



Extracción de polifenoles: una comparación a partir de cáscara de cacao húmeda vs cáscara de cacao secada

Polyphenol extraction: a comparison from wet cocoa husk vs. dried cocoa husk

Sergio Alejandro Cáceres-Roa*^{ID}, Luis Javier López-Giraldo*^{ID}, Carlos Jesús Muvdi-Nova*^{ID}

Grupo de Investigación en Ciencia y Tecnología de Alimentos CICTA. Universidad Industrial de Santander (UIS) cjmuvdi@uis.edu.co, sergio.caceres4@correo.uis.edu.co, ljlopez@uis.edu.co, Bucaramanga, Colombia.

Recibido: mayo 30 2022 **Aceptado:** marzo 9 de 2023

Cómo citar: Cáceres-Roa, S.A., López-Giraldo, L.J., Muvdi-Nova, C.J. Extracción de polifenoles a partir de cáscara de cacao húmeda: una comparación con la extracción a partir de cáscara de cacao secada. *Ingeniería y Competitividad*, 25(2); e-20612223. doi: <https://doi.org/10.25100/iyc.v25i2.12223>

Resumen

El presente trabajo evaluó la extracción de polifenoles utilizando cáscara de cacao húmeda, analizando el efecto que tienen diferentes condiciones de extracción (relación etanol:agua, relación soluto:solvente, temperatura de extracción) sobre el rendimiento y la cinética de la misma. El proyecto se desarrolló en el municipio de Piedecuesta/Santander, ubicado geográficamente a 6° 59' 15" Norte, 73° 2' 58" Oeste y a 1005 m sobre el nivel del mar, considerado como zona de clima tropical según la clasificación de Köppen. Los resultados mostraron que, bajo condiciones óptimas de extracción en húmedo, el contenido de polifenoles totales estuvo alrededor del 85 % de lo obtenido en seco (54.75 ± 1.49 mgEAG/gMS) y la capacidad antioxidante disminuyó alrededor de un 10 % con respecto a la cáscara secada (1002.59 ± 110.21 y 417.12 ± 11.35 $\mu\text{molET/gMS}$, por ORAC y DPPH, respectivamente). El tiempo máximo del proceso fue de 60 min y el modelo que mejor describió la cinética de extracción fue el Peleg Modificado ($R^2 = 0.9598$). Esto evidencia la posibilidad de extraer una cantidad considerable de polifenoles con respecto a lo extraído en seco, aspecto importante al considerar su aplicación a mayor escala.

Palabras clave: Cáscara de cacao, Extracción, Polifenoles, Capacidad antioxidante, Cinética.



Este trabajo está licenciado bajo una licencia internacional Creative Commons Reconocimiento-No Comercial-CompartirIgual4.0

Abstract

In this research work, the influence of different extraction conditions (ethanol: water ratio (v:v), solute: solvent ratio (w:v), and temperature) on extraction yield and kinetics were studied. The polyphenols extraction obtained from wet husk was compared with the extraction using dried cocoa husk under conditions taken from literature. The content of polyphenols obtained from wet husk was around 85 % concerning the dried one (54.75 ± 1.49 mgGAE/gDM). In terms of the antioxidant capacity (ORAC and DPPH), the results using wet husk were 10 % lower (1002.59 ± 110.21 and 417.12 ± 11.35 $\mu\text{molTE/gDM}$, by ORAC and DPPH, respectively). The maximum time of extraction was 60 min and the Peleg Modified model described appropriately the kinetic extraction ($R^2=0.9598$). These results show that a considerable amount of polyphenols can be extracted from a no-dried cacao husk. This has a positive impact on industrial applications because it allows the reduction of investment and production costs for the processing of this raw material.

Keywords: Cocoa husk, Extraction, Polyphenols, Antioxidant capacity, Kinetic.

Introducción

Dentro de los residuos generados durante el beneficio del grano de cacao se encuentra la cáscara o cacota, que representa cerca del 75 % p/p del fruto. Esta no es aprovechada completamente debido a las grandes cantidades que se producen durante épocas de cosecha (10 ton cáscara húmeda / ton grano seco) (1), convirtiéndose en focos de contaminación para el cultivo debido a su acumulación, promoviendo el desarrollo de agentes patógenos como *Phytophthora* spp, *Moniliophthora* spp y *Crinipellis perniciosa* en los cultivos (2).

Dentro de las alternativas de valorización se encuentra la extracción de polifenoles presentes en este residuo vegetal (3). Dentro de los grupos de polifenoles se destacan los flavonoides, puesto que son los más abundantes; estos a su vez se clasifican en flavonoles, flavonas, isoflavonas, antocianinas y flavanoles (4). Los flavanoles son los polifenoles con mayor presencia en la cáscara de cacao, principalmente catequinas, epicatequinas y proantocianidinas (5). Estos polifenoles son de gran beneficio para la salud gracias a sus propiedades antioxidantes y la capacidad que tienen para atrapar radicales libres (6). Los polifenoles en el mercado tienen un alto

valor y ha ido en aumento cada año, según *Market Analysis Report* (7), para el 2018 el mercado global de polifenoles estuvo en 1.28 mil millones USD y aumentará en un 7.2 % desde el 2019 hasta el 2025.

Uno de los métodos más utilizados para extraer polifenoles a partir de vegetales y residuos sólidos agroindustriales es la extracción con solventes (8), conocida también como extracción sólido-líquido. Los solventes más utilizados han sido agua acidificada, etanol, metanol y acetona (9).

Numerosos trabajos de investigación han estudiado la extracción de compuestos bioactivos (entre ellos los polifenoles) como alternativa de valorización de residuos vegetales (10). También, se han realizado estudios de simulación de procesos a escala industrial para la obtención de polifenoles a partir de la cáscara de cacao (3). Sin embargo, el común denominador de los trabajos desarrollados ha sido la extracción de los compuestos a partir de material agroindustrial secado; justificado por una mayor estabilidad en el tiempo, al inhibir el crecimiento microbiano y las reacciones enzimáticas (11). No obstante, desde el punto de vista industrial, incluir una etapa de secado para procesar este material resulta considerablemente costoso. Según Villamizar-

Jaimes y López-Giraldo (3), el costo energético asociado a esta etapa representa el 47 % del consumo total de energía del proceso, por lo tanto, para el pretratamiento de esta materia prima, recomiendan buscar alternativas que permitan reducir este gasto tanto energético como de inversión.

