



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

**Formulación de productos con alto
contenido en polifenoles a partir de
subproductos obtenidos de la valorización
del Açaí**

Autor:

Edwin Gilbert Hoyos Durán

Tutores:

Martín Martínez, Ángel

Buratto, Rafaella Theodoro

Departamento:

Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente

Valladolid, Julio de 2018



Índice

1.	Resumen-Abstract	5
2.	Introducción	7
2.1.	Aplicaciones de los aerogeles de sílice	8
2.2.	Agentes exfoliantes utilizados.....	9
3.	Objetivo	11
4.	Metodología	13
4.1.	Materiales.....	13
4.2.	Síntesis de los alcogeles de sílice.....	13
4.3.	Preparación de los extractos.....	13
4.3.1.	Extracción de aceite mediante el método convencional	14
4.3.2.	Extracción de aceite por fluido supercrítico.....	14
4.3.3.	Extracción de polifenoles asistido por PMAE.....	14
4.3.4.	Purificación del extracto.....	14
4.4.	Métodos de impregnación.....	15
4.4.1.	Impregnación húmeda indirecta.....	15
4.4.2.	Impregnación húmeda directa.....	15
4.5.	Secado supercrítico de los alcogeles	16
4.6.	Análisis de caracterización	17
4.7.	Análisis térmico gravimétrico (TGA)	17
4.8.	Determinación de sustancias activas.....	18
4.8.1.	Método de Folin-Ciocalteu.....	18
4.8.2.	Cuantificación de antocianinas totales.....	18
4.9.	Liberación	19
5.	Resultados y discusiones.....	21
5.1.	Impregnación húmeda.....	21
5.2.	Análisis de espectros IR.....	24
5.3.	Análisis térmico gravimétrico (TGA)	27
5.4.	Liberación	29
6.	Conclusión.....	31
7.	Futuras investigaciones	33
8.	Referencias.....	35



1. Resumen-Abstract

Resumen

Se ha investigado la impregnación de sustancias bioactivas procedentes de los residuos obtenidos de la valorización del Açaí en aerogeles de sílice, por impregnación húmeda (directa e indirecta), en secado supercrítico y al aire. Los extractos utilizados para impregnación fueron aceite extraído por fluido supercrítico, por método convencional y extracto polifenólico preparado por tecnología asistida por microondas a presión (PMAE). Los aerogeles impregnados se analizaron por espectroscopia infrarroja (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA). Para el aceite de la pulpa, el mejor resultado se obtuvo utilizando el método de impregnación indirecto y secado al aire con un porcentaje de impregnación del 58,6% frente al secado supercrítico que fue de 15,3%. En cuanto al extracto de la pulpa, el mejor resultado se obtuvo empleando impregnación húmeda indirecta y secado supercrítico, la impregnación fue de 16,4%. El material permitió la liberación de polifenoles y de antocianinas, 2,276 mg/g y 0,197 mg/g respectivamente.

Palabras claves: extracto polifenólico de Açaí, extracto graso de Açaí, aerogel de sílice, impregnación húmeda, secado supercrítico.

Abstract

The impregnation of the bioactive substances from the residues obtained from the valorization of Açaí into silica aerogels has been investigated, by wet impregnation (direct and indirect), in supercritical and air drying. The extracts used for the impregnation were oil extracted by supercritical fluid, by conventional method and polyphenolic extract prepared by pressurized microwave assisted extracted (PMAE). The impregnated aerogels were analyzed by infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA). For the pulp oil, the best result was obtained using the method of indirect impregnation and air drying with an impregnation percentage of 58.6% versus supercritical drying, which was 15.3%. As for the extract of the pulp, the best result was obtained using indirect wet impregnation and supercritical drying, the impregnation was 16.4%. The material allowed the release of polyphenols and anthocyanins, 2,276 mg/g and 0.197 mg/g respectively.

Keywords: Açaí polyphenolic extract, Açaí fatty extract, silica aerogel, wet impregnation, supercritical drying.



2. Introducción

El *Açaí* es un fruto procedente de la palmera *Euterpe Oleracea Martius* que se encuentra en toda la cuenca del Amazonas, pero con una mayor concentración en el Amazonas Oriental. Este fruto tiene una forma redonda y globular, con un diámetro de 1 a 2 cm y un peso de 0.8 y 2.3 g. Está compuesto de núcleo y pulpa. La pulpa del fruto representa del 5 al 15% del volumen del fruto, dependiendo del origen y la madurez del fruto [1].

