **Ec 11** puede ser reescrita $V_C = \pi * L * \frac{D}{2} \quad \mathbf{Ec (12)}$;

Reemplazando la **Ec 10** en la **Ec 12**:

$$V_T = \frac{1.5 \pi}{4} D_T^3 \quad \mathbf{Ec (13)}$$

A partir de la **Ec 13** despejamos el diámetro del tanque D_T :

$$D_T = \sqrt[3]{\frac{4 * V_T}{1.5\pi}}$$
$$D_T = \sqrt[3]{\frac{1 * 6.46m^3}{1.5\pi}} = 1.763 \text{ m}$$

Luego la longitud del tanque a partir de la **Ec 10**:

$$L = 1.5 * 1.763 \text{ m} = 2.64 \text{ m}$$

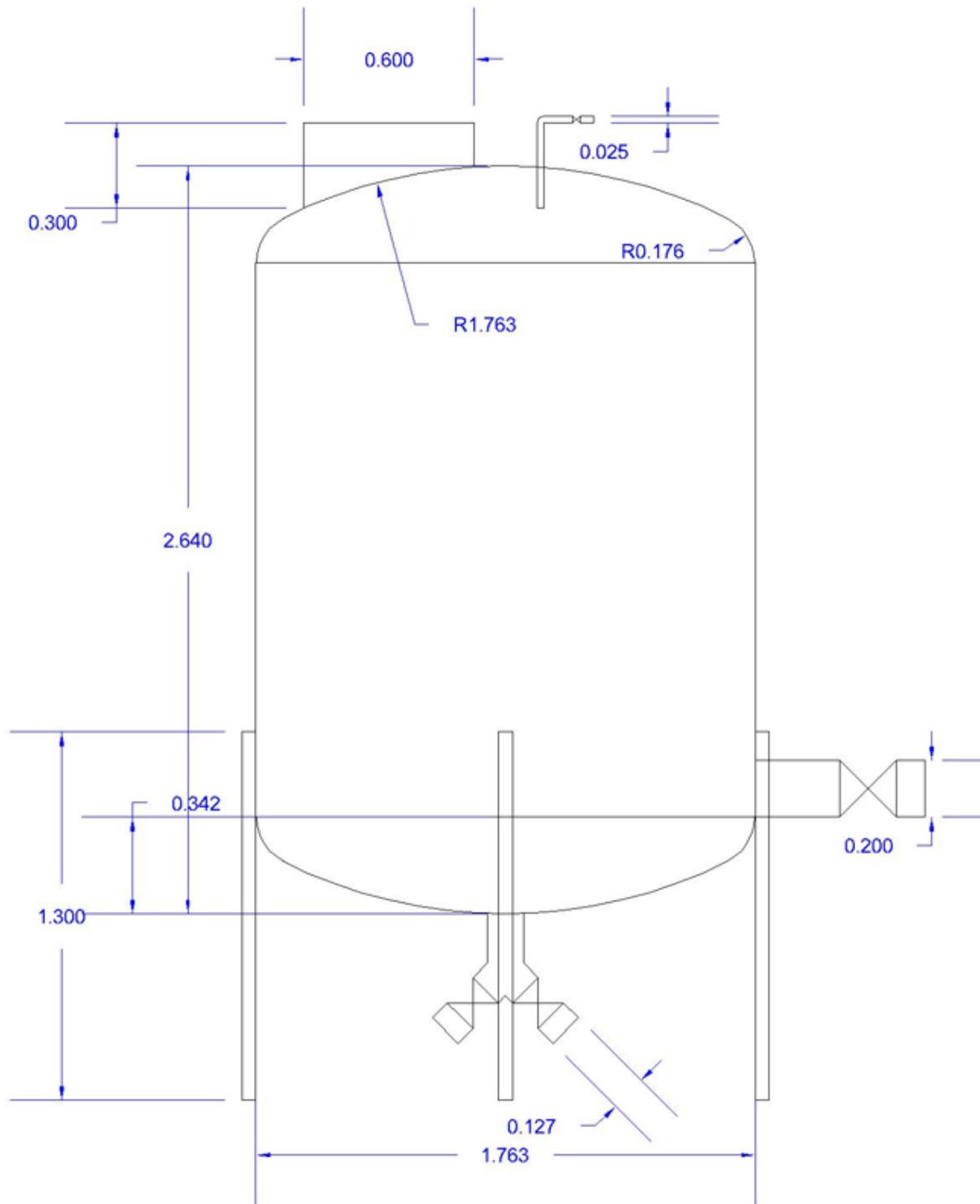


Fig. 16 Diseño del biodigestor.

Nota: Fuente autora

Si se quisiera usar el reactor para la producción de metano usando como residuo EMC se podría producir 36.58 m^3 de CH_4 por mes.

6.11. Diseño de biodigestor tubular

El biodigestor es una manga de plástico amarrada por ambos extremos a una entrada y una salida, este se diseñó en base a Jaime, 2008 [69].

$$\text{Volumen total del biodigestor} = 6.46 \text{ m}^3 = \text{Volumen líquido} + \text{volumen gaseoso}$$

El biodigestor tubular con este volumen se puede observar en la **Fig 17**.

Volumen líquido

$$V_L = V_T * 0.75 = 6.46 \text{ m}^3 * 0.75 = 4.84 \text{ m}^3$$

Volumen gaseoso

$$V_G = V_T * 0.25 = 6.46 \text{ m}^3 * 0.25 = 1.61 \text{ m}^3$$

El polietileno tubular se vende en rollos con medidas determinadas, por lo tanto, las dimensiones del biodigestor se establecieron de acuerdo con los valores de polietileno tubular comerciales. El volumen total de la manga de polietileno equivale al volumen de un cilindro, por lo tanto.

$$V_c = \pi * r^2 * L_c$$

Se obtiene la longitud.

$$L_c = \frac{V}{\pi * r^2}$$

$\pi * r^2$ representa una sección eficaz que también está definida según el ancho de rollo utilizado, de tal manera que se evalúa una relación de L/D usando los valores obtenidos, la relación es flexible en un rango de 5-10, siendo la mejor 7. Según esto, se analizan los distintos anchos de rollo para determinar cuál se acerca mejor a la relación L/D = 7 (**TABLA XVI**).

