



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Optimización del proceso de extracción de oleorresinas de *Capsicum frutescens* L. aplicando la tecnología de fluidos supercríticos y extracción asistida por ultrasonido.

Jimmy Alexander López Narváez

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería y administración, Departamento de Ingeniería.
Palmira, Colombia
2017.

Optimización del proceso de extracción de oleorresinas de *Capsicum frutescens* L. aplicando la tecnología de fluidos supercríticos y extracción asistida por ultrasonido.

Jimmy Alexander López Narváez

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería Agroindustrial.

Director:

Ph,D. Hugo Alexander Martínez Correa

Codirector:

Ph,D. Luis Eduardo Ordóñez Santos

Línea de Investigación:

Agroindustria de productos alimentarios – Agroindustria de productos no alimentarios.

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación en Procesos Agroindustriales

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería y Administración, Departamento de Ingeniería.

Palmira, Colombia

2017.

A mi madre, cuyo espíritu siempre me ha motivado y me ha dado la fuerza para seguir adelante en cada proyecto que emprendo.

Agradecimientos

Sistema General de Regalías para Ciencia Tecnología e Innovación del gobierno de Colombia por financiar esta investigación a través del proyecto “Desarrollo de un sistema agroindustrial rural competitivo en una bioregión del valle del cauca”.

Profesor Hugo Alexander Martínez Correa, director de la investigación y docente de la Universidad Nacional de Colombia Sede Palmira, por su constante acompañamiento, disposición y enseñanzas en el desarrollo de esta investigación.

Profesor Luis Eduardo Ordóñez Santos, codirector de esta Investigación y docente de la Universidad Nacional de Colombia Sede Palmira, por su permanente apoyo, voluntad, motivación e instrucción.

Laboratorio de Tecnología de Leches, Laboratorio de Tecnología de Frutas y Hortalizas, Laboratorio de Química, Bioquímica y Fitoquímica y Laboratorio de Operaciones Unitarias y Procesos Agroindustriales de la Universidad Nacional de Colombia Sede Palmira; a sus coordinadores y auxiliares por facilitar el desarrollo de las actividades experimentales.

Resumen

Se optimizó el proceso de extracción de oleorresina de *Capsicum frutescens* L. aplicando la tecnología de fluidos supercríticos (SFE) y extracción asistida por ultrasonido (UAE). Se evaluó el efecto de la temperatura (35,9°C - 64,1°C) y presión (219,3 bar - 360,7 bar) de extracción con CO₂ supercrítico, y del tiempo (5 min - 25 min), temperatura (35°C - 65°C) y amplitud (20% - 60%) en la extracción asistida por ultrasonido, sobre el rendimiento (Y), carotenoides totales (CCT), fenoles totales (CFT), capsaicinoides (CCA), índice ASTA y coordenadas CIE_{L*a*b*}. Los resultados fueron analizados mediante la metodología de superficie de respuesta y comparados con los obtenidos por el método Soxhlet. En SFE, las respuestas Y (14,44%) y CCA (1246,08 mg/100 g de materia prima) fueron maximizadas a 64,1°C y 219,3 bar; CCT (7566,9 µg/g de oleorresina) y ASTA (245,29) a 64,1°C y 360,7 bar, y CFT a 52,1°C y 285,0 bar (46,92 mg EAG/g de oleorresina). En UAE las respuestas Y (16,33%) y CCA (1513,44 mg/100 g de materia prima) se maximizaron con 25 minutos, 65°C y 60% de amplitud; CCT (8044,42 µg/g de oleorresina) con 12,47 min, 35°C y 37,8% de amplitud y CFT (49,50 mg EAG/g de oleorresina) con 5 min, 65°C y 20% de amplitud. Y, CFT y CCA predichos en UAE fueron superiores a los obtenidos con SFE y con el método Soxhlet, mientras que mayor CCT y ASTA fueron obtenidos con este último. La baja variación entre los resultados predichos y los experimentales mostró un nivel de ajuste y capacidad predictiva adecuada de los modelos. UAE demostró ser una técnica eficiente para la obtención de oleorresinas de *C. frutescens* L. SFE demostró mejor Y, CFT y CCA que la extracción convencional.

Palabras clave: Capsicum, capsaicinoides, ultrasonido, supercríticos, Soxhlet.