Estudios previos sobre la composición fitoquímica del *Açaí*, han demostrado que este fruto es rico en polifenoles bioactivos, entre ellos destacan las antocianinas, siendo la cianidina 3-glucosida y la cianidina 3-rutinosida los principales constituyentes, las proantocianinas, como los polímeros y otros flavonoides, como orientina, isovitexina, escoparina y taxifolina deoxihexosa [2], [3].

La mayoría de sus efectos beneficiosos, son atribuidos a la presencia de los compuestos fenólicos en el fruto. Los flavonoides contenidos en la pulpa de *Açaí* tienen actividad antiinflamatoria capaz de actuar sobre la inflamación proliferativa como fase exudativa y, por lo tanto, juegan un papel importante en la protección contra la aterosclerosis. Las proantocianinas, únicos compuestos fenólicos que se han detectado en la semilla del fruto, son antioxidantes naturales, que podrían tener aplicaciones en las industrias alimentaria y farmacéutica [4].

Similar a la fruta de *Açaí* en sí, el aceite de *Açaí* aislado contiene ácidos fenólicos, destacando al ácido vanílico como el mayoritario, en concentraciones más altas en relación con la pulpa de *Açaí*, además de otros compuestos fenólicos. Estos compuestos exhiben buena estabilidad térmica y propiedades antioxidantes. Debido a su alto contenido fenólico, estabilidad de almacenamiento y características sensoriales únicas, el aceite de *Açaí* es una nueva alternativa a los aceites tradicionales para alimentos, suplementos y aplicaciones cosméticas [5], [6].

Sin embargo, estos compuestos son propensos a la degradación en condiciones ambientales. Una manera de proteger los compuestos bioactivos es incorporándolos en una matriz polimérica o biopolimérica. La incorporación de sustancias activas dentro de una matriz polimérica por impregnación ha sido aplicada para proteger y preservar compuestos valiosos de radicales libres, oxígeno o UV, y para fines de liberación controlada de medicamentos o mejora de la biodisponibilidad. Entre otros métodos, los procesos basados en fluidos supercríticos son medios prometedores para impregnar sustancias activas en una matriz. El dióxido de carbono es el fluido supercrítico más comúnmente empleado debido a su carácter no-tóxico y no-inflamable y porque puede ser



fácilmente separado en condiciones ambientes dejando residuos insignificantes en la muestra [7].

Los aerogeles se presentan como un material adecuado para proteger al compuesto, debido a su gran área superficial específica y porosidad abierta, lo cual mejora la impregnación de compuestos activos, y por consiguiente permite alcanzar una elevada carga de los mismos [8]–[10]. Los aerogeles son obtenidos a partir de geles húmedos mediante el uso de una tecnología de secado adecuada, generalmente un proceso de secado supercrítico, capaz de evitar el fenómeno de colapso de poro y mantener intacta la textura porosa del material húmedo. Los esfuerzos se han centrado tradicionalmente en el desarrollo de aerogel de sílice y aerogel de carbono con una amplia gama de aplicaciones en diferentes campos, tales como aeronáutica, biomedicina, construcción, agricultura, entre otros. Sin embargo, recientemente se inició la investigación de aerogeles para aplicaciones biotecnológicas y farmacéuticas, es decir, los aerogeles orgánicos de polisacáridos pueden actuar como un sistema de administración biocompatible para la dosificación de fármacos. Alternativamente, los materiales de aerogel resultantes también pueden cumplir con los criterios de rendimientos para otros mercados emergentes, como por ejemplo, la industria cosmética, alimentaria y biotecnológica [10].

Entre todos los aerogeles, los de sílice se han vuelto bastante populares porque poseen una amplia variedad de propiedades excepcionales, como baja conductividad térmica, alta porosidad, alta transmisión óptica en la región visible, elevada área superficial específica, baja constante dieléctrica, bajo índice de refracción y baja velocidad del sonido. Además, los aerogeles de SiO_2 tienen algunas ventajas físicas y ecológicas (no-tóxicos, no-inflamables, fáciles de eliminar) en comparación con la mayoría de otros materiales en el mercado [11].