TABLA XVI
EVALUACIÓN DEL ANCHO DEL ROLLO PARA EL BIODIGESTOR TUBULAR

Ancho del rollo (m)	Radio (m)	Diámetro (m)	Sección eficaz $\pi * r^2$ (m ²)	Longitud (m) $L = \frac{V}{\pi * r^2}$	Relación L/D
1	0.32	0.64	0.32	20.188	31.543
1.25	0.4	0.8	0.5	12.920	16.150
1.5	0.48	0.96	0.72	8.972	9.346
1.75	0.56	1.12	0.97	6.660	5.946
2	0.64	1.28	1.27	5.087	3.974

El ancho de rollo que se podría utilizar para realizar el biodigestor tubular puede ser 1.5 m o 1.75 m, ya la elección quedaría al presupuesto que se tenga para su construcción.

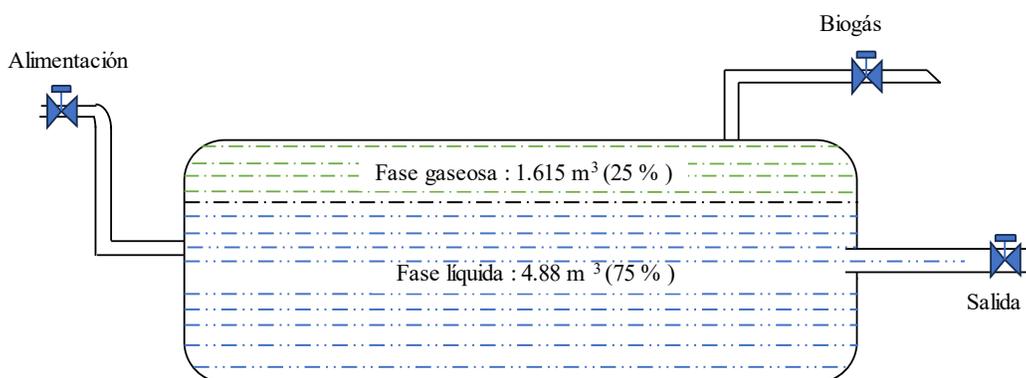


Fig. 17 Biodigestor tubular de polietileno.

Nota: Fuente autora

Las medidas que debe tener la zanja donde se alberga el biodigestor se muestran en la **Fig. 18**. Se describen las medidas si se elige el ancho de rollo de 1.75 o 1.5.

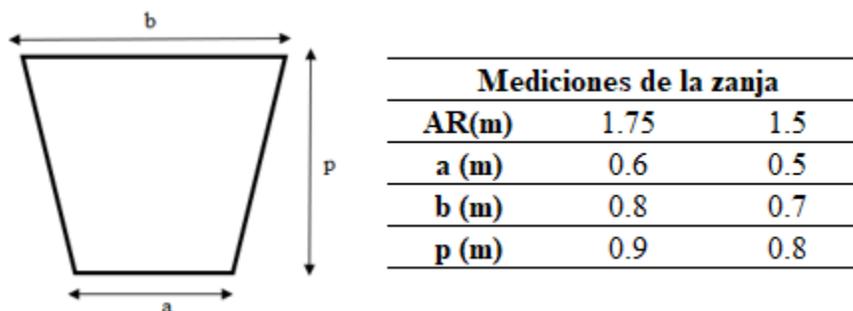


Fig. 18 Medidas para la zanja para ancho de rollo de 1.75 m y 1.5 m.

VII. ANÁLISIS

7.1. Caracterización de las pectinas extraídas

En la caracterización de la pectina se observó que el rendimiento tiene mejores resultados a un pH 1.5. Sin embargo, a este mismo valor los porcentajes de AGA y metoxilos fueron más bajos, lo cual representa que la pectina obtenida a pH bajo no es de una buena calidad, si el contenido de ácido galacturónico está muy por debajo de aproximadamente el 65 %, indica la presencia de ácido no urónico y, por lo tanto, una pectina de baja pureza [70]. Igualmente sucede con el porcentaje metoxilo, en este caso, los valores obtenidos en los distintos tratamientos estuvieron alrededor de 1 % y 2 %. La temperatura también resultó ser un factor importante en la extracción de pectina. A temperaturas altas, se obtuvieron mayores rendimientos, pero los contenidos de AGA fueron más altos a temperaturas bajas.

En cuanto a peso equivalente, 3. se encontró que las pectinas extraídas a pH 3 presentaron valores más altos en comparación con los experimentos a pH 1.5. Por lo tanto, es posible afirmar que las pectinas obtenidas a pH 3 poseen una mayor capacidad gelificante, ya que esta característica está asociada a un peso equivalente superior. Además, se observó que la acidez libre fue más baja en los tratamientos a pH 1.5 y ligeramente más alta en los tratamientos a pH 3.

Ante los resultados de la extracción de pectinas es importante priorizar lo que se desea, ya que los rendimientos altos contienen bajo contenido de AGA, bajo peso equivalente, bajo porcentaje metoxilo, por lo tanto, si se quiere una pectina con un porcentaje de ácido galacturónico mayor, y los otros factores también en valores un poco más altos se tendrán rendimientos bajos. De igual manera, esto depende de los procesos a los que se desea dirigir la pectina obtenida. Además, es necesario que se agreguen técnicas de purificación o modificación de la pectina que permitan obtener un producto final de alta calidad y pureza.

7.2. Experimento por lotes o medición de PBM

Los rendimientos de metano obtenidos en el experimento por lotes para los dos residuos tuvieron enormes diferencias entre ellos, para la CVC los valores de rendimiento fueron bajos en comparación con EMC (**Fig. 11**), es posible que esto ocurra gracias a la naturaleza de los residuos, ya que el exudado posee una cantidad mucho mayor de azúcares que la cascara [72], por la misma razón, es factible que sea la explicación del comportamiento de la CVC en la DA, esta tuvo conversión rápida a metano los primeros 4 o 5 días de desarrollo del proceso, es probable que la parte que se haya degradado rápido corresponda a los azúcares contenidos en las capas del endocarpio y mesocarpio de la fruta, es decir que el epicarpio, fracción que contiene la lignina estaría representando un obstáculo en la producción de metano de la DA, ya que la degradación de esa parte sería más lenta [73], [74], esta misma situación se puede identificar en la codigestión donde se usaron ambos residuos estudiados, los valores de los rendimientos de esta se ubicaron por debajo de los rendimientos del EMC y por encima de los de CVC, pero teniendo la misma conducta que la biodigestión con CVC, esto podría significar que la participación o efecto de la CVC en la codigestión tiende a bajar los rendimientos de metano, quizás por el mismo motivo, la composición del material. Los sustratos compuestos de celulosa, hemicelulosa y lignina como CVC son difícilmente accesibles a la degradación microbiana, sin embargo sería importante la realización de un pretratamiento que mejore la conversión a biogás en estos casos [75], ya que se reconoce que los dos residuos son biodegradables a la obtención biogás.