Dentro de las principales variables a tener en cuenta a la hora de extraer polifenoles de matrices vegetales se encuentran: temperatura, pH de solución, tipo de solvente y relación soluto:solvente (12). Para el caso de la temperatura de extracción, un calentamiento durante el proceso puede favorecer el arrastre de estos compuestos debido al ablandamiento del material vegetal (13); sin embargo, la temperatura no debe exceder los 60 °C debido a la degradación térmica (14). Con respecto al pH de la solución, este puede afectar la solubilidad de los compuestos, y con ello, su extracción (15). En cuanto al solvente, debe ser de naturaleza y polaridad similar a la de los polifenoles para favorecer su extracción; algunos autores recomiendan trabajar con mezclas de solventes como etanol y agua, para mejorar los rendimientos de extracción (16). Por último, la relación soluto:solvente (p:v), la cual funciona como fuerza impulsora en la transferencia de masa (17).

Además de analizar las condiciones de extracción algunos estudios han evaluado la cinética de extracción en distintas matrices (cáscara de patata (18); cáscara de pitahaya (19); cáscara de granada (20), entre otros. La cinética de extracción permite conocer el tiempo requerido para extraer la mayor cantidad de compuestos fenólicos, y el ajuste de parámetros cinéticos permite obtener información del proceso, por ejemplo, la velocidad de extracción. Dentro de los modelos cinéticos más utilizados en este tipo de extracciones y con mejor ajuste han sido los modelos de Peleg y Peleg Modificado (20).

Como se mencionó anteriormente, se ha evaluado la extracción de polifenoles en cáscara de cacao

previamente secada. A pesar de ello, a la fecha se desconocen reportes en donde se informe el efecto que pueden tener estas mismas variables en el rendimiento de extracción utilizando este material húmedo. Teniendo en cuenta lo anterior, el objetivo de este trabajo fue determinar la influencia de procesar cáscara de cacao húmeda y las condiciones de proceso sobre el rendimiento de extracción, y el contenido de polifenoles y capacidad antioxidante de los extractos.

Metodología

Condiciones ambientales y localización geográfica del proyecto

El proyecto se desarrolló en el municipio de Piedecuesta/Santander, ubicado geográficamente a 6° 59' 15" Norte, 73° 2' 58" Oeste y a 1005 m sobre el nivel del mar, considerado como zona de clima tropical según la clasificación de Köppen.

Adecuación de materia prima (inactivación polifenol oxidasa)

La cáscara de cacao fresca fue suministrada por Fedecacao (clon CCN-51), esta fue picada (trozos de 1 cm³ aproximadamente), sumergida en baño de agua caliente a 96 °C, 5 min, y posteriormente, en agua fría (~5 °C), 20 min, con el fin de inactivar la enzima polifenol-oxidasa y evitar pérdida de antioxidantes durante el almacenamiento. Parte de esta cáscara fue secada a 50 °C, 26 h, y molida, con el objetivo de obtener el material de referencia (cáscara secada) (1); y la otra parte, fue llevada a molienda directamente antes de la extracción de polifenoles. Es importante aclarar que, el término “cáscara de cacao húmeda” hace referencia a la cáscara fresca que no fue llevada a secado.

Extracción de polifenoles a escala laboratorio

Para las extracciones con cáscara de cacao secada (que para este estudio se toma como referencia) se trabajó con una relación soluto:solvente 1:60(p:v; es decir g:mL), etanol:agua 50:50(v:v; es decir mL:mL), 60 °C y pH de solución que naturalmente se encontró en todos los ensayos

entre 6.1 - 6.5; condiciones de extracción similares a las óptimas reportadas por Villamizar-Jaimes and López-Giraldo (3). Para la cáscara húmeda, se determinó su humedad para establecer la cantidad de solvente a utilizar, y mantener la relación soluto:solvente equivalente a la empleada con la matriz seca.

Para la determinación de las condiciones óptimas de extracción usando cáscara de cacao húmeda se planteó un diseño experimental de superficie de respuesta 2^3 con puntos centrados en las caras, por duplicado, y análisis ANOVA con significancia

del 95 %, a través de TIBCO Statistica® 13.5.0 y Statgraphics Centurion XVI.I versión de prueba. Los niveles fueron los mismos trabajados por el Grupo de investigación en Ciencia y Tecnología de Alimentos de la Universidad Industrial de Santander – CICTA/UIS para cáscara de cacao secada, a excepción del pH, el cual se trabajó con el dado por la mezcla soluto- solvente (valores entre 6.1 y 6.5). En la tabla 1 se muestran las variables, los niveles y la variable de respuesta evaluada en cada una de las corridas experimentales las cuales fueron en total 32.

Tabla 1. Niveles evaluados en el diseño de experimentos. Fuente: Autores.

Factor	Temperatura (°C)		Etanol:Agua (v:v)		Solutos:Solvente (p:v)		Variable de respuesta
Nivel	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Polifenoles totales (mgEAG/gMS)
Valor	20	60	0:100	100:0	1:120	1:24	

Todas las extracciones, tanto en cáscara secada como en cáscara húmeda, se realizaron en balones de vidrio fondo plano de 50 – 250 mL de capacidad, en plancha de calentamiento con agitación magnética y termómetro para el seguimiento de la temperatura.

Validación del punto óptimo de extracción

Se realizó la extracción bajo condiciones óptimas encontradas por el modelo y se comparó con el valor predicho por este. Para determinar la capacidad de predicción del modelo se utilizó la ecuación para la desviación relativa absoluta promedio, AARD (Ec. 1).

$$\%AARD = \frac{100}{n} * \sum \left(\frac{Ve - Vc}{Ve} \right) \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde, n : número de datos, Ve : valor experimental de polifenoles (mgEAG/gMS), Vc : el valor calculado predicho por el modelo (mgEAG/gMS).

Ajuste de parámetros cinéticos

Se realizó el seguimiento de la cinética de extracción de polifenoles (usando cáscara

húmeda) durante 4 h, tomando alícuotas de 1mL cada 10 min durante las primeras 2 h, y cada 30 min después de esta. Se hizo el ajuste de parámetros cinéticos evaluando modelos reportados en literatura (21) mostrados en la tabla 2 utilizando el método Quasi-Newton del paquete TIBCO Statistica® 13.5.0.

Tabla 2. Modelos matemáticos sugeridos para la descripción de la cinética de extracción. Fuente: Bucic'-Kojic' et al.(21).