2.1. Aplicaciones de los aerogeles de sílice

Debido sus propiedades únicas y sorprendentes, los aerogeles de sílice son usados en varias aplicaciones enfocadas al desarrollo industrial y la investigación científica. Algunas de estas aplicaciones son: como absorbentes, sensores, catalizadores, aislantes térmicos, entre otras [11]. Más recientemente, el uso de los aerogeles de sílice ha estado centrado en el campo farmacéutico, como material soporte en la formulación y rápida liberación de compuestos farmacéuticos [12] y en el campo de la biomedicina.

Mustapa (2016) investigó la impregnación de fitol y de otras sustancias bioactivas, procedentes de extractos de una planta medicinal (*Clinacanthus nutans*), en aerogeles de sílice y alginato, mediante dos métodos diferentes: impregnación húmeda e impregnación supercrítica. Según los resultados de



este trabajo, el método de impregnación supercrítica proporcionó el mayor contenido de carga con aerogeles de sílice, con un contenido de $30,1 \pm 0,6$ wt% de fitol, y $11,5 \pm 0,4$ y $23,9 \pm 1,0$ wt% de los extractos obtenidos con etanol/agua y etanol puro respectivamente. Respecto al método de impregnación húmeda, los aerogeles de alginato exhibieron una mayor carga que los aerogeles de sílice, indicando en este caso que las propiedades de área superficial de los materiales soporte influye en menor medida en la carga de los compuestos que otras propiedades de los materiales soporte y la naturaleza de los compuestos [7].

Respecto a las aplicaciones de los aerogeles de sílice en el campo de la biomedicina, en los últimos años se han llevado a cabo estudios de síntesis de nuevos aerogeles de sílice funcionalizados con diferentes materiales. J. Ge et al. (2013) estudiaron un compuesto de aerogel de sílice con poli-caprolactona (PCL) como potencial material de andamio óseo para la ingeniería de tejidos óseos [13]. Por su parte, I. Lázár et al. (2015) llevaron a cabo la síntesis y el estudio de un nuevo compuesto de aerogel de sílice funcionalizado con poli (metacrilato de metilo) para aplicaciones biomédicas, por ejemplo, como un potencial adhesivo tisular en cementos óseos [14]. Reséndiz-Hernández (2014) desarrolló aerogeles de sílice/pseudowollastonita biocompatibles y bioactivos, altamente potenciales para la regeneración del tejido óseo [15].

En otros campos, los aerogeles de sílice también son vistos como uno de los materiales de aislamiento térmico más prometedores para aplicaciones en construcción (aplicaciones en ventanas, techos, fachadas...), aunque su coste sigue siendo alto en comparación a otros materiales aislantes convencionales. Sin embargo, se están realizando intensivos esfuerzos para reducir su costes de fabricación y desarrollar nuevos tipos de aerogeles [16]. Más recientemente, los aerogeles basados en sílice se han convertido en la mejor alternativa a los materiales de aislante térmico empleados en el espacio, puesto que satisface las exigencias térmicas tan estrictas de los vehículos espaciales y de exploración planetaria [17].

2.2. Agentes exfoliantes utilizados

Un exfoliante es un producto cosmético que sirve para eliminar las células muertas de la piel. Los microplásticos, como son las microesferas de silicona, siguen siendo hoy en día ampliamente utilizados como agentes exfoliantes, ya que presentan numerosas ventajas frente a otros exfoliantes, como son su carácter inerte y su elevada ligereza [18]. Sin embargo, estos materiales generan un impacto ambiental importante, debido a que su eliminación no es completa en el tratamiento de las aguas residuales y por lo tanto los microplásticos entran fácilmente en el entorno marino y pueden acumularse en mares y ríos [19]. Ante esta situación, el uso de microplásticos fue prohibido en



EEUU en julio de 2017. En cambio, en Europa todavía siguen estando permitido, ya que no suponen un riesgo para la salud, aunque en algunos laboratorios cosméticos han optado por dejar de usar microplásticos y emplear otras sustancias en su lugar [18]. Las semillas de frutos secos, como las almendras y las nueces, se presentan como alternativa a los microplásticos [20]. La utilización de este tipo de material es ventajosa puesto que son materiales biodegradables por lo que reducen el impacto ambiental generado, sin embargo, también reducen la vida útil del producto cosmético [18].