Abstract

Extraction process of *Capsicum frutescens* L. oleoresin using supercritical fluids technology (SFE) and ultrasound assisted extraction (UAE) was optimized. The effect of the temperature (35,9°C - 64,1°C) and pressure (219,3 bar - 360,7 bar) of extraction with supercritical CO₂, and time (5 min - 25 min), temperature (35°C - 65°C) and amplitude (20% - 60%) in ultrasound assisted extraction was evaluated over the yield (Y), total carotenoids (CCT), total phenols (CFT), capsaicinoids (CCA), ASTA index and CIE_{L*a*b*} coordinates. Results were analyzed by response surface methodology and compared with the Soxhlet method results. In SFE, the responses Y (14,44%) and CCA (1246,08 mg/100 g of raw matter) were maximized at 64,1°C and 219,3 bar; CCT (7566,9 µg/g of oleoresin) and ASTA (245,29) at 64,1°C and 360,7 bar, and CFT at 52,1°C y 285,0 bar (46,92 mg EAG/g of oleoresin). In UAE, the responses Y (16,33%) and CCA (1513,44 mg/100 g of raw matter) were maximized with 25 min., 65°C and 60% of amplitude; CCT (8044,42 µg/g of oleoresin) with 12,47 min, 35°C and 37,8% of amplitude, and CFT (49,50 mg EAG/g of oleoresin) with 5 min, 65°C and 20% of amplitude. Predicted Y, CFT and CCA in UAE were higher than those obtained with SFE and Soxhlet method, while higher CCT and ASTA were obtained with the latter. The low variation between the predicted and experimental results showed a good fit and adequate predictive capacity of the models. UAE proved to be an efficient technique for obtaining oleoresins from *C. frutescens* L. SFE demonstrated better Y, CFT and CCA than conventional extraction.

Keywords: Capsicum, capsaicinoids, ultrasound, supercritical, Soxhlet.

Contenido

	Pág.
Lista de figuras.....	xv
Lista de tablas	xix
Introducción	21
Objetivos.....	25
Hipótesis.....	27
1. Marco teórico.....	29
1.1 Clasificación e importancia de la especie	29
1.2 Oleorresinas de <i>Capsicum</i>	35
1.3 Técnicas de extracción de oleorresinas de <i>Capsicum</i>	40
1.4 Estado del arte	50
Referencias	58
2. Metodología.....	65
2.1 Materia prima	66
2.2 Reactivos	67
2.3 Extracción de oleorresinas mediante el método convencional.....	68
2.3.1 Determinación del rendimiento global en la extracción.	68
2.3.2 Determinación del contenido de carotenoides totales.	68
2.3.3 Determinación del contenido de fenoles totales	69
2.3.4 Determinación del contenido de capsaicinoides	70
2.3.5 Determinación del índice de color	71
2.3.6 Determinación de las coordenadas de color CIE _{L*a*b*}	71
Referencias	72
3. Optimización del proceso de extracción de oleorresina de <i>Capsicum frutescens</i> L. con CO₂ supercrítico.....	73
Resumen	73
3.1 Introducción.....	74
3.2 Materiales y métodos	76
3.2.1 Reactivos y materia prima	76

3.2.2	Extracción con fluidos supercríticos	76
3.2.3	Determinación del rendimiento global en la extracción	78
3.2.4	Caracterización de extractos	79
3.2.5	Diseño experimental y análisis estadístico.	79
3.3	Resultados y discusión	81
3.3.1	Materia prima	81
3.3.2	Cinética de extracción	82
3.3.3	Rendimiento global de extracción.....	84
3.3.4	Contenido de carotenoides totales	88
3.3.5	Contenido de fenoles totales	92
3.3.6	Contenido de capsaicina	95
3.3.7	Índice de color ASTA y coordenadas CIE _{L*a*b*}	98
3.3.8	Validación de condiciones óptimas.....	104
3.4	Conclusiones	104
	Referencias	105
4.	Extracción asistida por ultrasonido: Barrido preliminar.....	109
	Resumen.....	109
4.1	Introducción	110
4.2	Materiales y métodos.....	111
4.2.1	Reactivos y materia prima	111
4.2.2	Extracción asistida por ultrasonido	112
4.2.3	Determinación del rendimiento global	113
4.2.4	Contenido de carotenoides totales	113
4.2.5	Compuestos fenólicos totales	113
4.2.6	Diseño experimental y análisis estadístico	114
4.3	Resultados y discusión	114
4.3.1	Efecto de la relación sólido/solvente.....	114
4.3.2	Efecto del tiempo.....	116
4.3.3	Efecto de la amplitud.....	118
4.3.4	Efecto de la temperatura	120
4.4	Conclusiones	121
	Referencias	121
5.	Optimización del proceso de extracción de oleorresina de <i>Capsicum frutescens</i> L. asistida por ultrasonido.	125
	Resumen.....	125
5.1	Introducción	126
5.2	Materiales y métodos.....	127
5.2.1	Reactivos y materia prima	127
5.2.2	Extracción asistida por ultrasonido	128
5.2.3	Caracterización de extractos	128
5.2.4	Diseño de experimentos y análisis estadístico	129
5.3	Resultados y discusión	131
5.3.1	Rendimiento global.....	131
5.3.2	Contenido de carotenoides totales	136
5.3.3	Contenido de fenoles totales	140
5.3.4	Contenido de capsaicina	144
5.3.5	Índice de color ASTA y coordenadas CIE _{L*a*b*}	148

