

EVALUACIÓN DE LA EXTRACCIÓN CON DIOXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO DE ACEITE DE GRANOS DE CAFÉ VERDE (*Coffea arabica*) MEDIANTE EL USO DE SUPERFICIE DE RESPUESTA

Paloma Barajas Álvarez^{a,b}, Guadalupe María Guatemala Morales^b, Gustavo Adolfo Castillo Herrera^b, Hugo Espinosa Andrews^b, Rosa Isela Corona González^a, Enrique Arriola Guevara^a

^a Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino García Barragán No. 1421, Guadalajara, Jalisco, 44430, México. arriole@gmail.com

^b Unidad de Tecnología Alimentaria, Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco A.C, Av. Normalistas # 800, Colinas de la Normal, Guadalajara, Jalisco, 44270, México.

Resumen

La extracción con dióxido de carbono supercrítico y etanol como cosolvente, fue utilizada para obtener extracto de granos de café verde (*Coffea arabica*), con contenido de ácido clorogénico, utilizando un diseño 2³ con puntos centrales, variando presión (150-300 bar), temperatura (50-70°C) y porcentaje de etanol (5-20%). El rendimiento máximo de extracción fue de 6.3% a las condiciones de 150 bar, 70°C y 20% de etanol, mientras que la máxima concentración de ácido clorogénico fue de 1.34 mg/g de aceite de café verde a las condiciones de 300 bar, 70°C y 20% de etanol. Un incremento en el porcentaje de etanol se ve reflejado en mayores rendimientos de extracto de café verde y concentración de ácido clorogénico, mientras que un aumento de la presión incrementa la concentración de ácido clorogénico y no tiene un efecto significativo en el rendimiento de extracción.

Introducción

El café es uno de los productos con mayor importancia económica a nivel mundial; en el periodo del 2016, México produjo alrededor de 835 mil toneladas de café verde, ocupando el noveno lugar en la producción mundial [1]. Es sabido que en los granos de café verde, o sin tostar, se encuentran más de 700 compuestos que son los responsables del aroma y el sabor característicos; algunos de estos compuestos tienen propiedades benéficas para la salud humana, siendo la cafeína el compuesto característico considerado un estimulante suave del sistema nervioso [2]. El café verde contiene también altos niveles de compuestos fenólicos, productos secundarios de las plantas, involucrados en la defensa contra la radiación ultravioleta, o la agresión de agentes patógenos [3], que son los responsables de las propiedades antioxidantes del café y están presentes, predominantemente, como una familia de ésteres llamada “ácidos clorogénicos”. Estos compuestos fenólicos, que tienen una marcada influencia en la determinación de la calidad del café y juegan un papel importante en la formación del sabor, se degradan durante el tostado y reducen significativamente su concentración hasta alrededor del 3% [4]. En general, los beneficios que el café verde aporta a la salud, motivan a la industria cosmética, farmacéutica y de alimentos, a desarrollar y hacer uso de extractos del mismo [5][6].

La industria de alimentos se encuentra siempre en busca de las mejores tecnologías de separación para la obtención de compuestos naturales con alta pureza y productos para la salud con excelente calidad [7]. El extracto de café verde y el ácido clorogénico son obtenidos –comúnmente– por métodos convencionales, utilizando solventes orgánicos (cloroformo, hexano, etc.) que, con frecuencia, resultan peligrosos de manejar y pueden dañar el medio ambiente. La extracción supercrítica con dióxido de carbono ha demostrado ser un método con ventajas tanto económicas como medioambientales, además de que los extractos presentan un alto grado de pureza y rendimientos elevados [8]. La temperatura y la presión son variables que tienen un mayor efecto en términos de solubilidad del fluido supercrítico, mientras que la adición de un cosolvente modifica la polaridad del CO₂, incrementando el rendimiento de extracción y la obtención de algún compuesto en especial [9].