Modelo	Ecuación	Parámetros
Peleg	$C(t) = \exp(k1 * t^n)$	k1, n: constantes de Peleg.
Peleg Modificado	$C(t) = \frac{t}{k2 + k3 * t}$	k2: inverso de la velocidad de extracción. k3: inverso de concentración máxima.
Logarítmico	$C(t) = A * \log(t) + B$	A, B: constantes del modelo logarítmico.
Rakotondramasy	$k4 * t = \ln(\frac{Ceq}{Ceq - C(t)})$	k4: constante de velocidad global (1/min).

Caracterización de los extractos

Los polifenoles totales (PT) se cuantificaron a partir de la reducción del reactivo Folin-Ciocalteu, la absorbancia fue medida a 765 nm mediante un espectrofotómetro UV-vis (Multiskan GO ThermoScientific) (26). Se utilizó la técnica de cromatografía líquida HPLC para identificar y cuantificar las familias de polifenoles presentes en los extractos, para esto utilizó un HPLC Thermo Scientific UltiMate 3000, equipado con un sistema de autoinyección y detector UV-VIS (Thermo Scientific VWD-3100). Se utilizó una columna analítica de fase inversa (Zorbax Eclipse XDB C18 150 mm x 2.1 mm x 5 µm) y una columna semipreparativa (Mediterránea Sea 150 mm x 4,6 mm x 5 µm). La columna se calentó a 40 °C utilizando un horno (Thermo Scientific TCC-3000 SD). Todos los compuestos se detectaron a 204 nm (26). La capacidad antioxidante se determinó por el método ORAC mediante espectrofluorímetro de microplacas (ThermoScientific®), fluoresceína como solución de trabajo y AAPH como radical libre, usando longitudes de onda de emisión y excitación de 485 y 528 nm, respectivamente (26). Para el método de radical libre DPPH, se preparó el reactivo 1,1-difenil-2picrilhidrazil (DPPH) en metanol, se mezcló con la muestra, y luego de 30 min, se leyó el resultado por espectrofotometría UV-vis (Multiskan GO ThermoScientific), con a una absorbancia de 515 nm (22). Todas las mediciones se realizaron por duplicado.

Resultados y discusión

Extracción de polifenoles en cáscara de cacao secada

El contenido de polifenoles totales obtenidos de la cáscara de cacao secada fue de 54.75±1.49 mgEAG/gMS y la capacidad antioxidante fue de 1002.59±110.21 µmolET/gMS (ORAC) y 417.12±11.35 µmolET/gMS (DPPH) a pH de solución 6.3. Los valores obtenidos en este estudio fueron ligeramente inferiores a los encontrados por Toro-Urbe et al. (23) y Villamizar-Jaimes y López-Giraldo (3), para cáscara secada, los cuales fueron de 61±1.8 y 60.01±2.8 mgEAG/gMS, respectivamente. A pesar de que el pH de extracción (6.1 – 6.5) en el presente trabajo fue diferente al pH reportado por los autores mencionados anteriormente, entre 4 y 5 (3,23), no se evidenció cambios considerables causados por esta variable en el proceso de extracción. Lo anterior permitiría suponer que no es necesario acidificar el medio de extracción para recuperar la mayor cantidad de compuestos fenólicos; además, desde un punto de vista productivo, el costo disminuiría debido a la reducción de insumos.

Es importante mencionar que a pesar de que las extracciones y mediciones realizadas por los diferentes autores involucraron diferentes épocas de cosecha, el contenido de polifenoles extraídos permaneció en valores similares. Este resultado, abre la posibilidad a este tipo de materia prima, puesto que la variación entre los productos obtenidos de cosecha a cosecha puede

considerarse menor. Estudios más detallados sobre este tema permitirán profundizar más sobre el mismo.

Con respecto a la capacidad antioxidante-ORAC del extracto obtenido, esta fue inferior a la capacidad antioxidante del grano de cacao reportada por Zapata et al. (24) para este clon, la cual fue de $1473.22 \pm 65.15 \mu\text{molET/gMS}$ (ORAC); sin embargo, se encuentra en el mismo orden de magnitud ($1002.59 \pm 110.21 \mu\text{molET/gMS}$), por lo tanto, la cáscara de cacao también puede considerarse como una buena fuente antioxidante. En cuanto a la capacidad antirradicalaria (DPPH), el valor encontrado fue superior al reportado por Zapata et al. (25) para grano de cacao CCN-51 ($251.59 \pm 10.62 \mu\text{molET/gMS}$). Estas diferencias en la capacidad antioxidante (por ORAC) y antirradicalaria (por DPPH) pueden deberse a que los extractos obtenidos por los diferentes autores tienen distintos perfiles de concentración de compuestos polifenólicos. En efecto, Pico-Hernández et al. (26) mostraron que la capacidad antioxidante de un extracto polifenólico de granos de cacao depende de la proporción de cada una de las familias presentes en el extracto; de acuerdo con sus resultados, los extractos con mayor capacidad antioxidante-ORAC son aquellos ricos en dímeros de epicatequina; además, ellos evidenciaron que conforme aumentan las

proporciones de monómeros y oligómeros de epicatequina la capacidad antioxidante-ORAC disminuye.

Extracción de polifenoles en cáscara de cacao húmeda

La humedad del material fresco utilizado en el presente estudio fue de $89.01 \pm 0.07 \%$ p/p, similar a datos históricos encontrados por el Grupo de investigación en Ciencia y Tecnología de Alimentos de la Universidad Industrial de Santander – CICTA/UIS para la cáscara del mismo clon (90 % p/p). Para cáscara de cacao secada el %humedad fue de $5.63 \pm 0.30 \%$ p/p, esto demuestra que la cantidad de agua que debe remover la etapa de secado es alta, por esta razón, implementar un proceso de secado a gran escala puede implicar un costo energético alto (3).

En la figura 1 se puede observar el diagrama de Pareto obtenido de las pruebas de extracción realizadas. De acuerdo con dicha figura, la relación soluto:solvente y la temperatura tienen una influencia significativa dentro del proceso. Aunque la relación etanol:agua no tiene un efecto significativo, la interacción de esta con otras variables y su valor cuadrático sí, por lo tanto, se podría inferir que la extracción de polifenoles se ve influenciada por todas las variables evaluadas. De manera similar, para cáscara secada se encontró una influencia similar de estas mismas variables sobre la extracción de polifenoles.