5.3.6 Validación de condiciones óptimas	157
5.4 Conclusiones.....	158
Referencias	159
6. Conclusiones generales	163
7. Recomendaciones.....	165
A. Anexo: Curva de calibración para la determinación de compuestos fenólicos totales	165
B. Anexo: Curva de calibración para la determinación de Capsaicina.....	165
C. Anexo: Espectro de solución estándar de capsaicina	165
D. Anexo: Producción académica asociada.....	165

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1. Frutos de ají Tabasco (<i>C. frutescens</i> L.).....	29
Figura 1-2: Estructura molecular general de los capsaicinoides, de la capsaicina, dihidrocapsaicina y componentes minoritarios	31
Figura 1-3: Estructura molecular de principales carotenoides identificados en algunas variedades de <i>Capsicum</i>	33
Figura 1-4: Grupo funcional de los compuestos fenólicos	34
Figura 1-5: Estructura básica de un flavonoide	34
Figura 1-6. Diagrama de fases sólido/líquido/gas/fluido supercrítico.....	42
Figura 1-7: Diagrama de fase del dióxido de carbono	43
Figura 1-8: Cavitación producida en el tratamiento ultrasonido	46
Figura 2-1: Esquema general de la metodología de investigación	65
Figura 2-2. Localización del municipio de Guacarí en el Valle del Cauca	66
Figura 3-1. Diagrama de equipo de extracción con fluidos supercríticos	77
Figura 3-2. Equipo SFE 100 y distribución de la materia prima en vaso extractor.....	77
Figura 3-3. Cinética de SFE de oleorresina de <i>Capsicum</i> y curva integral de extracción para el tratamiento 7.....	83
Figura 3-4. Superficie de respuesta y gráfica de contorno para rendimiento global de extracción de oleorresina de <i>C. frutescens</i> L. con CO ₂ supercrítico.	87
Figura 3-5. Gráfica de optimización para rendimiento global de extracción de oleorresina de <i>C. frutescens</i> L. con CO ₂ supercrítico	88
Figura 3-6. Superficie de respuesta y gráfica de contorno para carotenoides totales en oleorresina de <i>C. frutescens</i> L. extraída con CO ₂ supercrítico.....	90
Figura 3-7. Grafica de optimización para carotenoides totales en oleorresina de <i>C. frutescens</i> L. extraída con CO ₂ supercrítico.....	91
Figura 3-8. Superficie de respuesta y gráfica de contorno para fenoles totales en oleorresina de <i>C. frutescens</i> L. extraída con CO ₂ supercrítico.....	93
Figura 3-9. Grafica de optimización para fenoles totales en oleorresina de <i>C. frutescens</i> L. extraída con CO ₂ supercrítico.....	95
Figura 3-10. Superficie de respuesta y gráfica de contorno para contenido de capsaicina en oleorresina de <i>C. frutescens</i> L. extraída con CO ₂ supercrítico.....	96

Figura 3-11. Gráfica de optimización para contenido de capsaicina en oleorresina de <i>C. frutescens</i> L. extraída con CO ₂ supercrítico	97
Figura 3-12. Superficie de respuesta y gráfica de contorno para índice de color ASTA de oleorresina de <i>C. frutescens</i> L. extraída con CO ₂ supercrítico.	99
Figura 3-13. Correlación entre índice de color ASTA y carotenoides totales en oleorresina extraída con CO ₂ supercrítico.	99
Figura 3-14. Gráfica de optimización para índice de color ASTA de oleorresina de <i>C. frutescens</i> L. extraída con CO ₂ supercrítico.	100
Figura 3-15. Superficie de respuesta y gráfica de contorno para las coordenadas de color de oleorresina de <i>C. frutescens</i> L. extraída con CO ₂ supercrítico.	102
Figura 4-1. Sistema para la extracción de oleorresina de <i>C. frutescens</i> asistida por ultrasonido.	112
Figura 4-2. Efecto de la relación sólido/solvente y tiempo de UAE, sobre el rendimiento global, contenido de carotenoides y compuestos fenólicos en la oleorresina de <i>C. frutescens</i> L.	115
Figura 4-3. Efecto de la amplitud y temperatura de UAE, sobre el rendimiento global, contenido de carotenoides y compuestos fenólicos en la oleorresina de <i>C. frutescens</i> L.	119
Figura 5-1. Superficie de respuesta y gráfica de contorno para rendimiento global de extracción de oleorresina de <i>C. frutescens</i> L. asistida por ultrasonido	135
Figura 5-2. Gráfica de optimización para rendimiento global de extracción de oleorresina de <i>C. frutescens</i> L. asistida por ultrasonido.....	136
Figura 5-3. Superficies de respuesta y gráficas de contorno para contenido de carotenoides totales en oleorresina de <i>C. frutescens</i> L., obtenida por extracción asistida por ultrasonido.	138
Figura 5-4. Gráfica de optimización para contenido de carotenoides totales en oleorresina de <i>C. frutescens</i> L. obtenida por extracción asistida por ultrasonido.....	140
Figura 5-5. Superficies de respuesta y gráficas de contorno para contenido de fenoles totales en oleorresina de <i>C. frutescens</i> L., obtenida por extracción asistida por ultrasonido.	142
Figura 5-6. Gráfica de optimización para contenido de fenoles totales en oleorresina de <i>C. frutescens</i> L. obtenida por extracción asistida por ultrasonido.	143
Figura 5-7. Superficies de respuesta y gráficas de contorno para contenido de capsaicina en oleorresina de <i>C. frutescens</i> L., obtenida por extracción asistida por ultrasonido.....	145
Figura 5-8. Gráfica de optimización para contenido de capsaicina en oleorresina de <i>C. frutescens</i> L. obtenida por extracción asistida por ultrasonido.	147
Figura 5-9. Correlación entre índice de color ASTA y carotenoides totales en oleorresina extraída con asistencia de ultrasonido.	148
Figura 5-10. Superficies de respuesta y gráficas de contorno para índice de color ASTA de oleorresina de <i>C. frutescens</i> L., obtenida por extracción asistida por ultrasonido.....	149
Figura 5-11. Superficies de respuesta y gráficas de contorno para <i>L*</i> en oleorresina de <i>C. frutescens</i> L., obtenida por extracción asistida por ultrasonido	151
Figura 5-12. Superficies de respuesta y gráficas de contorno para <i>a*</i> en oleorresina de <i>C. frutescens</i> L., obtenida por extracción asistida por ultrasonido	153