En cuanto al comportamiento de los AGV en la prueba con EMC por lotes (**Fig. 12**), se presenta una relación inversa con la tendencia mostrada en la **Fig. 11** para EMC, el acetato comenzó teniendo valores muy altos, a medida que iba pasando el tiempo se disminuía, hasta que cerca del día 13 su concentración era muy próxima a cero, en respuesta a esto, el rendimiento de metano para el EMC mostró como la producción fue rápida los primeros 12 días y luego de ahí casi estable, probablemente por la alta disposición de acetato esos primeros días. Según estos resultados la conversión de los AGV a metano indica que el EMC es un buen sustrato para producir biogás gracias a contenido importante de carbohidratos simples fácilmente digeribles por los microorganismos [76]. La utilización de este residuo (EMC) en la DA por lote permite observar adecuadamente el desarrollo de cada etapa de la DA, se puede identificar por ejemplo en la **TABLA**

XII la presencia de esos sacáridos (glucosa, xilosa, arabinosa, celobiosa) en el sistema, lo cual tiene un valor relevante, ya que estos son los productos que se descomponen en el entorno anaeróbico, convirtiéndose en AGV, que a su vez son los que se transforman en el metano obtenido, el cual en este caso tuvo un rendimiento alto en comparación con la CVC y otros residuos orgánicos. Por el contrario, la medición del PBM con CVC, como se puede ver en la **TABLA XIII** solo tuvo presencia de AGV ácido acético, y en la identificación de los azúcares presentes se observó glucosa, quizás porque la celulosa (cadena lineal de glucosa) es el componente principal de la cáscara que más posibilidades tiene de degradarse en el proceso, ya que aunque la fracción de la hemicelulosa que está compuesta de varios azúcares, es degradable, la velocidad tiende a ser muy lenta y puede requerir un tiempo de reacción más largo para su proceso de conversión [77].

7.3. Evaluación semicontinua de la producción de biogás con CVC y EMC

En la ESPB tanto para la CVC como para el EMC el proceso de producción de biogás tardó hasta 15 días en iniciar, existen diversas razones por las que esto pudo haber ocurrido, una de ellas es la poca adaptación de los microorganismos anaeróbicos a las condiciones del biodigestor (temperatura, pH) o a las características del sustrato usado [78]. En el caso de estos residuos es muy probable que el retraso haya sido por el bajo pH que se tuvo en ambos al inicio de la DA. El sistema semicontinuo con CVC los últimos días del proceso mantuvo una leve disminución en la producción de biogás, existe la posibilidad de que se haya debido a que es un residuo sujeto a las variaciones estacionales en su composición, pues en el transcurso de la evaluación este se recolectaba en distintas temporadas, lo cual pudo ser un factor de afectación por la alteración en la cantidad de celulosa, el componente mayormente degradable de la CVC [79]. Por otro lado, el EMC también presentó disminución en la producción de biogás en etapas del proceso, en este caso, durante la gran parte del desarrollo de la DA se presentó presurización del sistema seguramente por excesiva producción de biogás, no descartando que las vías del sistema se hayan obstruido impidiendo la salida de todo el contenido de biogás generado.

7.4. Comparación entre sistema por lotes y semicontinuo

La ESPB usando CVC alcanzó mejores resultados que el sistema por lotes con CVC, los rendimientos de metano que en el caso de la ESPB se obtuvieron partiendo del rendimiento de biogás y el porcentaje de metano que este contiene según la **TABLA XV**, fue 161.7 ml CH₄/ gSV.d, es decir que en la evaluación semicontinua fue más alto que en el proceso por lote, esto podría indicar que, si bien el inicio de la producción en el alimentado tardó más, sus resultados fueron mejores, suceso que puede interpretarse teniendo en cuenta distintos criterios como que las condiciones adecuadas de crecimiento y la adaptación suficiente del proceso permite que el reactor evaluado de forma semicontinuo proporcione valores más altos ya que la población microbiana se desarrolla en las condiciones exactas del sistema [80]. En el caso del EMC este tuvo mejores resultados en el proceso por lotes, con un rendimiento de 636.369 Nml CH₄/ gSV mientras que en la ESPB obtuvo un rendimiento promedio de 236.3 ml CH₄/ gSV.d, sin embargo, no es posible descartar el potencial de este sustrato en sistemas semicontinuo debido a los problemas de presurización que se tuvieron durante el desarrollo del mismo.

7.5. Efecto del pH en ESPB

El pH es un factor muy relevante durante el desarrollo de la digestión anaerobia, los sistemas evaluados presentaron pH bajos en el inicio de los procesos semicontinuos **Fig. 14**, es decir que, este parámetro tuvo un efecto importante en la producción de biogás, pues cuando se reguló a un pH casi neutro, valores adecuados para la DA, la producción de biogás inició. En estas situaciones se observa fácilmente cómo los microorganismos que realizan la DA son sensibles a los cambios de pH [81]. El EMC es un líquido de pH más que nada ácido, por ello tuvo un mayor retardo en el inicio de la producción de biogás, pero finalmente cuando se reguló se pudo mantener estable a lo largo de todo el proceso.