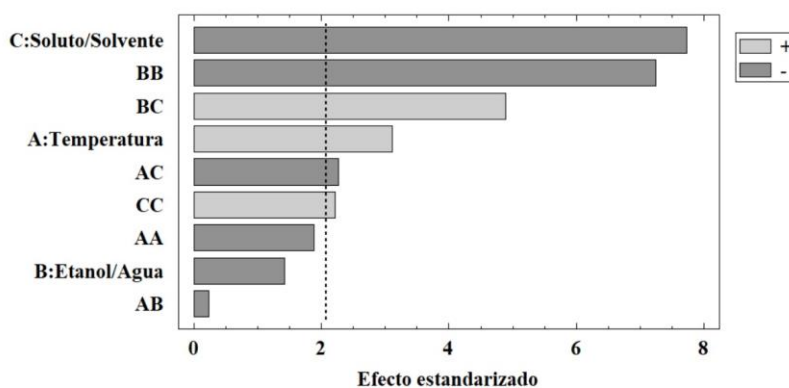


Figura 1. Diagrama de Pareto para polifenoles totales.

En la figura 2 se muestra los efectos principales que tienen las variables evaluadas sobre los polifenoles totales extraídos. En esta figura se observa que para la temperatura y la relación etanol:agua existen máximos dentro del rango de valores evaluados. En el caso de la temperatura, el máximo se encuentra en 55 °C; esto puede deberse al ablandamiento del tejido vegetal, lo que facilita la extracción de polifenoles (13). Por encima de esta temperatura la extracción disminuye, debido a la sensibilidad térmica de estos compuestos bioactivos; por encima de 60 °C comienzan a degradarse (14). Para el caso del etanol:agua, se observa un máximo en una relación de 40:60, favoreciendo la solubilidad de los compuestos fenólicos debido a las polaridades

presentes en estos extractos polifenólicos. Otros estudios han reportado este mismo comportamiento, el cual es favorecido al utilizarse etanol como solvente (27). En cuanto a la relación soluto:solvente, se puede observar que hay un aumento de la extracción con la relación 1:120. Esto puede deberse a la lenta saturación del solvente, que se encuentra para esta relación en mayor cantidad, alejándose del punto de equilibrio (28). Por otro lado, los cambios en la estructura vegetal que experimenta la cáscara durante el secado favorecen el proceso de extracción. Esto se puede corroborar al comparar el resultado con el obtenido en cáscara secada donde la relación soluto:solvente óptima fue de 1:60 (p:v).

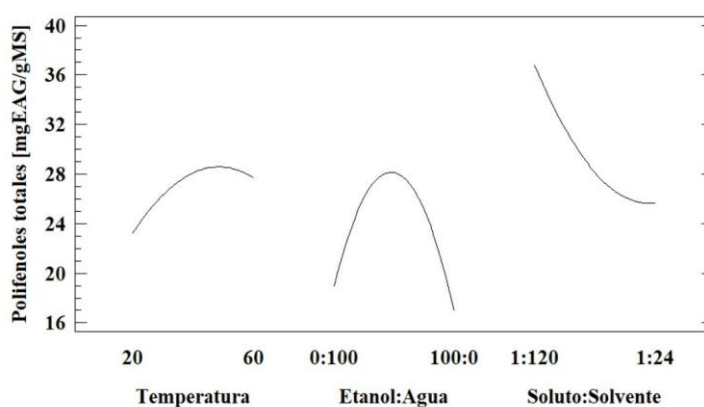


Figura 2. Efectos principales en función de las variables evaluadas en el diseño experimental.

A partir de los resultados obtenidos se realizó el ajuste matemático mediante el *Software* TIBCO Statistica®13.5.0., obteniendo un polinomio de segundo orden (Ec. 2). En la tabla 3 se pueden observar los valores para cada constante del polinomio.

Tabla 3. Valor de las constantes del polinomio.

	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6	β_7	β_8	β_9
Valor	19.331	0.787	0.275	-910.46	$-6.604 \cdot 10^{-3}$	$-1.904 \cdot 10^{-4}$	-5.478	$-4.057 \cdot 10^{-3}$	4.722	11202.4

$$PT \left[\frac{mgEAG}{gms} \right] = \beta_0 + \beta_1(T) + \beta_2(EA) + \beta_3(SS) + \beta_4(T^2) + \beta_5(T)(EA) + \beta_6(T)(SS) + \beta_7(EA^2) + \beta_8(EA)(SS) + \beta_9(SS^2) \quad (Ec. 2)$$

Donde, PT: Polifenoles totales en mgEAG/gMS; T: Temperatura en °C; EA: relación etanol:agua (v:v); SS: relación soluto:solvente (p:v).

En la figura 3 se muestran las gráficas de superficie de respuesta obtenidas de la Ec. 2. En esta figura se evidencia la influencia de cada una de las variables sobre el contenido de polifenoles

totales, en donde se observan máximos en el contenido de polifenoles en los extractos, para una relación soluto:solvente de 1:120 (p:v), relaciones intermedias de etanol:agua y temperaturas superiores a 45 °C.