Actualmente la sílice se está utilizando como un ingrediente versátil en la industria cosmética debido a su capacidad de servir como abrasivo, agente antiglomerante, agente opacificante, entre otros. Sin embargo, su uso es más frecuente como absorbente, debido a su capacidad para absorber el sudor y las grasas. Por esta razón, se emplean partículas esféricas de sílice en muchas fórmulas de maquillajes [21]. Además, la sílice se aplica en la industria alimentaria, por ejemplo, como aditivo alimentario para aumentar el volumen de un alimento sin afectar su valor nutricional [22] y como aerogel de sílice para su uso en alimentos como agente antiespumante [21].

Por tanto, el cometido de este trabajo es la impregnación de sustancias bioactivas procedentes de los residuos obtenidos de la valorización del Açaí dentro de aerogeles de sílice. Estos aerogeles, además de funcionar como material soporte y protector de los compuestos activos, permiten su liberación controlada, por lo que el material resultante podría tener importantes aplicaciones cosméticas y alimentarias.



3. Objetivo

Este trabajo tiene como propósito formular el material obtenido en la extracción de cada fracción del residuo del consumo de Açaí (piel, semilla y pulpas que no estén aptas para el consumo) con la finalidad de ampliar y facilitar sus aplicaciones en la formulación secundaria de productos como cremas y colorantes. Además, la formulación primaria tiene como objetivo proteger los principios activos de la degradación involuntaria, lo que reduciría la actividad antioxidante del extracto. Por lo tanto, con este trabajo se participa en el desarrollo de formulaciones de los compuestos antioxidantes extraídos de las diversas fracciones de residuos mediante encapsulación, con el propósito de desarrollar formulaciones de antioxidantes con aplicaciones cosméticas y alimentarias. Para ello se emplea la impregnación de aerogeles de sílice mediante secado por tecnología supercrítica.

4. Metodología

4.1. Materiales

Tetrametil ortosilicato (TMOS, Sigma Aldrich, España), amoníaco 25% (Panreac, España), metanol (Fisher Scientific, UK) y agua destilada (tipo II) fueron utilizados en la preparación de los alcogeles de sílice. Dióxido de carbono (CO₂, Carburos Metálicos S.A.) fue usado para el secado supercrítico de los alcogeles.

Etanol absoluto con una pureza mayor al 99,8% (Sigma Aldrich, España), agua Mili-Q, ácido cítrico (Panreac, España) y resina Diaion HP-20 (Supelco, USA) fueron utilizados para la obtención y purificación de los extractos polifenólicos.

Reactivo de Folin-Ciocalteu (Darmstadt, Alemania), disolución de CaCO₃ (20% v/v), buffer (pH=1) de cloruro de potasio y buffer (pH=4,5) de acetato de sodio fueron empleados en la determinación de compuestos activos.

4.2. Síntesis de los alcogeles de sílice

Los alcogeles hidrofílicos de sílice fueron obtenidos siguiendo el método sol-gel, usando la siguiente relación molar fija de reactivos TMOS:metanol:H₂O:amoníaco; 1:3:4:5 x 10⁻³ [23]. El TMOS fue mezclado con el metanol y la disolución amoníaco-agua fue añadida a esta mezcla gota a gota bajo condiciones de agitación. Después de unos pocos minutos, se detuvo la agitación y la mezcla fue introducida dentro de unos moldes cilíndricos y cubiertos con parafilm para que la gelificación tuviera lugar. Inmediatamente, los alcogeles formados fueron sumergidos en metanol durante un periodo de maduración de al menos 5 días. Durante este tiempo, el metanol fue renovado al menos 3 veces para eliminar completamente el exceso de agua de la reacción sol-gel, que pudo haberse acumulado en los poros de los alcogeles.

4.3. Preparación de los extractos

Previamente a la etapa de impregnación, se llevó a cabo la preparación y purificación de los extractos. De una forma sencilla, las vías de obtención de los extractos pueden ser divididas en (1) extracción de aceite mediante método convencional, (2) extracción de aceite por fluido supercrítico y (3) extracción de polifenoles asistido por tecnología PMAE y purificación de dicho extracto mediante una tecnología de adsorción con resina.



4.3.1. Extracción de aceite mediante el método convencional

La extracción convencional se llevó a cabo en un sistema de extracción tipo Soxhlet. La muestra (el material de interés) fue acomodada en un cesto de celulosa, también llamado cartucho de celulosa. Una vez posicionado correctamente se procedió a 6 horas de reflujo utilizando hexano como solvente de extracción. Al final del proceso, el hexano empleado fue recuperado con la ayuda del rotavapor. El mismo procedimiento se aplicó a las tres fracciones distintas de la muestra.