7.6. Efecto de AGV en ESPB

Durante la evaluación semicontinua se evaluó la presencia de AGV, el comportamiento de la producción de estos se muestra en la **Fig. 15**, si se hace relación con la producción de biogás y la

presencia de AGV en los sistemas, es posible observar que los primeros días donde no hubo generación de biogás y el pH se encontraba en los valores inadecuados para una DA los AGV presentaron cantidades altas, es decir, es posible que en los sistemas existiera un desequilibrio, y los microorganismos metanogénicos no estuvieran haciendo la conversión de AGV a metano debido a que no se encontraban en las condiciones óptimas de pH, se puede identificar que a medida que el pH subió y se estabilizó los AGV fueron regulándose [82], aunque también puede ocurrir la situación contraria, donde es la acumulación de los AGV la que acidifica el sistema [83]. Los últimos días de la DA semicontinua con EMC presentaron valores muy bajos de AGV y la producción de biogás también disminuyó, es posible que se haya dado algún desbalance en la comunidad de microorganismo acidogénicos.

7.7. Composición del biogás

La composición del biogás obtenido de la ESPB muestra que usando como residuo la CVC el metano tiene un porcentaje mayor que el EMC, sin embargo, no es tan significativa la diferencia en este aspecto, el componente que sí presenta una gran diferencia es el H₂S que fue superior en el biogás alcanzado a partir de la CVC, puede haber ocurrido que algunos compuestos presentes en el residuo pueden actuar como inhibidores del proceso de DA y favorecer la producción de H₂S o también existe la posibilidad de que compuestos tóxicos hayan afectado la actividad de los microorganismos metanogénicos y promovido rutas metabólicas alternativas que generan H₂S [84].

7.8. Diseño de biodigestor

Se diseñaron dos biodigestores, uno cilíndrico escalado a partir de los usados en las pruebas de ESPB, el otro se realizó adaptando una forma de polietileno tubular. Los dos biodigestores están diseñados para ser funcionales en la producción de biogás a partir de la CVC y el EMC. Y se plantean de esta forma para tener dos opciones muy distintas a nivel económico y también en su duración. El biodigestor cilíndrico que posiblemente puede construirse en un material de acero inoxidable, tendría mayor duración, pero su costo sería altamente elevado, al contrario, el polietileno tubular, podría tener menos duración, pero su costo es mucho más bajo.

VIII. CONCLUSIONES

Es posible extraer pectinas a partir de la cáscara de vaina de cacao por el método de hidrólisis ácida usando ácido cítrico. Entre las condiciones estudiadas el mejor rendimiento se obtuvo usando el pH más bajo, la temperatura mayor, y el tiempo más largo, 1.5, 95°C y 90 minutos, respectivamente, sin embargo, es este mismo tratamiento el que presentó el porcentaje más pequeño de contenido de ácido galacturónico. Por lo tanto, es posible decir que, el pH en un valor bajo y la temperatura en alto tienen un efecto positivo sobre el rendimiento, pero desfavorable para la calidad de la pectina.

La pectina extraída con el porcentaje más alto de ácido galacturónico se presentó en condiciones de pH 3, temperatura 80 °C y tiempo de 90 minutos, tuvo un rendimiento del 3.115% habiendo eliminado la humedad del residuo. Estas serían las mejores condiciones para la obtención de pectinas a partir de la cáscara de vaina de cacao, ya que el porcentaje de ácido galacturónico, aunque es bajo y puede tener una menor capacidad de gelificación sigue ofreciendo propiedades espesantes y estabilizantes valiosas para distintas aplicaciones. No obstante, es importante tener en cuenta el riesgo que se tomaría en caso de invertir en este proceso.

La vaina de cacao posee una cantidad de sólidos volátiles que hace factible la conversión de este sustrato hacia biogás. Los resultados obtenidos en los sistemas por lote y semicontinuo muestran la capacidad del residuo en la producción del mismo, aunque no tiene un rendimiento alto, si es posible su degradación a través de la producción de biogás.

El exudado de mucilago de cacao también es un residuo que permite la producción de biogás, el rendimiento estuvo alrededor de 462.209 ml biogás /gSV.d, mostrando el potencial que tiene este desecho de la industria cacaotera en la generación del biocombustible. Aun cuando el ensayo por lote expuso mayor rendimiento de metano que el semicontinuo, este último, de igual manera mostró resultados que ubican el residuo como un gran participante para el proceso de digestión anaerobia.

En general, el exudado de mucilago tiene mejores resultados como sustrato en la producción de biogás que la cascara de vaina de cacao, pero los dos son residuos degradables a través de la digestión anaerobia en un sistema por lote y también semicontinuo, así mismo, se puede dar la conversión por medio de la codigestión de ambos residuos por lote. Es decir que, si es posible el aprovisionamiento del biocombustible y la degradación de los residuos por medio de la digestión anaerobia, cumplimiento de tal manera una solución a las problemáticas que representa el gremio cacaotero.

El diseño de prototipo de biodigestor indicó un volumen de 6.46 m^3 para la producción de 25 m^3 de metano al mes si el residuo utilizado es la cascara de vaina de cacao, sin embargo, en este mismo diseño también puede llevarse a cabo la conversión del exudado de mucilago, es claro que de utilizarse este ultimo la generación de metano aumentaría.

IX. RECOMENDACIONES

Aunque el rendimiento es mayor a pH 1.5, es importante considerar la calidad de la pectina, sería factible probar la extracción de pectinas a un pH intermedio buscando un equilibrio entre el rendimiento y la calidad. De igual manera, con la temperatura, se recomienda investigar temperaturas intermedias que permitan obtener un rendimiento aceptable sin comprometer significativamente la calidad de la pectina.

Es importante que los ensayos para la extracción de pectina se lleven a cabo en sistemas que permitan mantener estable el factor temperatura, ya que en este caso se realizaron en planchas de calentamiento y se hacía difícil el mantener la temperatura en un estado permanente.

Es la digestión anaerobia usando cascara de vaina de cacao se recomienda hacer un pretratamiento a la lignina del material, de esta forma, tal vez sea posible el aumento del rendimiento.

Se recomienda evaluar microbiológicamente el biol resultante en esos sistemas en lo que se usa cáscara de vaina de cacao y exudado de mucilago para determinar su aplicabilidad como abono orgánico.