Metodología

Para el presente trabajo se utilizaron granos de café verde (*Coffea arabica*) provenientes del municipio Talpa de Allende, Jalisco, México, que fueron procesados en un molino de discos (Maren, México) para obtener un diámetro promedio de partícula de 0.54 mm. Para la extracción se utilizó un extractor de fluido supercrítico SFE-500MR (Waters, E.U.A.), empleando dióxido de carbono como solvente y etanol (grado reactivo) como cosolvente, con el propósito de obtener un extracto con alta concentración de ácido clorogénico. Se concibió un diseño experimental 2^3 con cuatro puntos centrales, evaluando el efecto de la presión (150-300 bar), la temperatura (50-70°C) y el porcentaje de cosolvente (5-20%), en el rendimiento de la extracción y de la concentración de ácido clorogénico. Los resultados obtenidos se analizaron con la ayuda del software Statgraphics Centurion XVI[®]. La evaluación del rendimiento de la extracción se determinó de acuerdo a la ecuación 1:

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{Peso del aceite}}{\text{Muestra total procesada}} * 100 \quad (1)$$

Se determinó la concentración de ácido clorogénico mediante cromatografía de líquidos de alta presión (HPLC) utilizando un cromatógrafo equipado con un detector de arreglo de diodos modelo 2998 (Waters, E.U.A.); la separación se llevó a cabo en una columna C-18 de fase reversa Kromasil a 25°C [10].

Resultados

En la Figura 1 se muestran fotografías de los extractos obtenidos para cada una de las corridas del diseño de experimentos. Las características físicas del extracto difirieron notablemente dependiendo de las condiciones de extracción: para las condiciones de bajo porcentaje de cosolvente y baja presión, el extracto tiene una consistencia “cerosa” con una coloración ligeramente blanca-amarilla; mientras que a medida que se aumenta la presión y el porcentaje de cosolvente, la consistencia del extracto se vuelve más líquida y los colores van del amarillo claro hasta el café.



Figura 1. Extractos de café verde (corridas del diseño de experimentos).

En la Tabla 1 se reportan los resultados obtenidos del diseño de experimentos para el rendimiento de extracción de aceite de café verde y la concentración de ácido clorogénico. Asimismo, en la Figura 2 se muestra la superficie de respuesta del rendimiento de la extracción: al aumentar el porcentaje del cosolvente, se incrementa el rendimiento y la concentración del ácido clorogénico.

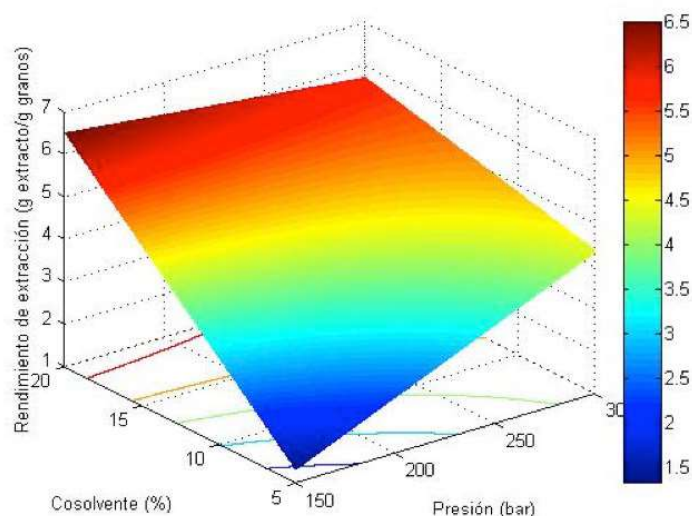


Figura 2. Rendimiento de la obtención de extracto de café verde obtenida con CO_2 supercrítico a 60°C .

El porcentaje de etanol tiene gran influencia, debido al incremento de la densidad local y, por tanto, de la solubilidad de los compuestos polares en la mezcla etanol/ CO_2 como resultado de la modificación de las fuerzas físicas y químicas de interacción entre las moléculas del soluto [8][11]; además, la adición de mayores porcentajes de etanol, modifica la polaridad del CO_2 promoviendo la extracción de especies polares e incrementando la solubilidad del ácido clorogénico en los solventes. El etanol, empleado como modificador de polaridad, en combinación con el CO_2 en estado supercrítico, ha sido descrito como un factor esencial para incrementar la eficiencia de extracción de compuestos fenólicos [12].

Tabla 1: Resultados extracción de aceite de café verde diseño 2^3 con cuatro puntos centrales.

