

Extracción de aceite proveniente de maqui liofilizado mediante fluido supercrítico CO₂ y caracterización de los compuestos antioxidantes.

C. Sánchez¹, A. Rodríguez¹, F. Reinoso¹, D. Apaza¹, G. Dovale¹, D. González¹, N. Romero¹, A. Espinosa², M. E. Pando², R. Valenzuela², B. Claria², S. P. Aubourg³

¹Departamento de Ciencia de los Alimentos y Tecnología Química, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Carlos Lorca Tobar 964, Santiago 8380494, Chile.
²Departamento de Tecnología Médica, Facultad de Medicina, Universidad de Chile, Independencia 1027, Santiago 8380000, Chile.
³Departamento de Tecnología de los Alimentos, Instituto de Investigaciones Marinas (CSIC), Eduardo Cabello 6, 36208 Vigo, España.
 *camila.sanchez.s@uq.uchile.cl

INTRODUCCIÓN

El maqui (*Aristotelia chilensis* (Mol.) Stuntz) es una baya negra comestible con un alto contenido en antioxidantes, lo que la hace beneficiosa por sus propiedades saludables (Salinas & Caballé, 2020). Para preservar sus propiedades fuera de la temporada de verano, se utiliza la liofilización, un proceso de secado por sublimación en ausencia de oxígeno y a bajas presiones y temperaturas de congelación (Guerrero, 2016).

El maqui en polvo se recomienda para prevenir el envejecimiento, tratar la diabetes y fortalecer las defensas debido a sus propiedades antioxidantes (Salinas & Caballé, 2020). Además, aumenta el rendimiento del proceso de extracción al incrementar la superficie de contacto entre el fruto y el disolvente (Vázquez, 2017).

Los métodos tradicionales de extracción de aceite son lentos y utilizan grandes cantidades de solvente. Por ello, se han desarrollado técnicas de extracción más eficientes, como la extracción con fluidos supercríticos, donde el CO₂ se utiliza comúnmente debido a sus ventajas en términos de seguridad y calidad del aceite extraído (Velasco et al., 2007). La falta de técnicas de extracción y análisis del aceite proveniente de maqui liofilizado puede derivar en acciones fraudulentas, ya que se puede sustituir el maqui por otras bayas similares de menor precio (Vázquez, 2017).

Esta investigación tiene como objetivo aportar nueva información sobre la extracción y caracterización de compuestos antioxidantes del aceite proveniente de maqui liofilizado utilizando el método de extracción mediante fluido supercrítico CO₂ (SFE-CO₂).

METODOLOGÍA

1. Diseño experimental de Box-Behnken.
2. Optimización mediante Metodología de Superficie de Respuesta (MSR).
3. Caracterización de las propiedades físicas y químicas del aceite de maqui por el método de SFE-CO₂ con factores óptimos (SFE-CO₂ óptimo) y comparación con el método Soxhlet.

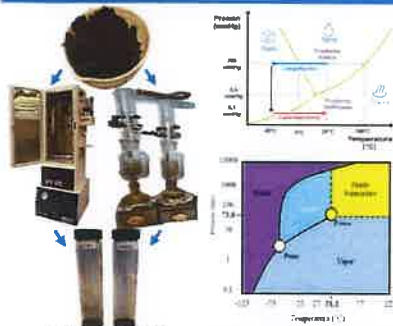


Fig. 1. Método de SFE-CO₂ y Soxhlet. Fig. 2. Proceso de liofilización y diagrama de fases del CO₂.

<p>Rendimiento (% R)</p> $(\%R) = \left(\frac{P_{AM}}{P_{ML}} \right) \times 100$ <p>P_{AM}: Peso aceite de maqui (g) P_{ML}: Peso maqui liofilizado (g)</p>	<p>Estabilidad oxidativa mediante métodos estáticos AOCS (1993)</p> <p>Ácidos grasos libres (Ca 5a-40) Índice de peróxidos (Cd 8b-90) Índice de p-anisidina (Cd 18-90) Valor TOTOX (Cg 3-91) Dienos y trienos (Ti 1a-64)</p>	<p>Composición de ácidos grasos (AG)</p> <p>• GLC: IUPAC (Paquet & Hanunfenne, 1987) AOCS Ce 1j-7 (2009)</p> <p>Tocoles</p> <p>• HPLC: AOCS (1993) Ce 8-89</p>
<p>Medición de color</p> <p>• Colorímetro Lovibond: Color L* a* y b*</p>	<p>Propiedades térmicas</p> <p>• DSC: Programa de temperatura modificado de Gutiérrez (2020)</p>	<p>Capacidad antioxidante Hidrofílico ORAC (C. AOX H-ORAC_{FL}) y Fenoles totales</p> <p>• Lector de fluorescencia y Espectrofotómetro UV/Vis: Fuentes et al. (2018)</p>

RESULTADOS

Tabla 1. Diseño experimental Box-Behnken de 15 experimentos para SFE-CO₂ y resultados de las variables respuestas.