REFERENCIAS

- [1] “World cocoa production by country 2022/2023 | Statista.”
- [2] Hütz-Adams Friedel and Campos Pablo, “Barómetro del cacao Base de referencia para Latinoamérica,” *Barómetro del Cacao*, no. 2022, pp. 1–38, 2022.
- [3] Dirección de Cadenas Agrícolas y Forestales, “CADENA DE CACAO,” 2021.
- [4] Cámara de Comercio del Magdalena Medio y Nordeste Antioqueño, “Concepto Económico,” 2018.
- [5] Cámara de Comercio de Medellín, “PERFIL SOCIOECONÓMICO DE LA SUBREGIÓN URABÁ,” Medellín, Nov. 2021.
- [6] “En Urabá se produce cacao con enfoque social.”
- [7] “Acefuver | TERRITORIO LAB.”
- [8] F. Rojas, “Guia Ambiental para el cultivo del cacao,” p. 111, 2004.
- [9] K. Kley Valladares-Diestra, L. Porto de Souza Vandenberghe, and C. Ricardo Soccol, “A biorefinery approach for pectin extraction and second-generation bioethanol production from cocoa pod husk,” *Bioresour. Technol.*, vol. 346, no. December 2021, p. 126635, 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2021.126635.
- [10] L. Porto de Souza Vandenberghe *et al.*, “Added-value biomolecules’ production from cocoa pod husks: A review,” *Bioresour. Technol.*, vol. 344, no. August 2021, 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2021.126252.
- [11] K. Kley Valladares-Diestra, L. Porto de Souza Vandenberghe, and C. Ricardo Soccol, “A biorefinery approach for pectin extraction and second-generation bioethanol production from cocoa pod husk,” *Bioresour. Technol.*, vol. 346, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2021.126635.
- [12] O. L. Saavedra-Sanabria, D. Durán, J. Cabezas, I. Hernández, C. Blanco-Tirado, and M. Y. Combariza, “Cellulose biosynthesis using simple sugars available in residual cacao mucilage exudate,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 274, no. September, pp. 1–12, 2021, doi: 10.1016/j.carbpol.2021.118645.
- [13] T. C. L. V. J. Edwin, M. S. Andrea, M. C. Augusto, and L. J. Dayanari, “Obtención de vinagre de vino a partir del mucílago y exudado de cacao criollo,” no. July 2018, pp. 1–12, 2022, doi: 10.46296/ig.v1i2.0003.

-
- [14] T. Belwal, C. Cravotto, S. Ramola, M. Thakur, F. Chemat, and G. Cravotto, “Bioactive Compounds from Cocoa Husk: Extraction, Analysis and Applications in Food Production Chain,” *Foods*, vol. 11, no. 6, pp. 1–13, 2022, doi: 10.3390/foods11060798.
- [15] L. Flutto, “PECTIN/Properties and Determination,” in *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*, Benjamín Caballero, Ed., 2003, pp. 4440–4449.
- [16] M. T. Piltz, A. B. U. Lopes, L. Gibbert, and C. C. H. Krüger, “Extraction of pectin from persimmon (*Diospyros kaki* L.),” *Appl. Food Res.*, vol. 2, no. 2, p. 100224, 2022, doi: 10.1016/j.afres.2022.100224.
- [17] L. Flutto, “PETINC/Food Use,” in *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*, Benjamin Caballero, Ed., 2003, pp. 4449–4456.
- [18] V. Rodríguez Robledo* and L. Isabel Castro Vázquez, “Pectin - Extraction, Purification, Characterization and Applications,” in *Pectins - Extraction, Purification, Characterization and Applications*, IntechOpen, 2020. doi: 10.5772/intechopen.85588.
- [19] K. X. Nguyen, H. C. Mai, T. K. N. Tran, and T. V. Nguyen, “Evaluation of parameters affecting the process of extraction pectin from red flesh dragon fruit peel,” *Mater. Today Proc.*, vol. 51, pp. 1448–1454, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.12.165.
- [20] M. Keerthana Devi *et al.*, “Recent advances in biogas production using Agro-Industrial Waste: A comprehensive review outlook of Techno-Economic analysis,” *Bioresour. Technol.*, vol. 363, no. June, p. 127871, 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2022.127871.
- [21] A. Kamp and H. Østergård, “Environmental sustainability assessment of fruit cultivation and processing using fruit and cocoa residues for bioenergy and compost. Case study from Ghana,” *J. Clean. Prod.*, vol. 129, pp. 329–340, 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.04.065.
- [22] R. H. G. de Jesus, M. V. Barros, R. Salvador, J. T. de Souza, C. M. Piekarski, and A. C. de Francisco, “Forming clusters based on strategic partnerships and circular economy for biogas production: A GIS analysis for optimal location,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 150, no. May, 2021, doi: 10.1016/j.biombioe.2021.106097.
- [23] Z. S. Vásquez *et al.*, “Biotechnological approaches for cocoa waste management: A review,” vol. 90, pp. 72–83, 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.04.030.
- [24] M. Viuda-martos, J. Delgado-ospina, R. Lucas-gonz, and M. Martuscelli, “Bioactive compounds and techno-functional properties of high- fi ber co-products of the cacao agro-industrial chain,” vol. 7, no. January, 2021, doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e06799.