Figura 5-13. Superficies de respuesta y gráficas de contorno para b^* en oleorresina de <i>C. frutescens</i> L., obtenida por extracción asistida por ultrasonido.....	154
Figura 5-14. Superficies de respuesta y gráficas de contorno para C^* en oleorresina de <i>C. frutescens</i> L., obtenida por extracción asistida por ultrasonido.	156
Figura 5-15. Superficies de respuesta y gráficas de contorno para h en oleorresina de <i>C. frutescens</i> L., obtenida por extracción asistida por ultrasonido.....	157

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1. Pungencia de algunas variedades de <i>Capsicum</i>	37
Tabla 1-2: Aplicaciones de la tecnología de extracción con fluidos supercríticos.....	44
Tabla 1-3: Aspectos relevantes de trabajos de investigación en el tema de extracción de oleorresinas de <i>Capsicum</i>	52
Tabla 3-1. Programa de limpieza del equipo de extracción con fluidos supercríticos.....	78
Tabla 3-2. Diseño compuesto central rotacional para la extracción de oleorresina de <i>C. frutescens</i> L. con CO ₂ supercrítico.	80
Tabla 3-3. Tamizado de materia prima usada en las extracciones	82
Tabla 3-4. Análisis de varianza en extracción de oleorresina de <i>C. frutescens</i> con CO ₂ supercrítico.....	86
Tabla 3-5. Resumen de análisis estadístico y modelo matemáticos según la variable de respuesta.	87
Tabla 3-6. Resumen de análisis de varianza para coordenadas de color de oleorresina de <i>C. frutescens</i> L. extraída con CO ₂ supercrítico	101
Tabla 3-7. Validación de modelos matemáticos para rendimiento y contenido de capsaicinoides totales en extracción con CO ₂ supercrítico.	104
Tabla 4-1. Diseño experimental usado en la extracción de oleorresinas asistida por ultrasonido – barrido preliminar.	112
Tabla 5-1. Diseño Box-Behnken para la extracción de oleorresina de <i>C. frutescens</i> L. asistida por ultrasonido.....	130
Tabla 5-2. Análisis de varianza en extracción de oleorresina de <i>C. frutescens</i> L. asistida por ultrasonido.....	132
Tabla 5-3. Resumen de análisis estadístico y modelos matemáticos según la variable de respuesta, para la extracción de oleorresinas asistida por ultrasonido.	133
Tabla 5-4. Resumen de análisis de varianza para coordenadas de color de oleorresina de <i>C. frutescens</i> L. extraída con asistencia de ultrasonido	151
Tabla 5-5. Validación de modelos matemáticos para rendimiento y contenido de capsaicinoides totales en extracción asistida por ultrasonido.	158

Introducción

En Colombia, a pesar de que el ají fue priorizado dentro del Plan de Negocios del Sector Hortofrutícola 2010 – 2014 del Gobierno Nacional, su cadena agroindustrial es aún de escaso crecimiento, ya que pocas empresas están dedicadas a la transformación y comercialización de productos derivados del ají. La cadena de agregación de valor no se ha desarrollado de forma significativa, y la actividad de las pocas empresas que existen, se centra principalmente en la producción de ají deshidratado, salsa y pasta de ají. Un producto de mayor valor agregado que se extrae a partir de esta hortaliza es su respectiva oleoresina definida como un producto obtenido de especias o plantas aromáticas mediante el uso de uno o varios solventes (ISO, 2013). En el mercado internacional, 1 Litro de oleoresina con 10% de capsaicina tiene un costo de alrededor de \$113,33 USD; sin embargo, su extracción mediante métodos convencionales hace uso de solventes nocivos para la salud humana y el medio ambiente, esto crea la necesidad de explorar nuevas tecnologías que permitan obtener el extracto de forma eficiente y segura.