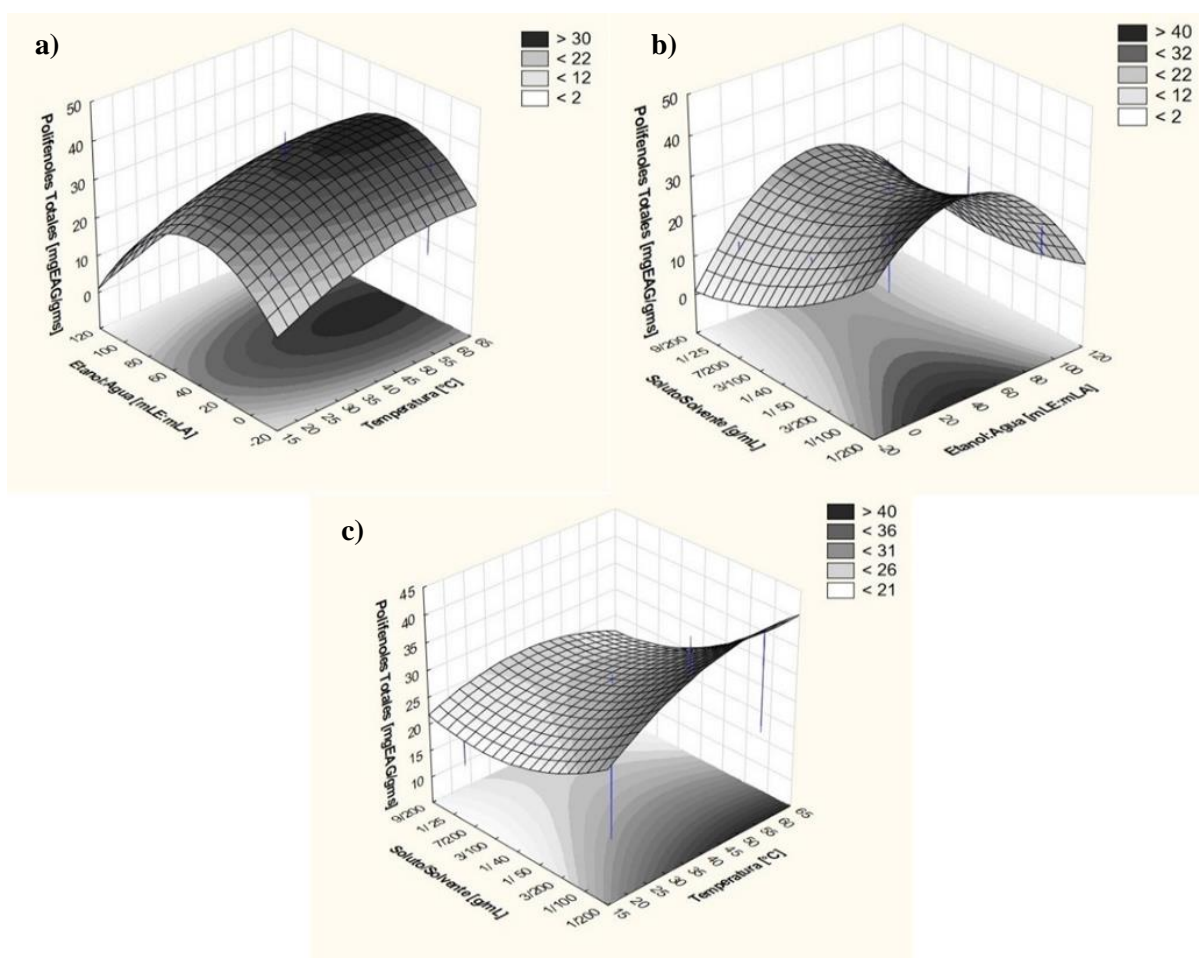


Figura 3. Superficie de respuesta para polifenoles totales: a) superficie de respuesta relación soluto:solvente=1:120, b) superficie de respuesta T=40 °C y c) superficie de respuesta relación etanol:agua=50:50

Condiciones óptimas de extracción para cáscara de cacao húmeda

Las condiciones óptimas de extracción fueron determinadas a partir del modelo matemático ajustado usando el *software* Statgraphics (Ec. 2). El cálculo se realizó teniendo en cuenta los

resultados obtenidos en todas las corridas experimentales; bajo estas consideraciones, las condiciones encontradas fueron: relación etanol:agua(v:v) de 40:60, soluto:solvente(p:v) de 1:120 y temperatura de extracción 55 °C. El contenido de polifenoles recuperado

experimentalmente bajo estas condiciones óptimas de extracción fue de 46.43 ± 0.07 mgEAG/gMS. Con las mismas condiciones de extracción, el valor estimado con la Ec. 2 completa fue 38.82 mgEAG/gMS y el obtenido con la Ec. 2 sin las variables que no fueron significativas según el ANOVA (EA, T^2 , y T^*EA) fue 52.06 mgEAG/gMS.

Para la validación del modelo se calculó la desviación relativa absoluta promedio-AARD (Ec. 1). De lo anterior, se encontró que %AARD para la ecuación simplificada fue de 12.13 % y para la ecuación completa fue 16.39 %. Pico et al. (1), para la cáscara de cacao secada mediante extracción con fluido supercrítico, reportaron errores relativos absolutos de hasta un 12.20 % aproximadamente, mostrando así, el buen grado de ajuste que tiene el modelo aquí presentado.

Comparación de los polifenoles extraídos de la cáscara de cacao secada y húmeda

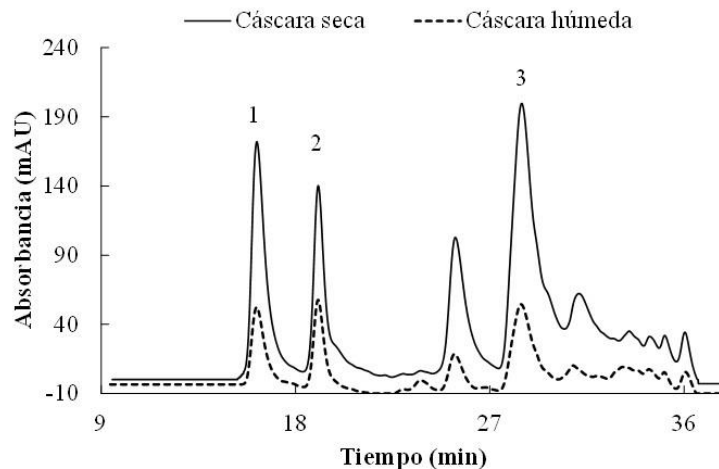


Figura 4. Cromatograma para los extractos de polifenoles. Donde, Pico 1: Procianidinas B-2, Pico 2: Epicatequinas y Pico 3: Oligómeros.

Los picos representados en la figura 4 están relacionados con epicatequinas (monómeros), procianidinas B2 (dímeros) y otros oligómeros presentes en los extractos. Los análisis mostraron un contenido de (-)-epicatequina de 0.38 ± 0.01 mg/gMS para la cáscara seca, y de 0.28 ± 0.03

En la figura 4 se presenta el cromatograma del extracto obtenido con cáscara secada y con cáscara húmeda, a las respectivas condiciones óptimas de extracción. Allí se puede evidenciar que la intensidad de los picos fue mayor para el extracto de cáscara secada, esto debido a la mayor concentración de polifenoles presentes en los extractos obtenidos, favorecido por los cambios que sufre la estructura vegetal durante el proceso de secado. Contreras (29) afirma que el proceso de secado en matrices vegetales provoca cambios físicos y químicos debido al estrés térmico e hídrico que sufre la estructura vegetal, como encogimiento y daño celular, solubilización de pectinas, desnaturalización de proteínas, cambios en los sólidos solubles, entre otros. Estos daños irreversibles, vuelven el material vegetal permeable a los solutos, favoreciendo su extracción.

mg/gMS para la cáscara húmeda, en coherencia con la intensidad de los picos mostrados en la anterior figura. Estos valores fueron similares a los reportados por Sotelo et al. (30) para cáscara de cacao secada (alrededor de 0.31 mg/gMS, clon TSH - 565). Igualmente, Toro-Urbe et al. (23)

destaca la presencia de estos compuestos en extractos de cáscara del mismo clon de cacao.