N°	Presión supercrítica (bar)	Tiempo (min)	Temperatura supercrítica (°C)	(% R)	Concentración (ppm) de				
					α-tocoferol	α-tocotrienol	β-tocoferol	γ-tocoferol	δ-tocoferol
1	74	30	48	0,00					
2	187	30	60	3,20	597,70 ± 7,47 ^{ab}	32,78 ± 2,70 ^{ab}	Trazas	93,42 ± 6,63 ^a	Trazas
3	300	30	48	8,81	368,46 ± 3,15 ^{cd}	36,68 ± 0,58 ^a	4,95 ± 0,04 ^a	35,72 ± 0,57 ^b	Trazas
4	300	135	60	8,82	349,34 ± 2,06 ^{cd}	29,39 ± 0,04 ^{cd}	5,70 ± 0,05 ^{cd}	32,86 ± 0,66 ^b	5,51 ± 0,02
5	187	135	48	4,38	323,60 ± 11,47 ^d	14,55 ± 0,28 ^b	Trazas	61,47 ± 4,01 ^b	Trazas
6	187	30	35	8,30	362,59 ± 4,06 ^{cd}	26,34 ± 0,00 ^a	Trazas	44,08 ± 1,01 ^{cd}	Trazas
7	187	240	35	3,71	560,66 ± 11,85 ^d	30,44 ± 1,93 ^{cd}	Trazas	77,60 ± 3,76 ^a	Trazas
8	300	135	35	8,09	325,17 ± 1,47 ^d	33,72 ± 0,72 ^{cd}	Trazas	44,61 ± 0,06 ^{cd}	Trazas
9	187	135	48	8,34	378,47 ± 1,58 ^{cd}	38,70 ± 0,31 ^a	Trazas	50,10 ± 0,25 ^{cd}	Trazas
10	74	240	48	0,00					
11	187	135	48	8,16	373,76 ± 3,74 ^{cd}	46,50 ± 0,81 ^a	6,19 ± 0,04 ^{cd}	38,03 ± 0,38 ^{cd}	Trazas
12	187	240	60	3,79	621,96 ± 13,87 ^d	84,08 ± 1,64 ^a	Trazas	105,40 ± 2,77 ^a	Trazas
13	74	135	35	0,00					
14	300	240	48	9,20	410,90 ± 20,96 ^d	49,04 ± 1,67 ^a	6,56 ± 1,07 ^{cd}	51,07 ± 2,78 ^{cd}	Trazas
15	74	135	60	0,00					

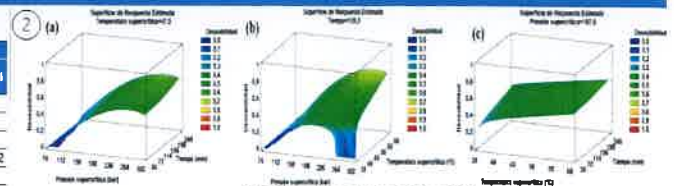


Fig. 3. Gráficas de optimización por MSR estimada de la desactividad según (a) presión supercrítica vs tiempo, (b) presión supercrítica vs temperatura supercrítica y (c) temperatura supercrítica vs tiempo.

Tabla 2. Rendimientos (%) y valores L*, a*, b*, ΔE, C_w y H₂₀ del aceite de maqui.

Método	(% R)	L*	a*	b*	ΔE	C _w	H ₂₀
Soxhlet	8,53 ± 0,16 ^a	-12,35 ± 0,00 ^a	0,13 ± 0,00 ^a	0,04 ± 0,00 ^a	0,14 ± 0,00 ^a	17,10 ± 0,00 ^a	
SFE-CO ₂ óptimo	7,85 ± 0,78 ^b	-10,68 ± 0,00 ^b	0,03 ± 0,00 ^b	0,15 ± 0,00 ^b	0,15 ± 0,00 ^b	78,69 ± 0,00 ^b	

Tabla 3. Análisis de estabilidad oxidativa mediante métodos estáticos, tocoles, capacidad oxidante (H-ORAC_{FL}) y fenoles totales del aceite de maqui.

Método	Acidez libre (% ácido oleico)	Índice de peróxidos (mEq de O ₂ absorbido / kg aceite)	p-anisidina	Valor TOTOX	Dienos	Trienos	Concentración (ppm) de					C. AOX H-ORAC _{FL} (μmol ET / g de aceite)	Fenoles totales (μg EAG/g de aceite)	
							α-tocoferol	α-tocotrienol	PC-8	β-tocoferol	γ-tocoferol			δ-tocoferol
Soxhlet	1,27 ± 0,06 ^a	4,84 ± 0,25 ^a	0 ^a	9,69 ± 0,50 ^a	0,053 ± 0,010 ^a	0,014 ± 0,001 ^a	346,67 ± 1,92 ^a	28,00 ± 0,19 ^a	15,10 ± 0,50 ^a	Trazas	49,93 ± 0,81 ^a	Trazas	21,91 ± 0,03 ^b	5,74 ± 0,05 ^b
SFE-CO ₂ óptimo	1,20 ± 0,13 ^a	4,85 ± 0,35 ^a	0 ^a	9,69 ± 0,69 ^a	0,005 ± 0,000 ^a	0,000 ± 0,000 ^a	735,14 ± 19,19 ^b	52,70 ± 0,18 ^b	10,00 ± 0,07 ^b	5,10 ± 0,60	97,02 ± 3,85 ^b	7,40 ± 1,13	21,91 ± 0,03 ^b	5,74 ± 0,05 ^b