A nivel mundial, existe una tendencia creciente en las cifras de producción y consumo del género *Capsicum* y de sus derivados en los últimos años. Sus especies han despertado cierto interés en la industria por los recientes estudios que demuestran que su uso o consumo genera efectos analgésicos, anti cancerígenos, cardiovasculares, gastrointestinales, dermatológicos, entre otros (Rollyson et al., 2014). Por otra parte, la aplicación en el sector alimentario y no alimentario se ha potenciado por algunas características sensoriales que resultan atractivas, como el color y la propiedad pungente debida a la presencia de capsaicinoides en ciertas especies (Duarte et al., 2004).

China es el país con la mayor producción de *Capsicum* (Chili) a nivel mundial seguido de México y Turquía con 15'800.000; 2'294.400 y 2'159.340 de toneladas respectivamente en el año 2013 (FAOSTAT, 2017). Para este mismo año, Colombia reportó una producción de 23.715 toneladas de ají, mostrando un incremento de aproximadamente el 41% respecto a la producción del año 2010; los departamentos más productores fueron Magdalena (12.597 Ton), Valle del Cauca (2.333 Ton), Córdoba (1.800 Ton) y La Guajira (1.627 Ton) (AGRONET, 2017). Aunque la producción se ha incrementado considerablemente, Colombia no cuenta con un mercado interno que logre absorber una producción importante de ají, esto debido al escaso desarrollo agroindustrial del producto y el bajo consumo per cápita que en 2013 (último año reportado por la FAO) fue 1,16 kg, mientras que el consumo promedio mundial fue de 4,16 kg/habitante (DANE, 2013). A pesar de que Colombia tiene las condiciones ambientales que permiten el cultivo de ají en varios departamentos, pocas empresas están dedicadas a su transformación y comercialización, se ha reportado la presencia de la empresa comercializadora y procesadora COMEXA que vende sus productos bajo la marca "Amazon", TECNOAJÍ y HUGO RESTREPO Y CIA. C.I., esta última con mercado en América del Norte, Europa y Medio oriente (Rugeles et al., 2010); no obstante, la producción de oleorresinas de *Capsicum* no es el fuerte de estas empresas.

El método convencional de extracción de oleorresinas de *Capsicum*, el cual consiste en una extracción sólido-líquido tipo Soxhlet, implica inconvenientes como tiempo de extracción alto, uso de elevado volumen de solvente, degradación de compuestos termolábiles y mayor requerimiento energético si se tiene en cuenta que para obtener la oleorresina, este se debe evaporar una vez terminado el proceso de extracción (Lijun Wang & Weller, 2006). Algunos de los solventes comúnmente usados son hexano, acetona y éter; por ser derivados de la industria petrolera su manejo implica una problemática de tipo ambiental, económica y social, por lo que se hace necesario el estudio de nuevas tecnologías que superen estos limitantes y que permitan el crecimiento del sector agroindustrial de forma competitiva y sostenible. Las tecnologías de extracción no convencionales usadas para la obtención de oleorresinas de *Capsicum*, como lo son la extracción asistida por ultrasonido (UAE) y la extracción con fluidos supercríticos (SFE) superan varias de estas desventajas.

La producción de oleorresinas a través de una tecnología segura y ambientalmente amigable, permite generar un producto de alto valor abriendo las posibilidades de comercialización a nivel nacional e internacional; igualmente, el campo de aplicación de un producto rico en compuestos bioactivos, obtenido mediante técnicas seguras, puede diversificarse incrementando la posibilidad de usos en los que la oleorresina pueda incursionar. El comercio de derivados se da principalmente como pasta de ají, por lo que en la medida en que se aborden técnicas orientadas a la obtención de productos con alto valor agregado, se contribuirá al desarrollo de este sector productivo, sector que en el Valle del Cauca ha venido creciendo en los últimos años y se proyecta como promisorio.

Pese a que las técnicas de extracción de oleorresinas con fluidos supercríticos (SFE) y extracción asistida por ultrasonido (UAE) se vienen abordando desde algunos años atrás, los estudios realizados pocas veces están incluidos dentro de proyectos que involucren tanto el sector industrial como las comunidades que se dedican a la producción de la hortaliza. Esta investigación pretende evaluar metodologías eficientes para la extracción de oleorresinas a partir de ají tabasco (*Capsicum frutescens* L.), proyectando el uso de los resultados obtenidos en un escenario futuro, por las asociaciones productoras de ají que hacen parte del proyecto “Desarrollo de un Sistema Agroindustrial Rural Competitivo en una Bioregión del Valle del Cauca”. Este proyecto financiado por el Sistema General de Regalías para Ciencia Tecnología e Innovación del gobierno de Colombia y ejecutado por la Universidad del Valle y la Universidad Nacional de Colombia sede Palmira, incluyó las fases de cultivo, transformación y mercadeo de productos; dentro del componente de cultivo de ají se involucraron técnicas agronómicas como lo es la de Reserva Energética del Suelo (RES) la cuál es un indicador sintético de la condición del mismo. Este indicador se complementó con las recomendaciones en las actividades de manejo del cultivo como fertilización, labranza y riego. Por tratarse de una materia prima obtenida mediante tecnologías de cultivo específicas, es importante estudiar el potencial para la obtención de productos como la oleorresina, ya que es posible encontrar diferencias notorias respecto a los resultados obtenidos en otros estudios que hayan usado la misma especie como objeto de trabajo.