Nombre	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Presión (bar)	Cosolvente (%)	Rendimiento de extracción (g aceite/g granos * 100)	Concentración de ácido clorogénico (mg/g aceite)
ECV-1	50	150	5	0.68	0.05
ECV-2	70	150	5	0.94	0.08
ECV-3	50	300	5	3.57	0.02
ECV-4	70	300	5	4.11	0.04
ECV-5	50	150	20	5.66	0.94
ECV-6	70	150	20	6.30	0.62
ECV-7	50	300	20	5.68	0.63
ECV-8	70	300	20	4.67	1.34
ECV-9	60	225	12.5	6.36	0.40
ECV-10	60	225	12.5	4.87	0.19
ECV-11	60	225	12.5	5.69	0.33
ECV-12	60	225	12.5	5.20	0.57

La mayor concentración de ácido clorogénico se obtuvo a presiones mayores debido al efecto positivo de la presión; este comportamiento se debe al aumento en la densidad del solvente resultado del aumento de presión lo que incrementa el poder de solvatación del CO₂. Valores altos de presión pueden dar como resultado una ruptura de las células del grano, promoviendo un contacto eficiente entre el solvente y el soluto, además de facilitar la extracción de compuestos que no estaban disponibles y lográndose un aumento en la concentración del ácido clorogénico en el aceite de café verde (Figura 3) [5][13][14]. La temperatura no muestra un efecto, estadísticamente significativo ($p < 0.05$), para ninguna de las variables de respuesta. Con el diseño de experimentos planteado, la mayor concentración de ácido clorogénico (aproximadamente 1.34 mg de ácido clorogénico/g de extracto de café verde) fue obtenida para los valores más altos de presión, temperatura y porcentaje de etanol experimentados. El rendimiento de extracción más alto obtenido fue de 6.3% bajo las condiciones de 150 bar, 70°C y 20% de etanol.

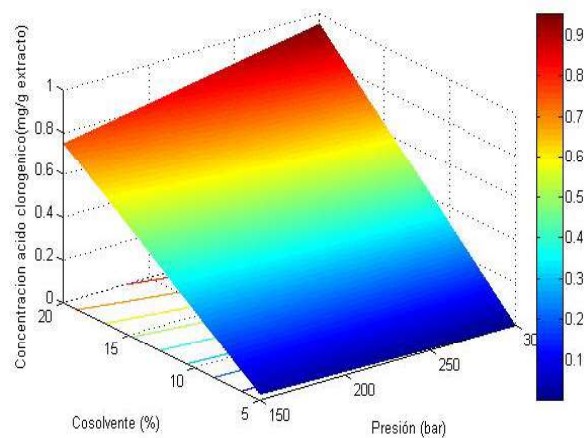


Figura 3. Concentración de ácido clorogénico en el extracto de café verde obtenido con CO₂ supercrítico a 60°C

Si se optimiza el rendimiento de la extracción y la concentración de ácido clorogénico en el aceite de café verde, como se muestra en la Figura 4, se obtiene el mayor valor deseable a las condiciones de 300 bar, 70°C y 20% de etanol, con rendimiento aproximado de 5.4% y una concentración de ácido clorogénico de 1.18 mg/g de aceite.

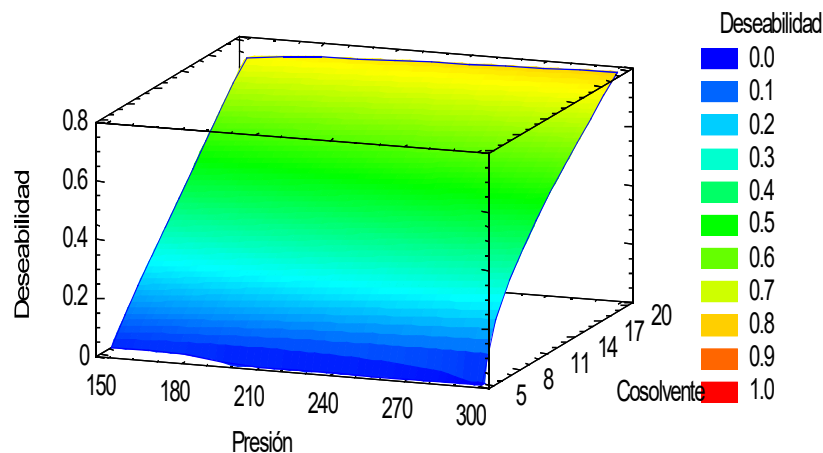


Figura 4. Optimización del rendimiento de aceite de café verde y concentración de ácido clorogénico a 60°C.