El contenido de polifenoles totales obtenidos a partir de cáscara secada (valor referencia) fue levemente mayor que el obtenido en cáscara húmeda (18% más, aproximadamente). La capacidad antioxidante determinada para los extractos obtenidos a partir de la cáscara húmeda fue de $909.26 \pm 89.32 \mu\text{molET/gMS}$ (ensayo ORAC) y $399.09 \pm 17.24 \mu\text{molET/gMS}$ (ensayo DPPH); valores inferiores en un 10 % con respecto a los realizados en cáscara secada. Por lo tanto, este resultado es favorable teniendo en cuenta que el costo energético del secado a grandes escalas es elevado y la adquisición de este tipo de equipos puede llegar a representar más de la mitad de la inversión inicial (3). Es por esto que, las condiciones óptimas encontradas para la extracción de polifenoles, usando la cáscara de cacao húmeda, son prometedoras si se desea llevar a cabo un escalado del proceso.

Actualmente en el mercado los extractos polifenólicos han tomado gran fuerza en el sector cosmético, como es el caso de productos de belleza enriquecidos con extractos de semilla de uva. Ahora bien, en la literatura se ha encontrado que el contenido de polifenoles en la semilla de uva ronda los 65 mgEAG/gMS (21), valor no muy superior al obtenido para cáscara húmeda (46 mgEAG/gMS), indicando así, la oportunidad que

tiene en el mercado los extractos obtenidos a partir de cáscara de cacao.

Ajuste de parámetros cinéticos

En la tabla 4 se muestran los parámetros y coeficientes de correlación (R^2) determinados para cada modelo evaluado. El modelo con el mayor coeficiente de correlación (R^2) fue el Peleg modificado ($R^2=0.9598$). Una ventaja sobre los modelos de Peleg y el Logarítmico, los cuales arrojaron coeficientes de correlación cercanos, está en que Peleg modificado arroja información relacionada con la velocidad de extracción; los parámetros cinéticos obtenidos con este modelo fueron similares a los encontrados para cáscara de cacao CCN-51 secada ($k_2=6 \cdot 10^{-3}$ y $k_3=2.22 \cdot 10^2$). En el modelo Peleg modificado la constante k_2 está relacionada con el inverso de la velocidad de extracción y su valor es cercano al obtenido para el proceso en seco ($6 \cdot 10^{-3} \text{ min} \cdot \text{gMS/mgEAG}$). En términos de velocidad de extracción, para el proceso en seco fue de $167 \text{ mgEAG/gMS} \cdot \text{min}$ y para el proceso en húmedo fue de $88 \text{ mgEAG/gMS} \cdot \text{min}$, indicando que el proceso de extracción es más rápido en seco que en húmedo. Como se mencionó anteriormente, los cambios en la estructura vegetal del material secado pueden favorecer la extracción de estos compuestos, llegando al equilibrio más rápidamente.

Tabla 4. Parámetros cinéticos para cada modelo matemático evaluado.

Modelo cinético	Constantes	Parámetros cinéticos cáscara húmeda	Parámetros cinéticos cáscara secada
Peleg	k1	3.563	1.623
	N	$1.429 \cdot 10^{-2}$	$0.950 \cdot 10^{-2}$
	R^2	0.9465	0.9824
Peleg modificado	k2	$1.134 \cdot 10^{-2}$	$0.6 \cdot 10^{-2}$
	k3	$2.251 \cdot 10^{-2}$	$2.22 \cdot 10^{-2}$
	R^2	0.9598	0.9900
Logarítmico	A	2.227	3.479
	B	34.740	40.105
	R^2	0.9562	0.9370
Rakotondramasy	k4	0.7653	1.1890
	R^2	0.7897	0.7916

La figura 5 muestra la cinética de extracción del proceso en seco y en húmedo, ambas simuladas con el modelo Peleg Modificado. En ella se puede observar que el tiempo de extracción no excede

los 60 min en ambos casos, tiempo considerado corto en comparación a otras matrices como la soja y semilla de uva (120 y 240 min, respectivamente) (21,31).

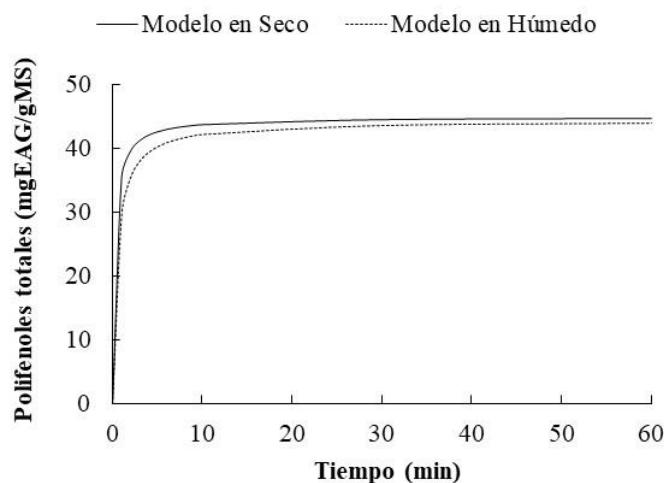


Figura 5. Cinética de extracción de polifenoles descrita por el modelo Peleg modificado para cáscara de cacao seca y cáscara de cacao húmeda.

Lo mencionado anteriormente es un aspecto positivo desde el punto de vista industrial por los tiempos cortos de operación, reduciendo así, costos energéticos y costos asociados al consumo de reactivos e insumos, debido a las pérdidas por evaporación de solvente (mezcla etanol:agua).

Conclusiones

Se realizó la extracción de polifenoles usando como materia prima la cáscara de cacao del clon CCN-51 tanto en seco como en húmedo, y se pudo observar que a condiciones óptimas de extracción encontradas en húmedo (relación etanol:agua=40:60 v:v; soluto:solvente=1:120 p:v; T=55 °C), el contenido de polifenoles totales extraídos fue cercano al valor obtenido con la matriz secada (85 % de lo extraído en seco). Igualmente, se hizo seguimiento a la cinética de extracción y el ajuste de parámetros cinéticos, donde se pudo observar que el proceso en términos de velocidad de extracción no difiere

considerablemente del proceso en seco, mostrando así, la rapidez de la extracción de los polifenoles a partir de cáscara húmeda, a pesar de las posibles diferencias en las características físicas del material. El modelo Peleg modificado sigue describiendo convenientemente la cinética de extracción de polifenoles. Estos resultados son interesantes al momento de considerar el escalamiento de proceso, puesto que a pesar de que la extracción puede verse limitada por la estructura del material en húmedo, el contenido de polifenoles extraídos sigue siendo considerable, permitiendo suponer que no sería necesaria una etapa de secado para el proceso a una mayor escala, disminuyendo los costos asociados con la inversión y funcionamiento.