Por otro lado, la optimización de la extracción de oleorresinas con fluidos supercríticos (SFE) y extracción asistida por ultrasonido (UAE) a partir de las variedades pungentes de *Capsicum*, se ha centrado principalmente en la recuperación de capsaicinoides; sin

embargo, las oleorresinas poseen otros compuestos bioactivos como lo son carotenoides y compuestos fenólicos, cada uno de naturaleza química y comportamiento diferente durante el proceso de extracción, lo cual debe ser tenido en cuenta para establecer las condiciones de operación óptimas para extraer una oleorresina rica en estos compuestos, o que permitan el fraccionamiento de la misma dependiendo de los requerimientos de la industria. Por lo anterior, en esta investigación se optimizó el proceso de extracción de oleorresinas de *Capsicum frutescens* L. (ají tabasco) aplicando la tecnología de fluidos supercríticos y extracción asistida por ultrasonido. Se evaluó la influencia de las variables de cada proceso sobre el rendimiento, contenido de capsaicinoides totales, carotenoides totales, fenoles totales, y color de la oleorresina, para responder a la pregunta de investigación ¿Cuáles son los valores óptimos en las variables de proceso, que permiten obtener una oleorresina con alto rendimiento y excelente calidad?

Este documento se presenta iniciando con los objetivos de la investigación, el capítulo 1 corresponde al componente teórico y estado del arte; en el capítulo 2 se muestra la metodología para el cumplimiento de los objetivos, detallando los procedimientos comunes entre las técnicas trabajadas; el capítulo 3 expone en formato tipo artículo científico los resultados referentes a la extracción con CO₂ supercrítico, este mismo formato se usó para presentar los resultados de los capítulos 4 y 5 correspondientes a la fase preliminar y la fase de optimización de la extracción asistida por ultrasonido, respectivamente. Las conclusiones y recomendaciones de la investigación se exponen en el capítulo 6 y 7, respectivamente. La bibliografía consultada se muestra al final de cada capítulo.

Objetivos

General

Optimizar el proceso de extracción de oleorresina de *Capsicum frutescens* L. aplicando la tecnología de fluidos supercríticos y extracción asistida por ultrasonido.

Específicos

- Evaluar la influencia de la presión y la temperatura de extracción mediante la tecnología de fluidos supercríticos, sobre el rendimiento, contenido de capsaicinoides, carotenoides, fenoles totales, y color de la oleorresina de *Capsicum frutescens* L.
- Evaluar la influencia de la temperatura, la relación solido/solvente, la amplitud y el tiempo de extracción asistida por ultrasonido, sobre el rendimiento, contenido de capsaicinoides, carotenoides, fenoles totales y color de la oleorresina de *Capsicum frutescens* L.

Hipótesis

Hipótesis alternativas (H₁).

- La presión y la temperatura de extracción mediante la tecnología de fluidos supercríticos, tienen efecto sobre el rendimiento, contenido de capsaicinoides, carotenoides, fenoles totales, y color de la oleorresina de *Capsicum frutescens* L.
- La temperatura, la relación sólido/solvente, la amplitud y el tiempo de extracción asistida por ultrasonido, tienen efecto sobre el rendimiento, contenido de capsaicinoides, carotenoides, fenoles totales y color de la oleorresina de *Capsicum frutescens* L.