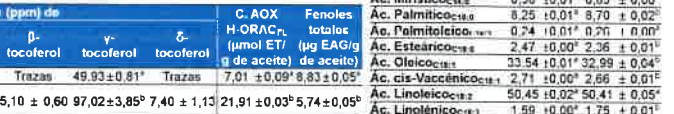


Tabla 4. Composición de AG, expresados en g de AG/100 g de AGT del aceite de maqui.

Ácidos grasos	Soxhlet	SFE-CO ₂ óptimo
Ac. Láurico _{C12:0}	0,17 ± 0,01 ^a	0,22 ± 0,02 ^a
Ac. Mirístico _{C14:0}	0,58 ± 0,01 ^a	0,65 ± 0,00 ^a
Ac. Palmítico _{C16:0}	8,25 ± 0,01 ^a	8,70 ± 0,02 ^a
Ac. Palmítico _{insaturado}	0,74 ± 0,01 ^a	0,70 ± 0,00 ^a
Ac. Estearico _{C18:0}	2,47 ± 0,00 ^a	2,36 ± 0,01 ^a
Ac. Oleico _{C18:1}	33,54 ± 0,01 ^a	32,99 ± 0,04 ^a
Ac. cis-Vaccínico _{C18:1}	2,71 ± 0,00 ^a	2,66 ± 0,01 ^a
Ac. Linoleico _{C18:2}	50,45 ± 0,02 ^a	50,41 ± 0,05 ^a
Ac. Linolenico _{C18:3}	1,99 ± 0,00 ^a	1,75 ± 0,01 ^a

CONCLUSIONES

El método de SFE-CO₂ para obtener aceite de maqui proveniente de maqui liofilizado:

1. De los 15 experimentos del diseño Box-Behnken, se destaca que se obtuvo un rendimiento nulo a 74 bar y mayor a 300 bar. En tocoles, la mayor concentración se logró a 187 bar y 60 °C. Así, las condiciones afectan tanto al rendimiento como a los compuestos antioxidantes (tocolos).
2. Para obtener un mayor rendimiento (%) y concentración de tocoles (ppm) sus condiciones óptimas son: 274 bar, 240 min y 60 °C.
3. Presenta similitudes con el método Soxhlet, pero se diferencia al obtener una mayor cantidad de tocoles y capacidad antioxidante (H-ORAC_{FL}).

REFERENCIAS

American Oil Chemists Society AOCS (1993). Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. Official Methods Book 9-83. Champaign, IL: AOCS. 8-99

American Oil Chemists Society AOCS (2009). Determination of cis- trans- Saturated Monounsaturated and Polyunsaturated Fatty Acids in Extracted Fats by Capillary GLC. AOCS Official Methods Book 9-137.

Fuentes Pareda, Tadeo, Cruz, Jiménez & Romero (2018). Effect of the composition of extra virgin olive oils on the differentiation and antioxidant capacities of olive monovariety. Food Chemistry 250:209-219.

Guerrero, 2016. Síntesis de los compuestos de ácidos grasos esenciales (monounsaturados) de aceites grasos vegetales de cañahuate (Copaifera langsdorffii) (EPA-CHA) aceites de sésamo y ácido palmítico (palmitatos de CO₂ supercrítico). Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. Santiago, Chile. 246.

Paquet & Hanunfenne (1987). IUPAC. Standard methods for the analysis of oils. Fat and cholesterol. Elsevier Science.

Salinas & Caballé (2020). Maqui: el fruto negro de mayor importancia en Chile. Instituto Forestal. 2020. p. 249.

Vázquez, 2017. Síntesis y caracterización de derivados de aceites de maqui (Aristotelia chilensis) en maqui (Aristotelia chilensis). Un estudio de caso. p. 87. Grupo en Química Agraria. Universidad Austral de Chile. 2017. p. 8. 01. Memoria de título.

Velasco, 2007. Diseño y optimización de métodos de extracción y análisis de compuestos en maqui (Aristotelia chilensis). Un estudio de caso. p. 87. Grupo en Química Agraria. Universidad Austral de Chile. 2017. p. 8. 01. Memoria de título.

Velasco, Vilada & Carrera (2007). Aplicación de los fluidos supercríticos en la Agroindustria. Departamento de Agroindustria. Universidad del Cauca. Cauca. Información Tecnológica. p. 14.

AGRADECIMIENTOS

Al financiamiento del Proyecto Fondecyt: Regular N°1221633.