4.3.2. Extracción de aceite por fluido supercrítico

La extracción se llevó a cabo en los laboratorios de alta presión de la Universidad de Burgos. Las condiciones de extracción se establecieron en 40°C de temperatura y 400 bar de presión. Este procedimiento solo se llevó a cabo para la fracción de la pulpa.

4.3.3. Extracción de polifenoles asistido por PMAE

La obtención de los distintos extractos polifenólicos se llevó a cabo utilizando tecnología asistida por microondas a presión (PMAE). La extracción se realizó partiendo de un ratio 0,2 g sólido/ml disolvente y utilizando como disolvente Etanol/Agua: 50% v/v acidificado (pH=2-3) con ácido cítrico. Se trabajó con potencia constante de 300 vatios hasta llegar a 1,5 bar de presión. Las condiciones óptimas de extracción se determinaron mediante un estudio previo.

Finalizado el proceso de pretratamiento, el extracto fue rápidamente enfriado y se añadió 10 ml de disolvente antes de llevarse a cabo el proceso de extracción convencional por maceración durante 10 minutos a una temperatura de 60°C y con agitación constante. A continuación, se separaron los sólidos suspendidos de la fase líquida del extracto por centrifugación simple. Posteriormente, se empleó una tecnología de adsorción con resina para concentrar los polifenoles y eliminar los azúcares.

4.3.4. Purificación del extracto

Las resinas permiten la adsorción de polifenoles de soluciones acuosas mediante unión hidrofóbica y apilamiento aromático. Ellas desorben los compuestos fitoquímicos en disolventes orgánicos, tales como el metanol o etanol. Debido a que los azúcares no interaccionan con las resinas, ellos pueden ser fácilmente eliminados mediante una elución con agua [24].

Por tanto, el objetivo de esta etapa fue obtener un extracto formado exclusivamente de etanol y compuestos activos, y de esta manera asegurarse

de que las sustancias impregnadas en los aerogeles sean principalmente los compuestos activos. Otra consecuencia importante de la elaboración de esta etapa fue eliminar el agua en el extracto, lo cual era necesario para el secado supercrítico posterior de los alcogeles. Para ello se utilizaron aproximadamente 12 gramos de resina adsorbente Diaion HP-20, previamente activada. Para activar la resina, esta fue dejada durante 24 h y con agitación lenta en un volumen suficiente de metanol acidificado a pH=1. Después de cargar la resina en un embudo tipo filtro, la misma se lavó con agua acidificada (pH=3) con la finalidad de limpiarla. A continuación, se cargó el extracto previamente obtenido. En este paso, los compuestos fenólicos fueron adsorbidos por la resina. Seguidamente, se lavó la resina con agua acidificada para arrastrar los azúcares presentes en el extracto y que no interactuaron con la resina. Finalmente, 20 mL de etanol acidificado (pH=3) fueron utilizados para desorber los compuestos fenólicos de la resina. Este nuevo extracto obtenido fue entonces reservado para la etapa de impregnación.

4.4. Métodos de impregnación

4.4.1. Impregnación húmeda indirecta

En el método de impregnación húmeda-indirecta, la absorción de las sustancias dentro de los alcogeles fue llevada a cabo al final del periodo de maduración de los alcogeles. Los extractos preparados fueron puestos en contacto con los alcogeles que habían sido madurados durante al menos 5 días y se mantuvo este contacto durante al menos 2 días para permitir la difusión de los compuestos hacia dentro de los poros de los alcogeles hasta que el equilibrio fuera alcanzado. Después de 2 días, los alcogeles fueron sometidos a un secado supercrítico con CO₂ a 110±5 bar y 40°C para extraer el alcohol, lo que condujo a la precipitación de los compuestos en la superficie y poros de los aerogeles debido a su insolubilidad en el CO₂.

4.4.2. Impregnación húmeda directa

En el método de impregnación húmeda-directa, una cantidad del extracto fue añadida en la formulación de los alcogeles. Más concretamente, una cantidad del extracto fue mezclado con el TMOS y el metanol y se repitió el procedimiento de síntesis de los alcogeles explicado anteriormente. Para este caso, el disolvente no fue renovado para evitar la difusión de los compuestos de interés desde los poros y superficie de los alcogeles hacia el disolvente. Finalizado el periodo de maduración de los alcogeles, se procedió al secado supercrítico con CO₂ de los monolitos con las mismas condiciones de presión y temperatura aplicados a los monolitos de impregnación-indirecta. Por último, algunos alcogeles fueron secados al aire con el objetivo de comparar los dos secados realizados.