- Chromatography A*, 1218(18), 2505–2512.
<http://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.02.059>
- Boonkird, S., Phisalaphong, C., & Phisalaphong, M. (2008). Ultrasound-assisted extraction of capsaicinoids from *Capsicum frutescens* on a lab- and pilot-plant scale. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(6), 1075–1079.
<http://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.04.010>
- Carrera, C., Ruiz-Rodríguez, A., Palma, M., & Barroso, C. G. (2012). Analytica Chimica Acta Ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from grapes. *Analytica Chimica Acta*, 732, 100–104. <http://doi.org/10.1016/j.aca.2011.11.032>
- Cheng, X., Zhang, M., Xu, B., Adhikari, B., & Sun, J. (2015). Ultronics Sonochemistry The principles of ultrasound and its application in freezing related processes of food materials : A review. *Ultrasonics - Sonochemistry*, 27, 576–585.
<http://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.04.015>
- Chinn, M. S., Sharma-Shivappa, R. R., & Cotter, J. L. (2011). Solvent extraction and quantification of capsaicinoids from *Capsicum chinense*. *Food and Bioprocess Processing*, 89(4), 340–345. <http://doi.org/10.1016/j.fbp.2010.08.003>
- De Aguiar, A. C., Sales, L. P., Coutinho, J. P., Barbero, G. F., Godoy, H. T., & Martínez, J. (2013). Supercritical carbon dioxide extraction of *Capsicum* peppers: Global yield and capsaicinoid content. *Journal of Supercritical Fluids*, 81, 210–216.
<http://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.05.008>
- Dong, J., Liu, Y., Liang, Z., & Wang, W. (2010). Investigation on ultrasound-assisted extraction of salvianolic acid B from *Salvia miltiorrhiza* root. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(1), 61–65. <http://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.05.006>
- Fernández-Ronco, M. P., Gracia, I., De Lucas, A., & Rodríguez, J. F. (2013). Extraction of *Capsicum annuum* oleoresin by maceration and ultrasound-assisted extraction: Influence of parameters and process modeling. *Journal of Food Process Engineering*, 36(3), 343–352. <http://doi.org/10.1111/j.1745-4530.2012.00702.x>
- Fernández-Ronco, M. P., Ortega-Noblejas, C., Gracia, I., De Lucas, A., García, M. T., & Rodríguez, J. F. (2010). Supercritical fluid fractionation of liquid oleoresin capsicum: Statistical analysis and solubility parameters. *Journal of Supercritical Fluids*, 54(1), 22–29. <http://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.03.011>
- Giuffrida, D., Dugo, P., Torre, G., Bignardi, C., Cavazza, A., Corradini, C., & Dugo, G. (2013). Characterization of 12 *Capsicum* varieties by evaluation of their carotenoid profile and pungency determination. *Food Chemistry*, 140(4), 794–802.
<http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.09.060>
- González-Zamora, A., Sierra-Campos, E., Luna-Ortega, J. G., Pérez-Morales, R., Rodríguez Ortiz, J. C., & García-Hernández, J. L. (2013). Characterization of Different *Capsicum* Varieties by Evaluation of Their Capsaicinoids Content by High Performance Liquid Chromatography, Determination of Pungency and Effect of High Temperature Alberto. *Molecules*, 18, 13471–13486.
<http://doi.org/10.3390/molecules181113471>
- González-Zamora, A., Sierra-Campos, E., Pérez-Morales, R., Vázquez-Vázquez, C., Gallegos-Robles, M. A., López-Martínez, J. D., & García-Hernández, J. L. (2015). Measurement of Capsaicinoids in Chiltepin Hot Pepper : A Comparison Study between Spectrophotometric Method and High Performance Liquid Chromatography Analysis. *Journal of Chemistry*, 1, 1–10.
- Goula, A. M. (2013). Ultrasound-assisted extraction of pomegranate seed oil - Kinetic modeling. *Journal of Food Engineering*, 117(4), 492–498.
<http://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.10.009>
- Grande-Villanueva, P., De Aguiar, A. C., Pereira-Coutinho, J., Teixeira-Godoy, H., Escamilla-Silva, E. M., & Martinez, J. (2015). Oleoresin Extraction from Jalapeño