-
- [25] C. Ferraz *et al.*, “Energy for Sustainable Development Anaerobic digestion using cocoa residues as substrate : Systematic review and meta-analysis,” vol. 72, no. December 2022, pp. 265–277, 2023, doi: 10.1016/j.esd.2022.12.007.
- [26] F. Lu *et al.*, “ScienceDirect Valorisation strategies for cocoa pod husk and its fractions,” *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 14, no. July, pp. 80–88, 2018, doi: 10.1016/j.cogsc.2018.07.007.
- [27] F. Mariatti, V. Gunjevi, L. Boffa, and G. Cravotto, “Process intensification technologies for the recovery of valuable compounds from cocoa by-products,” vol. 68, no. January, 2021, doi: 10.1016/j.ifset.2021.102601.
- [28] P. Gutiérrez, V. A. Mirón, C. O. Rodríguez, and B. E. Barragán, “Cocoa: Beyond chocolate, a promising material for potential value-added products,” in *Valorization of Agri-Food Wastes and By-Products: Recent Trends, Innovations and Sustainability Challenges*, Elsevier, 2021, pp. 267–288. doi: 10.1016/B978-0-12-824044-1.00038-6.
- [29] L. Carl von, “Theobroma cacao,” in *Species Plantarum 2*, 1763.
- [30] R. Liendo, “Procesamiento del cacao para la fabricación de chocolate y sus subproductos,” 2005.
- [31] R. Campos-Vega, K. H. Nieto-Figueroa, and B. D. Oomah, “Cocoa (Theobroma cacao L.) pod husk: Renewable source of bioactive compounds,” *Trends in Food Science and Technology*, vol. 81. Elsevier Ltd, pp. 172–184, Nov. 2018. doi: 10.1016/j.tifs.2018.09.022.
- [32] V. J. Edwin, C. N. Belén, and M. Sabina, “ELABORACIÓN DE VINAGRE DE VINO A PARTIR DEL MUCÍLAGO Y EXUDADO DE CACAO CRIOLLO (THEOBROMA CACAO L .) ELABORATION OF WINE VINEGAR FROM MUCILAGE AND EXUDATION OF CREOLE COCOA (THEOBROMA CACAO L .),” vol. 3, pp. 2–13.
- [33] M. B. P. P. Oliveira, “Cocoa By-Products : Characterization of Bioactive Compounds and Beneficial Health Effects,” 2022.
- [34] E. Sangronis, M. J. Soto, Y. Valero, and I. Buscema, “Cascarilla de cacao venezolano como materia prima de infusiones,” vol. 64, no. 2, pp. 123–130, 2014.
- [35] F. Lu *et al.*, “Valorisation strategies for cocoa pod husk and its fractions,” *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 14. Elsevier B.V., pp. 80–88, Dec. 2018. doi: 10.1016/j.cogsc.2018.07.007.
- [36] L. Yaya *et al.*, “Cocoa Pod Husks as Potential Sources of Renewable High-Value-Added

-
- Products: A Review of Current Valorizations and Future Prospects,” 2021.
- [37] D. R. Dias, R. F. Schwan, and E. S. Freire, “Original article Elaboration of a fruit wine from cocoa (*Theobroma cacao* L .) pulp,” pp. 319–329, 2007, doi: 10.1111/j.1365-2621.2006.01226.x.
- [38] E. Morán and I. Quijije, “Mucílago de *Theobroma Cacao* L . como base para un bioantimicrobiano mezclado con dos ácidos débiles : alternativas ecológicas Mucilage of *Theobroma Cacao* L . as a base for a bioantimicrobial mixed with two weak acids : ecological alternatives,” pp. 98–108, 2021.
- [39] M. Prima, E. N. La, and I. D. E. Alimentos, “Mucilago del cacao biomasa residual: Perspectiva como materia prima en la industria de alimentos”.
- [40] S. Orozco, “Apoyo al mejoramiento del sistema productivo de la asociación ACEFUVER,” *Univ. Antioquia*, pp. 1–22, 2020.
- [41] S. Y. Chan, W. S. Choo, D. J. Young, and X. J. Loh, “Pectin as a rheology modifier: Origin, structure, commercial production and rheology,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 161, pp. 118–139, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.12.033.
- [42] P. Srivastava and R. Malviya, “Sources of pectin, extraction and its applications in pharmaceutical industry – An overview,” *Indian J. Nat. Prod. Resour.*, vol. 2, no. 1, pp. 10–18, 2011.
- [43] L. H. Reichembach and C. Lúcia de Oliveira Petkowicz, “Pectins from alternative sources and uses beyond sweets and jellies: An overview,” *Food Hydrocoll.*, vol. 118, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.foodhyd.2021.106824.
- [44] J. Cui *et al.*, “Pectins from fruits: Relationships between extraction methods, structural characteristics, and functional properties,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 110, no. December 2020, pp. 39–54, 2021, doi: 10.1016/j.tifs.2021.01.077.
- [45] J. Cui, C. Zhao, L. Feng, Y. Han, H. Du, and H. Xiao, “Trends in Food Science & Technology Pectins from fruits : Relationships between extraction methods , structural characteristics , and functional properties,” vol. 110, no. October 2020, pp. 39–54, 2021.
- [46] S. Chan and W. Choo, “Effect of extraction conditions on the yield and chemical properties of pectin from cocoa husks,” *Food Chem.*, vol. 141, no. 4, pp. 3752–3758, 2013, doi: 10.1016/j.foodchem.2013.06.097.
- [47] Marsiglia DE, Ojeda KA, Ramírez MC, and Sánchez E, “Pectin extraction from cocoa pod

-
- husk (*Theobroma cacao* L.) by hydrolysis with citric and acetic acid.”
- [48] L. Hennessey-Ramos, W. Murillo-Arango, J. Vasco-Correa, and I. C. P. Astudillo, “Enzymatic extraction and characterization of pectin from cocoa pod husks (*Theobroma cacao* L.) using celluclast® 1.5 L,” *Molecules*, vol. 26, no. 5, Mar. 2021, doi: 10.3390/molecules26051473.
- [49] M. Sarah, F. Hanum, M. Rizky, and M. F. Hisham, “Microwave-assisted extraction of pectin from cocoa peel,” in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, Institute of Physics Publishing, Mar. 2018. doi: 10.1088/1755-1315/122/1/012079.
- [50] V. Y. Zegada Franco, “EXTRACCIÓN DE PECTINA DE RESIDUOS DE CÁSCARA DE NARANJA POR HIDRÓLISIS ÁCIDA ASISTIDA POR MICROONDAS (HMO) PECTIN EXTRACTION FROM ORANGE PEELS WASTE BY MICROWAVE ASSISTED ACID HYDROLYSIS (MWAH),” vol. 1, no. 15, pp. 65–76, 2015.
- [51] K. Calderon, “Obtención y caracterización de pectina a partir de la cáscara de cacao (*Theobroma cacao* L.) variedad CCN - 51 procedente del distrito de Pajarillo - provincia de Mariscal Cáceres,” *Estrategias promoción y notoriedad marca la Empres. veronika Sol. Cater. Co. la Ciudad tarapoto año 2017. Tesis*, no. Tesis para optar el título profesional de Licenciado en Administración, pp. 1–57, 2017.
- [52] T. Aguilar, “Producción de biogás y biol a partir de los residuos de la pulpa de café mediante un biodigestor artesanal en el distrito de Milpuc, provincia de Rodríguez de Mendoza, departamento de Amazonas.”
- [53] S. O. Dahunsi, A. T. Adesulu-Dahunsi, and J. O. Izebere, “Cleaner energy through liquefaction of Cocoa (*Theobroma cacao*) pod husk: Pretreatment and process optimization,” *J. Clean. Prod.*, vol. 226, pp. 578–588, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.112.
- [54] M. Merino, “Diseño e implementación de reactor anaerobio semicontinuo para aprovechamiento de cáscaras de cacao,” 2019.
- [55] A. Chiumenti, F. da Borso, and S. Limina, “Dry anaerobic digestion of cow manure and agricultural products in a full-scale plant: Efficiency and comparison with wet fermentation,” *Waste Manag.*, vol. 71, pp. 704–710, 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2017.03.046.
- [56] J. N. Meegoda, B. Li, K. Patel, and L. B. Wang, “A Review of the Processes , Parameters ,