Conclusiones

Los resultados presentados en este trabajo demuestran que el porcentaje de cosolvente fue la variable con mayor significancia estadística, siendo la temperatura y la presión no significativas estadísticamente. Al optimizar las dos variables de respuesta de la extracción, la mayor deseabilidad se obtiene a las condiciones de 300 bar, 70°C y 20% de etanol, con un rendimiento de extracción de 5.4% y una concentración de ácido clorogénico de 1.18 mg/g de aceite de café verde.

La naturaleza química de los compuestos presentes en el extracto de café verde tiene mejor afinidad con solventes polares, por lo que ajustar la polaridad del fluido supercrítico, incrementando el porcentaje de cosolvente, resulta en mayores rendimientos de extracción y en mayor concentración de ácido clorogénico.

Referencias

- [1] S. de I. A. y P. (SIAP) SAGARPA, "Avance de siembras y cosechas," 2016.
- [2] O. Babova, A. Occhipinti, and M. E. Maffei, "Chemical partitioning and antioxidant capacity of green coffee (*Coffea arabica* and *Coffea canephora*) of different geographical origin," *Phytochemistry*, vol. 123, pp. 33–39, 2016.
- [3] A. Farah and C. M. Donangelo, "Phenolic compounds in coffee," *Brazilian J. Plant Physiol.*, vol. 18, no. 1, pp. 23–36, 2006.
- [4] G. I. Puerta-Quintero, "Composición química de una taza de café," *Av. en Química*, no. 414, pp. 1–12, 2011.
- [5] A. B. A. de Azevedo, T. G. Kieckbush, A. K. Tashima, R. S. Mohamed, P. Mazzafera, and S. A. B. V. de Melo, "Extraction of green coffee oil using supercritical carbon dioxide," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 44, no. 2, pp. 186–192, 2008.
- [6] A. P. Craig, C. Fields, N. Liang, D. Kitts, and A. Erickson, "Performance review of a fast HPLC-UV method for the quantification of chlorogenic acids in green coffee bean extracts," *Talanta*, vol. 154, pp. 481–485, 2016.
- [7] J. Azmir *et al.*, "Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review," *J. Food Eng.*, vol. 117, no. 4, pp. 426–436, 2013.
- [8] A. B. A. De Azevedo, P. Mazzafera, and R. S. Mohamed, "Extraction of caffeine, chlorogenic acids and lipids from green coffee beans using supercritical carbon dioxide and co-solvents," *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 25, no. 3, pp. 543–552, 2008.
- [9] A. Sánchez-Camargo, J. Mendiola, E. Ibáñez, and M. Herrero, "Supercritical Fluid Extraction," *Mol. Sci. Chem. Eng.*, vol. 1, pp. 1–6, 2014.
- [10] K. Fujioka and T. Shibamoto, "Chlorogenic acid and caffeine contents in various commercial brewed coffees," *Food Chem.*, vol. 106, no. 1, pp. 217–221, 2008.
- [11] R. M. Couto, J. Fernandes, M. D. R. G. Silva, and P. C. Simões, "Supercritical fluid extraction of lipids from spent coffee grounds," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 51, pp. 159–166, 2009.
- [12] K. Ameer, H. M. Shahbaz, and J.-H. Kwon, "Green Extraction Methods for Polyphenols from Plant Matrices and Their Byproducts: A Review," *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 0, pp. 1–21, 2017.
- [13] K. S. Andrade, R. T. Gonc, M. Maraschin, R. M. Ribeiro-do-valle, J. Martínez, and S. R. S. Ferreira, "Supercritical fluid extraction from spent coffee grounds and coffee husks : Antioxidant activity and effect of operational variables on extract composition," *Talanta*, vol. 88, pp. 544–552, 2012.
- [14] A. Hurtado-Benavides, D. Dorado A., and P. Sánchez-Camargo, "Study of the fatty acid profile and the aroma composition of oil obtained from roasted Colombian coffee beans by supercritical fluid extraction," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 113, pp. 44–52, 2016.