4.5. Secado supercrítico de los alcogeles

Los alcogeles de sílice ya sean puros o impregnados fueron sometidos a un secado supercrítico con CO_2 a 110 ± 5 bar y 40°C para producir los aerogeles, empleando el procedimiento y equipo descrito en un trabajo previo (*Figura 1*) [23]. Para ello, acerca de 8 monolitos fueron introducidos en la cámara visible. El resto de la cámara fue luego llenada con alcohol para evitar la ruptura de los alcogeles durante la presurización del equipo. A continuación, el equipo completo fue calentado y el CO_2 bombeado hacia el circuito, incrementando la presión en un ratio aproximado de 3 bar/min. Una vez que las condiciones de operación fueron alcanzadas, se abrió la válvula inferior de la cámara de secado y el alcohol fue lentamente bajando hacia la parte más baja del circuito. Hecho esto, comenzó una continua circulación natural del CO_2 (en este caso no se utilizó la bomba de recirculación que se muestra en el diagrama del equipo en la *Figura 1*, puesto que la parte de abajo del sistema estaba más caliente que la de arriba, lo que tuvo como consecuencia una convección natural del fluido) para extraer el alcohol de los alcogeles. Después de un periodo de secado, el CO_2 del circuito fue renovado para eliminar el alcohol disuelto en este fluido y mejorar el proceso de secado. Por tanto, el proceso de secado fue llevado a cabo en tres ciclos de 60 minutos mínimo en cada ciclo. La cámara fue aislada del resto del circuito mediante el cierre de las válvulas de entrada y salida, lo cual permitía renovar el CO_2 del circuito con un mínimo riesgo de dañar a los aerogeles en el proceso de presurización-despresurización. Finalmente, completado los tres ciclos de secado, el equipo fue lentamente despresurizado en un ratio de 3 bar/min para evitar dañar a los aerogeles.