-
- and Optimization of Anaerobic Digestion,” 2018, doi: 10.3390/ijerph15102224.
- [57] P. T. Sekoai, K. O. Yoro, M. O. Bodunrin, A. O. Ayeni, and M. O. Daramola, “Integrated system approach to dark fermentative biohydrogen production for enhanced yield, energy efficiency and substrate recovery,” *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology*, vol. 17, no. 3, pp. 501–529, 2018, doi: 10.1007/s11157-018-9474-1.
- [58] R. Parra Huertas, “Anaerobic digestión: biotechnological mechanisms in waste water treatments and their application in food industry,” *Prod. + Limpia*, vol. 10, no. 2, pp. 142–159, 2015.
- [59] M. H. Gerardi, *WASTEWATER MICROBIOLOGY SERIES Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process Michael H. Gerardi Settleability Problems and Loss of Solids in the Activated Sludge Process*. 2003.
- [60] B. Arhoun, “Digestión y codigestión anaerobia de residuos agrícolas, ganaderos y lodos de depuradora,” *Publicaciones y Divulg. Científica. Univ. Málaga Esta*, p. 193, 2017.
- [61] M. M. M. Fuentes, *DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN BIODIGESTOR PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOGAS A PARTIR DE HECES CANINAS*. 2017.
- [62] J. Arce, “Diseño de un biodigestor para generar biogás y abono a partir de desechos orgánicos de animales aplicable en las zonas agrícolas del litoral,” *Univ. Politécnica Sales. Sede Guayaquil*, vol. 1, no. 1, p. 103, 2016.
- [63] F. Y. Verduras, E. N. Hogares, and C. S. Manuel, “Determinación de potencial bioquímico de metano (PBM) de residuos de frutas y verduras en hogares,” vol. 32, no. 2, pp. 191–198, 2016, doi: 10.20937/RICA.2016.32.02.05.
- [64] L. Sillero and R. Solera, “ScienceDirect Biochemical assays of potential methane to test biogas production from dark fermentation of sewage sludge and agricultural residues,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 27, pp. 13289–13299, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.02.080.
- [65] M. De, “Manual de biogás”.
- [66] “Evaluación de un biodigestor tubular anaerobio,” 2018.
- [67] H. Bernaert, G. Kopp, and M. Corno, “CACAO POD HUSK DERIVED PECTIN, METHOD OF ITS PREPARATION AND ITS USE IN FOOD, PHARMACEUTICAL AND COSMETIC COMPOSITIONS,” vol. 1, no. 19, pp. 1–29, 2020.
- [68] Grupo de bioprocesos, “Protocolo de ácidos grasos volátiles y alcalinidad a partir del método

-
- de KAPP Revisado,” pp. 4–7, 2021.
- [69] J. Martí Herrero, *Biodigestores familiares guía de diseño y manual de instalación*. 2008.
- [70] K. Calderon, “Obtención y caracterización de pectina a partir de la cáscara de cacao (*Theobroma cacao* L.) variedad CCN - 51 procedente del distrito de Pajarillo - Providencia de Mariscal Cáceres,” *Estrategias promoción y notoriedad marca la Empres. veronika Sol. Cater. Co. la Ciudad tarapoto año 2017. Tesis*, no. Tesis para optar el título profesional de Licenciado en Administración, pp. 1–120, 2017, [Online]. Available: <http://repositorio.unsm.edu.pe>
- [71] R. Laurente, “Efecto de la temperatura, tiempo y pH en el rendimiento de extracción de pectina en cascara de tumbo serrano (*Passiflora tripartita* L.),” pp. 1–59, 2018, [Online]. Available: <https://repositorio.unh.edu.pe/bitstream/handle/UNH/2621/TESIS-2018-ING-AGROINDUSTRIAL-LLIUYACC LAURENTE.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [72] M. Nazari *et al.*, “Mucilage Polysaccharide Composition and Exudation in Maize From Contrasting Climatic Regions,” *Front. Plant Sci.*, vol. 11, no. December, pp. 1–13, 2020, doi: 10.3389/fpls.2020.587610.
- [73] N. Acosta, J. De Vrieze, V. Sandoval, D. Sinche, I. Wierinck, and K. Rabaey, “Cocoa residues as viable biomass for renewable energy production through anaerobic digestion,” *Bioresour. Technol.*, vol. 265, no. March, pp. 568–572, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.05.100.
- [74] P. Li *et al.*, “Evaluation of lignin inhibition in anaerobic digestion from the perspective of reducing the hydrolysis rate of holocellulose,” *Bioresour. Technol.*, vol. 333, no. 368, p. 125204, 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125204.
- [75] A. Kasinath *et al.*, “Biomass in biogas production: Pretreatment and codigestion,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 150, p. 111509, 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111509.
- [76] I. N. Al-Sulaimi, J. K. Nayak, H. Alhimali, A. Sana, and A. Al-Mamun, “Effect of Volatile Fatty Acids Accumulation on Biogas Production by Sludge-Feeding Thermophilic Anaerobic Digester and Predicting Process Parameters,” *Fermentation*, vol. 8, no. 4, 2022, doi: 10.3390/fermentation8040184.
- [77] E. Antwi, N. Engler, M. Nelles, and A. Schüch, “Anaerobic digestion and the effect of hydrothermal pretreatment on the biogas yield of cocoa pods residues,” *Waste Manag.*, vol. 88, pp. 131–140, 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.03.034.