Referencias bibliográficas

- (1) Pico S, Jaimes J, López-Giraldo LJ, Murillo C. Supercritical extraction of bioactive compounds from cocoa husk:

- study of the main parameter. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*. 2019;91:95-105.
<https://doi.org/10.17533/udea.redin.n91a09>
- (2) Anzules V, Borjas R, Alvarado H, Castro-Cepero V, Julca-Otiniano A. Control cultural, biológico y químico de *Moniliophthora roreri* y *Phytophthora* spp en *Theobroma cacao* 'CCN-51'. *Scientia Agropecuaria*. 2019;10(4):511-520.
<http://dx.doi.org/10.17268/sci.agropecu.2019.04.08>
 - (3) Villamizar-Jaimes A, López-Giraldo LJ. Cáscara de cacao fuente de polifenoles y fibra: simulación de una planta piloto para su extracción. *Respuestas*. 2017;22(1):75-83.
<https://doi.org/10.22463/0122820X.821>
 - (4) Valencia-Avilés E, Ignacio-Figueroa I, Sosa-Martínez E, Bartolomé-Camacho M, Martínez-Flores E, García-Pérez M. Polifenoles: propiedades antioxidantes y toxicológicas. *Revista de la Facultad de Ciencias Químicas*. 2017;16:15 – 29.
 - (5) Jokić S, Gagić T, Knez Z, Šubarić D, Škerget M. Separation of active compound from food by-product (Cocoa Shell) using subcritical water extraction. *Molecules*. 2018;23:1-17.
<https://doi.org/10.3390/molecules23061408>
 - (6) Navarro I, Periago M, García-Alonso F. Estimación de la ingesta diaria de compuestos fenólicos en la población española. *Revista Española de Nutrición Humana y Dietética*. 2017;21(4):320-326.
<http://dx.doi.org/10.14306/renhyd.21.4.357>
 - (7) Market Analysis Report [internet]. USA; 2018. Polyphenols market size, share & trends analysis report by product (grape seed, green tea, cocoa), by application (beverages, food, feed, dietary supplements, cosmetics), and segment forecasts, 2019 – 2025 [citado 22 de feb 2021]. Disponible: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyphenols-market-analysis>
 - (8) Navarro-Hoyos M, Alvarado-Corella D, Moreira-Gonzalez I, Arnaez-Serrano E, Monagas-Juan M. “Polyphenolic composition and antioxidant activity of aqueous and ethanolic extracts from *Uncaria tomentosa* bark and leaves”. *Antioxidants*. 2018;7(5):65.
<https://doi.org/10.3390/antiox7050065>
 - (9) Paz-Díaz H, Agudelo-Valderrama A, Plata-Pastor D, Pacheco-Valderrama M, Salazar-Beleño A, Murillo-Méndez C. Extracto de taninos del fruto piñon de oreja (*Enterolobium cyclocarpum*) como curtiente para piel de conejo común (*Oryctolagus cuniculus*). *Biotechnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*. 2020;19(1):180-190.
[https://doi.org/10.18684/BSAA\(19\)180-190](https://doi.org/10.18684/BSAA(19)180-190)
 - (10) Rodríguez S, Raghavan V. Green extraction techniques from fruit and vegetable waste to obtain bioactive compounds – A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2021:1-21.
<https://doi.org/10.1080/10408398.2021.1901651>
 - (11) Pascual-Pineda L, Alamilla-Beltrán L, Gutiérrez-López G, Azuara E, Flores-Andrade E. Predicción de condiciones de almacenamiento de alimentos deshidratados a partir de una isoterma de adsorción de vapor de agua. *Revista Mexicana de Ingeniería*. 2017;16(1):207 – 220.
<https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=62049878020>
 - (12) Dinh C, Ngoc Y, Tri D, Khanh Q, Nguyen D, Bach L. Extraction conditions

- of polyphenol, flavonoid compounds with antioxidant activity from *Veronia amygdalina* del. Leaves: modeling and optimization of the process using the response surface methodology RSM. *Material Today: Proceedings*. 2019;18:4004-4010.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.342>
- (13) Spigno G, Tramelli L, Faveri D. Effects of extraction time, temperature and solvent on concentration and antioxidant activity of grape marc phenolics. *Journal of Food Engineering*. 2007;22:200-208.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.10.021>
- (14) Shirmohammadli Y, Efhamisizi D, Pizzi A. Tannins as sustainable raw material for green chemistry: A review. *Industrial Crops and Products*. 2018;126:316 – 332.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.10.034>
- (15) Sepúlveda C, Zapata J. Efecto de la temperatura, el pH y el contenido de sólidos sobre los compuestos fenólicos y la actividad antioxidante del extracto de *Bixa orellana* L. *Información Tecnológica*. 2019;30(5):57 – 66.
<http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642019000500057>
- (16) Laila U, Nurhayati R, Khasanah Y, Herawati E, Wiyono T. Preliminary study of cocoa powder's polyphenol extraction by food grade solvent. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019;462:1-6.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/462/1/012037>
- (17) Barzola-Miranda S, Casariego-Año A, Nuñez M, Rodríguez-Sánchez J. Optimización de las condiciones de extracción de los pigmentos de las hojas de teca (*Tectona Grandis* L.) utilizando la metodología de superficie de respuesta. *Ciencia y Tecnología de Alimentos*. 2018;28(2):11-16.
- (18) Kumari B, Tiwari B, Hossain M, Rai D, Brunton Nigel. Ultrasound-assisted extraction of polyphenols from potato peels: profiling and kinetic modelling. *International Journal of Food Science & Technology*. 2017;52(6):1432-1439.
<https://doi.org/10.1111/ijfs.13404>
- (19) Torres-Valenzuela L, Serna-Jiménez J, Pinto V, Vargas D. Evaluación de condiciones de extracción asistida por ultrasonido de compuestos bioactivos de cáscara de pitahaya amarilla. *Revista Lasallista de Investigación*. 2020;17(1):70 – 83.
<https://doi.org/10.22507/rli.v17n1a6>
- (20) Kaderides K, Papaoikonomou L, Serafim M, Goula A. Microwave-assisted extraction of phenolics from pomegranate peels: Optimization, kinetics, and comparison with ultrasounds extraction. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2019;137:1 – 11.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.01.006>
- (21) Bucić-Kojić A, Planinić M, Tomas S, Bilić M, Velić D. Study of solid-liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds. *Journal of Food Engineering*. 2007;81:236-242.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.10.027>
- (22) Chávez R, Ordoñez E. Polifenoles totales, antocianinas y capacidad antioxidante (DPPH y ABTS) durante el procesamiento del licor y polvo de cacao. *Revista ECI Perú*. 2013;10(1):43-51.
<https://doi.org/10.33017/RevECIPeru2013.0006/>
- (23) Toro-Uribe S, Estupiñan R, López-Giraldo LJ. Cocoa husk as a source of natural phenolic antioxidants: comparison of polyphenols and antioxidant activity in *Theobroma cacao*