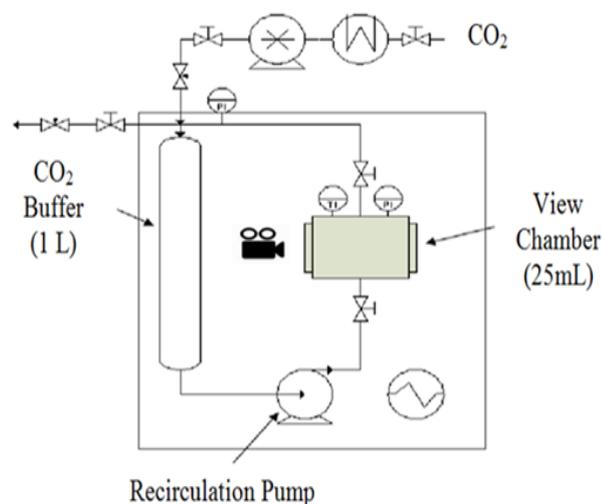


Figura 1. Diagrama del equipo empleado en el secado por CO_2 supercrítico

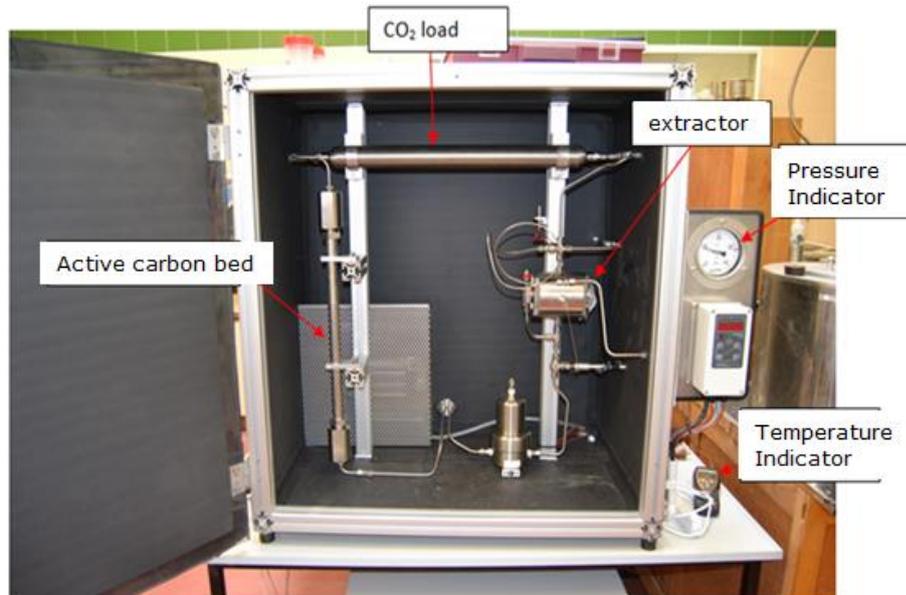


Figura 2. Imagen real del equipo empleado en el secado por CO₂ supercrítico

4.6. Análisis de caracterización

La caracterización física de los aerogeles, principalmente área superficial específica y el volumen promedio de poro, fueron determinados mediante un análisis de adsorción-desorción con N₂ a muy baja temperatura (77K). Antes de la determinación, las muestras fueron desgasificadas con temperatura y a un vacío residual (<1 mPa) durante al menos 20 horas. El área específica superficial total fue calculada a través del método BET (Brunauer, Emmett, Teller) y el volumen promedio de poro fue determinado de la isoterma de adsorción del N₂. Este análisis de caracterización fue llevado a cabo en el laboratorio de sólidos porosos de la Universidad de Málaga. Los aerogeles también fueron caracterizados cualitativamente por espectrofotometría infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR, Bruker Platino-ATR) equipado con un software de OPUS Optik GmbH en el rango de 400 a 4400 cm⁻¹ de longitud de onda. Pevio a su análisis, los aerogeles fueron molidos.

4.7. Análisis térmico gravimétrico (TGA)

Los aerogeles y extractos fueron sometidos a un análisis térmico gravimétrico (TGA, del inglés: *thermal gravimetric analysis*) usando un sistema TGA Mettler Toledo SAE. Las muestras fueron calentadas hasta 850°C con un ratio de calentamiento constante de 10°C/min. Este análisis permitió determinar la termoestabilidad del aceite, extracto, aerogel impregnado y del blanco. Además, permitió calcular el porcentaje de impregnación utilizando la Ecuación 1:



$$Wt(\%) = 100 - (MR_{blanco} - MR_{impregnado}) \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

Wt: porcentaje de impregnación en la muestra (%)

MR: porcentaje de material residual al finalizar el análisis (%)

4.8. Determinación de sustancias activas

El contenido total de polifenoles en los extractos de la impregnación fue cuantificado con el fin de obtener la cantidad de sustancias activas libres.

4.8.1. Método de Folin-Ciocalteu

Para la cuantificación de polifenoles, se utilizó el método Folin-Ciocalteu que expresa el contenido total de polifenoles como equivalentes de ácido gálico por gramo de material seco (mg AG/g MS) [25]. Para ello, un volumen de 40 μL de muestra filtrada de extractos fue diluida con 3 mL de agua destilada y mezclada con 200 μL de reactivo de Folin-Ciocalteu. Después de 5 minutos, 600 μL de una disolución de CaCO_3 saturada fue añadida y la mezcla resultante fue agitada suavemente e introducida en un baño de agua a 40°C durante 30 minutos. La absorbancia fue medida a 765 nm (UV-2550 Shimadzu UV/VIS espectrofotómetro) y disoluciones patrones de ácido gálico (50-900 ppm) fueron usadas para la recta de calibración.

4.8.2. Cuantificación de antocianinas totales

Para la cuantificación de antocianinas totales se utilizó el método pH-diferencial [26]. Para ello, 200 μL de muestra de extracto fue diluida en 2800 μL de un buffer de pH=1,0 (0,025 M de cloruro de potasio) y otros 200 μL en 2800 μL de otro buffer de pH=4,5 (0,4 M de acetato de sodio). Las disoluciones resultantes fueron agitadas mediante un vortex para homogeneizarlas antes de su medición. A continuación, se midieron las absorbancias de cada dilución, frente a un blanco de agua destilada (tipo II), a la longitud máxima de absorción (520 nm, ya que la antocianina predominante en la muestra es la cianidina 3-glucosida) y a 700 nm (como factor de corrección para contrarrestar posibles interferencias) con el espectrofotómetro UV/VIS (UV-2550 Shimadzu) y se calculó la absorbancia de la muestra mediante la Ecuación 2:

$$A = (A_{520} - A_{700})_{pH\ 1,0} - (A_{520} - A_{700})_{pH\ 4,5} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Finalmente, se determinó la concentración de antocianinas en la muestra a través de la Ecuación 3:

$$\text{conc.} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{A \cdot MW \cdot DF \cdot 1000}{\varepsilon} \quad (\text{Ecuación 3})$$



Donde MW y ε son el peso molecular y la absorptividad molar respectivamente de la antocianina predominante en la muestra que es la cianidina 3-glucosida cuyos valores son $MW=449,2$ y $\varepsilon=26900$, y DF el factor de dilución (en nuestro caso si 0,2 mL de muestra se diluye hasta 3 mL, $DF=15$).