- [78] M. Nakasima-López, P. Taboada-González, Q. Aguilar-Virgen, and N. Velázquez-Limón, “Adaptación de Inóculos Durante el Arranque de la Digestión Anaerobia con Residuos Sólidos Orgánicos,” *Inf. Technol.*, vol. 28, no. 1, pp. 199–208, 2017, doi: 10.4067/S0718-07642017000100020.
- [79] L. Janke *et al.*, “Pre-treatment of filter cake for anaerobic digestion in sugarcane biorefineries: Assessment of batch versus semi-continuous experiments,” *Renew. Energy*, vol. 143, pp. 1416–1426, 2019, doi: 10.1016/j.renene.2019.05.029.
- [80] L. Janke *et al.*, “Optimization of semi-continuous anaerobic digestion of sugarcane straw co-digested with filter cake: Effects of macronutrients supplementation on conversion kinetics,” *Bioresour. Technol.*, vol. 245, no. June, pp. 35–43, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.08.084.
- [81] L. A. Yaniris, O. Abreu, and C. Ma, “Disponibile en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=223120659006>,” *Icidca*, vol. XXXIX, pp. 35–48, 2005, [Online]. Available: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=223120659006>
- [82] S. Wang *et al.*, “Effects of initial volatile fatty acid concentrations on process characteristics, microbial communities, and metabolic pathways on solid-state anaerobic digestion,” *Bioresour. Technol.*, vol. 369, no. December 2022, p. 128461, 2023, doi: 10.1016/j.biortech.2022.128461.
- [83] I. H. Franke-Whittle, A. Walter, C. Ebner, and H. Insam, “Investigation into the effect of high concentrations of volatile fatty acids in anaerobic digestion on methanogenic communities,” *Waste Manag.*, vol. 34, no. 11, pp. 2080–2089, 2014, doi: 10.1016/j.wasman.2014.07.020.
- [84] H. Wang, R. A. Larson, and T. Runge, “Impacts to hydrogen sulfide concentrations in biogas when poplar wood chips, steam treated wood chips, and biochar are added to manure-based anaerobic digestion systems,” *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 7, no. April, p. 100232, 2019, doi: 10.1016/j.biteb.2019.100232.

ANEXOS



Fig. 19 Acondicionamiento del cacao para la extracción de pectinas.



Fig. 20 Recuperación de la pectina.

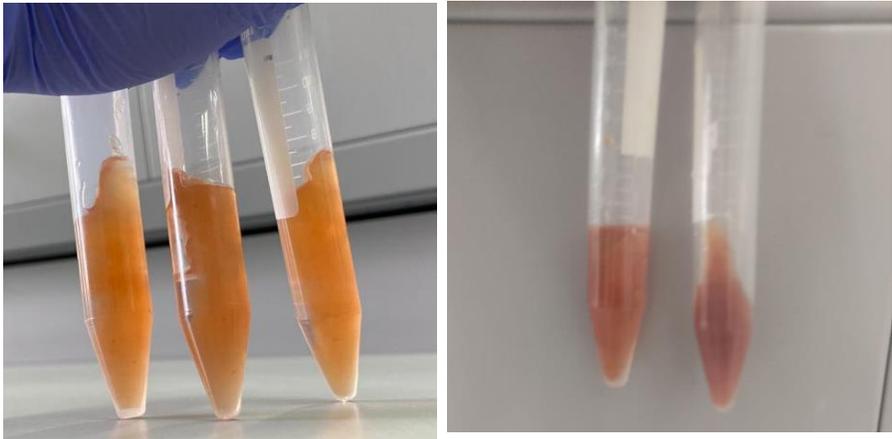


Fig. 21 Pectina centrifugada.



Fig. 22 Medición de solidos volátiles y totales a los residuos.



Fig. 23 Cascara de vaina de cacao licuada para ingresar al biodigestor.



Fig. 24 Medición de potencial bioquímico de metano.



Fig. 25 Bolsas de almacenamiento de biogás llenas.

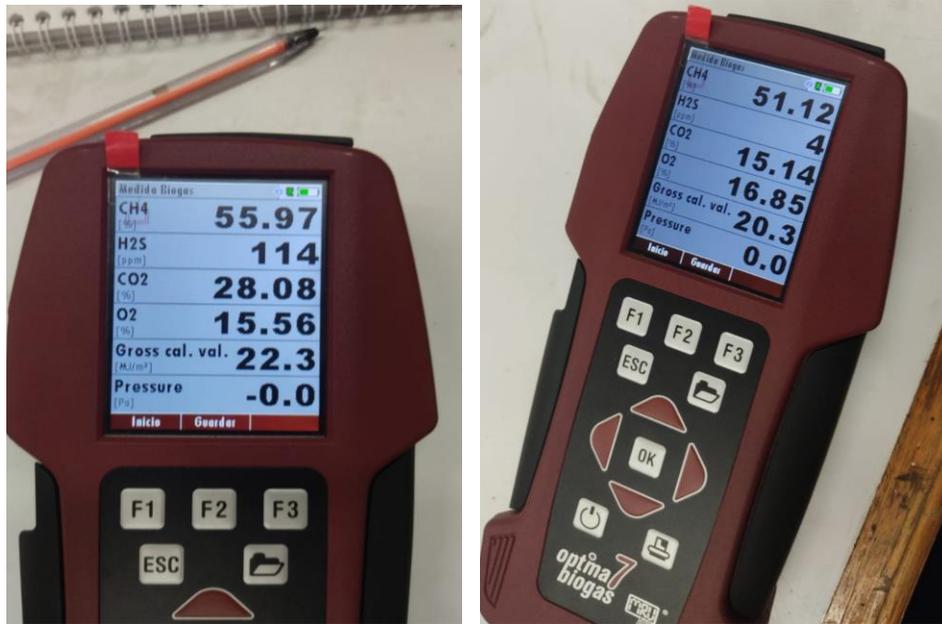


Fig. 26 Medición de la composición del biogás obtenido para CVC y EMC.



Fig. 27 Bolsa de almacenamiento de biogás.