- beans and husk. Rev. Facultad Nacional de Agronomía. 2014;67(2):664 - 668.
- (24) Zapata S, Tamayo A, Rojano B. Efecto del tostado sobre los metabolitos secundarios y la actividad antioxidante de clones de cacao Colombiano. Rev.Fac.Agr.Medellín. 2015;68(1):7497-7507.
<http://dx.doi.org/10.15446/rfnam.v68n1.47836>
- (25) Zapata S, Tamayo A, Rojano B. Efecto de la fermentación sobre la actividad antioxidante de diferentes clones de cacao colombiano. Revista Cubana de Plantas Medicinales. 2013;18(3):391-404.
- (26) Pico-Hernandez S, Murillo-Mendez C, López-Giraldo LJ. Extraction, separation, and evaluation of antioxidant effect of the different fractions of polyphenols from cocoa beans. Rev.Colomb.Quim. 2020;49(3):19-27.
<https://doi.org/10.15446/rcq.v49n3.84082>
- (27) Kayahan S, Saloglu D. Optimization and kinetic modelling of microwave-assisted extraction of phenolic contents and antioxidants from Turkish artichoke. CyTA – Journal of Food. 2020;18(1):635-643.
<https://doi.org/10.1080/19476337.2020.1800103>
- (28) Strati I, Kostomitsopoulos G, Lytras F, Zoumpoulakis P, Proestos C, Sinanoglou V. Optimization of polyphenol extraction from *Allium ampeloprasum* var. *porrum* through response surface methodology. Foods. 2018;7(10):1 – 10.
<http://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2135/10.3390/foods7100162>
- (29) Contreras C. Influencia del método de secado en parámetros de calidad relacionados con la estructura y el color de manzana y fresa deshidratadas [tesis doctoral en internet]. Valencia (España): Universidad Politécnica de Valencia, Departamento de Tecnología de Alimentos; 2006. 233 p. Disponible en: <https://riunet.upv.es/handle/10251/1932?show=full&locale-attribute=en>
- (30) Sotelo L, Alvis A, Arrázola G. Evaluación de epicatequina, teobromina y cafeína en cáscaras de cacao (*Theobroma cacao* L.), determinación de su capacidad antioxidante. Revista Colombiana de Ciencias Hortícolas. 2015;9(1):124 – 134.
<https://doi.org/10.17584/rcch.2015v9i1.3751>.
- (31) Jokić S, Velić D, Bilić M, Bucić-Kojić A, Inić M, Tomas S. Modelling of the process of solid-liquid extraction of total polyphenols from soybeans. Czech Journal Food Science. 2010;28:206-212.
<https://doi.org/10.17221/200/2009-CJFS>

ANEXO 1

Tabla 1. Número total de corridas experimentales y sus respectivos resultados.

Bloque	Experimentos	Temperatura [°C]	Etanol:Agua [v:v]	Soluto:Solvente [p:v]	Polifenoles Totales [mgEAG/gMS]		Promedio	Desviación
1	1	20	50:50	1:40	23.70	23.52	23.61	0.09
1	2	20	100:0	1:120	13.48	14.05	13.76	0.29
1	3	20	0:100	1:24	12.05	11.89	11.97	0.08
1	4	20	0:100	1:120	21.69	20.08	20.88	0.81
1	5	20	100:0	1:24	16.44	14.48	15.46	0.98
1	6	40	50:50	1:40	27.02	29.27	28.15	1.12
1	7	40	50:50	1:24	21.46	21.90	21.68	0.22
1	8	40	50:50	1:120	42.29	40.95	41.62	0.67
1	9	40	0:100	1:40	18.22	17.39	17.81	0.42
1	10	40	50:50	1:40	28.48	30.92	29.70	1.22
1	11	40	100:0	1:40	17.51	18.79	18.15	0.64
1	12	60	0:100	1:24	11.79	11.31	11.55	0.24
1	13	60	0:100	1:120	36.05	34.16	35.11	0.94
1	14	60	50:50	1:40	26.04	28.42	27.23	1.19
1	15	60	100:0	1:120	19.62	21.72	20.67	1.05
1	16	60	100:0	1:24	18.76	20.86	19.81	1.05
2	17	20	50:50	1:40	21.14	26.34	23.74	2.60
2	18	20	100:0	1:120	15.35	15.37	15.36	0.01
2	19	20	0:100	1:24	11.94	12.82	12.38	0.44
2	20	20	0:100	1:120	23.83	23.42	23.62	0.20
2	21	20	100:0	1:24	15.83	14.81	15.32	0.51
2	22	40	50:50	1:40	27.59	25.43	26.51	1.08
2	23	40	50:50	1:24	17.52	19.09	18.31	0.79
2	24	40	50:50	1:120	43.31	43.24	43.28	0.04
2	25	40	0:100	1:40	18.98	16.76	17.87	1.11
2	26	40	50:50	1:40	27.97	28.29	28.13	0.16
2	27	40	100:0	1:40	17.85	18.24	18.04	0.20
2	28	60	0:100	1:24	10.26	11.37	10.81	0.55
2	29	60	0:100	1:120	31.96	31.39	31.67	0.28
2	30	60	50:50	1:40	25.29	29.31	27.30	2.01
2	31	60	100:0	1:120	20.16	18.96	19.56	0.60
2	32	60	100:0	1:24	17.05	17.19	17.12	0.07

Nota: Bloque 1 y Bloque 2 corresponden a original y duplicado, respectivamente.