- Pepper (*Capsicum annum*) with Supercritical Carbon Dioxide : Effects in the Global Yield ... *Ciencia E Técnica Vitivinícola*, 30(1), 79–104.
- Hornero-Méndez, D., & Minguez-Mosquera, M. I. (2001). Rapid spectrophotometric determination of red and yellow isochromic carotenoid fractions in paprika and red pepper oleoresins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(8), 3584–3588. <http://doi.org/10.1021/jf010400l>
- ISO. Aromatic natural raw materials - Vocabulary, Pub. L. No. 9235:2013 (2013). Retrieved from <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:9235:ed-2:v1:en:term:2.13>
- Jin, L., Li, X. B., Tian, D. Q., Fang, X. P., Yu, Y. M., Zhu, H. Q., ... Li, M. (2016). Antioxidant properties and color parameters of herbal teas in China. *Industrial Crops and Products*, 87, 198–209. <http://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.044>
- Kwon, K.-T., Uddin, M. S., Jung, G.-W., Sim, J.-E., Lee, S.-M., Woo, H.-C., & Chun, B.-S. (2011). Solubility of red pepper (*Capsicum annum*) oil in near- and supercritical carbon dioxide and quantification of capsaicin. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28(6), 1433–1438. <http://doi.org/10.1007/s11814-010-0515-x>
- Li, A. N., Li, S., Xu, D. P., Xu, X. R., Chen, Y. M., Ling, W. H., ... Li, H. B. (2015). Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Lycopene from Papaya Processing Waste by Response Surface Methodology. *Food Analytical Methods*, 8, 1207–1214. <http://doi.org/10.1007/s12161-014-9955-y>
- Luque de Castro, M. D., & García-Ayuso, L. E. (1998). Soxhlet extraction of solid materials: An outdated technique with a promising innovative future. *Analytica Chimica Acta*, 369(1–2), 1–10. [http://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00233-5](http://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00233-5)
- Medina-Juarez, L. Á., Molina-Quijada, D. M. A., Del Toro Sánchez, C. L., González-aguilar, G. A., & Gámez-meza, N. (2012). Extracts and Characterization of Their Phenolic Constituents. *Interciencia*, 37(8), 588–593.
- Merouani, S., Hamdaoui, O., Rezgui, Y., & Guemini, M. (2013). Effects of ultrasound frequency and acoustic amplitude on the size of sonochemically active bubbles-Theoretical study. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(3), 815–819. <http://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.10.015>
- Pérez-Gálvez, A., Mínguez-Mosquera, M. I., Garrido-Fernández, J., Lozano-Ruiz, M., & Montero-de-espínosa, V. (2004). Correlación entre unidades asta-concentración carotenoides en pimentones. predicción de la estabilidad del color durante el almacenamiento. *Grasas Y Aceites*, 55(3), 213–218. <http://doi.org/10.3989/gya.2004.v55.i3.168>
- Rastogi, N. K. (2011). Opportunities and Challenges in Application of Ultrasound in Food Processing. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51(8), 705–722. <http://doi.org/10.1080/10408391003770583>
- Reis, R. C., Castro, V. C., Devilla, I. A., Oliveira, C. A., Barbosa, L. S., & Rodvalho, R. (2013). Effect of drying temperature on the nutritional and antioxidant qualities of cumari peppers from Pará (*Capsicum chinense* Jacqui). *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30(2), 337–343.
- Rollyson, W. D., Stover, C. a., Brown, K. C., Perry, H. E., Stevenson, C. D., McNeese, C. a., ... Dasgupta, P. (2014). Bioavailability of capsaicin and its implications for drug delivery. *Journal of Controlled Release*, 196, 96–105. <http://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.09.027>
- Santos, P., Aguiar, A. C., Barbero, G. F., Rezende, C. a., & Martínez, J. (2015). Supercritical carbon dioxide extraction of capsaicinoids from malagueta pepper (*Capsicum frutescens* L.) assisted by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 78–88. <http://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.05.001>
- Schweiggert, U., Kurz, C., Schieber, A., & Carle, R. (2007). Effects of processing and storage on the stability of free and esterified carotenoids of red peppers (*Capsicum*

- annuum L.) and hot chilli peppers (*Capsicum frutescens* L.). *European Food Research and Technology*, 225(2), 261–270. <http://doi.org/10.1007/s00217-006-0413-y>
- Sganzerla, M., Pereira Coutinho, J., Marchi, A., Tabares de Melo, A. M., & Teixeira Godoy, H. (2014). Fast method for capsaicinoids analysis from *Capsicum chinense* fruits. *Food Research International*, 64, 718–725. <http://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.08.003>
- Sun, Y., Liu, D., Chen, J., Ye, X., & Yu, D. (2011). Effects of different factors of ultrasound treatment on the extraction yield of the all-trans- β -carotene from citrus peels. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(1), 243–249. <http://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.05.014>
- Tian, Y., Xu, Z., Zheng, B., & Martin Lo, Y. (2013). Optimization of ultrasonic-assisted extraction of pomegranate (*Punica granatum* L.) seed oil. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(1), 202–208. <http://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.07.010>
- Tiwari, B. K. (2015). Ultrasound: a clean, green extraction technology. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. <http://doi.org/10.1016/j.trac.2015.04.013>
- Uquiche, E., del Valle, J. M., & Ortiz, J. (2004). Supercritical carbon dioxide extraction of red pepper (*Capsicum annum* L.) oleoresin. *Journal of Food Engineering*, 65(1), 55–66. <http://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2003.12.003>
- Wang, L., & Weller, C. L. (2006). Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science & Technology*, 17(6), 300–312. <http://doi.org/10.1016/j.tifs.2005.12.004>
- Xu, Y., & Pan, S. (2013). Effects of various factors of ultrasonic treatment on the extraction yield of all-trans-lycopene from red grapefruit (*Citrus paradise* Macf.). *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(4), 1026–1032. <http://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.01.006>
- Zhang, Y., Gao, X., Wang, C., Zheng, Z., Wang, L., & Liu, J. (2016). One-pot stereoselective synthesis of chiral 1, 3-oxathiolane by *Trichosporon laibachii* lipase: Optimization by response surface methodology integrated a desirability function approach. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 133, 27–34. <http://doi.org/10.1016/j.molcatb.2016.07.007>
- Zou, T., Wang, M., Gan, R., & Ling, W. (2011). Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Anthocyanins from Mulberry , Using Response Surface Methodology. *International Journal of Molecular Sciences*, 12, 3006–3017. <http://doi.org/10.3390/ijms12053006>