4.9. Liberación

Los aerogeles impregnados fueron sometidos a una prueba de liberación con la finalidad de cuantificar los polifenoles impregnados. Además, se cuantificó las antocianinas para los aerogeles impregnados con el extracto de la pulpa. El test de liberación consistió en someter una masa conocida de aerogel impregnado a un proceso de extracción asistida por microondas a 1,5 bares utilizando un volumen conocido de disolvente (Etanol/Agua 50%v/v acidificado, $pH=3$). Posteriormente, por esta vía, se permitió el cálculo del contenido total de polifenoles (TPC) expresado en mg AG/mg AE y de antocianinas totales en mg AC/mg AE, mediante el método de Folin-Ciocalteu (apartado 4.8.1) y el método pH-diferencial (apartado 4.8.2), respectivamente.

5. Resultados y discusiones

5.1. Impregnación húmeda

En una primera fase de experimentación, solamente se llevó a cabo el método de impregnación húmeda indirecta. Como extracto de impregnación se utilizó una baja concentración del aceite obtenido a partir de las tres fracciones residuales diferentes diluido en dos disolventes distintos, metanol y etanol.

En la *Tabla 1*, se observan los resultados obtenidos en esta primera fase. Si se atiende al diámetro medio de poros de los aerogeles, es importante indicar que el soporte es un material mesoporoso que exhibe una isoterma tipo IV según la clasificación de la IUPAC [27]. Atendiendo al parámetro del área superficial, se observa una disminución de dicho parámetro en los aerogeles impregnados respecto al blanco (aerogel de sílice pura), lo que podría indicar que algunas sustancias del aceite han ocupado algunos poros. Siguiendo con este parámetro de evaluación, se observa que con el etanol se obtienen mejores resultados que con el metanol. Probablemente este hecho se atribuya a la baja solubilidad del aceite en metanol. También se puede destacar que no existe una diferencia significativa entre la carga del aceite de la pulpa obtenido por extracción con CO₂ supercrítico (CO₂-SC) y por extracción con hexano.

Tabla 1. Área específica superficial (m²/g), Volumen medio de poro (cm³/g), y Diámetro medio de poro (nm) de aerogel de Sílice (puro e impregnado) utilizando metanol o etanol como disolvente de impregnación [28]

Aerogeles	Área específica superficial (m ² /g)	Volumen medio de poro (cm ³ /g)	Diámetro medio de poro (nm)
Blanco de sílice	910	3,04	11,0
Sílice + pulpa/hex (metanol)	817	2,65	10,9
Sílice + pulpa/CO ₂ (metanol)	831	2,63	10,4
Sílice + pulpa/CO ₂ (etanol)	768	2,55	11,1
Aceite de la piel/hex (etanol)	835	2,84	11,2
Aceite de la semilla/hex (etanol)	859	2,91	11,0

Por otra parte, la impregnación de los aceites de la piel y de la semilla fue llevada a cabo a partir de los mejores resultados obtenidos de la pulpa, es decir, usando la extracción con hexano de los aceites y etanol como disolvente. De acuerdo con la *Tabla 1*, el volumen de poro disminuyó en menor medida cuando se impregnó con estos aceites que cuando se impregnó con el aceite de la pulpa, lo que se podría traducir a un menor rendimiento de impregnación,

debido posiblemente a las diferencias de composición de las tres fracciones del aceite.

De acuerdo con la *Tabla 1*, después de la impregnación todavía había una gran cantidad de poros que no estaban impregnados con sustancias del aceite. Este hecho podría ser debido a la baja concentración del aceite en el extracto impregnado. Luego, en una segunda fase de experimentación, los monolitos fueron impregnados con una alta carga de aceite por impregnación húmeda directa e indirecta. Para finalizar con el análisis de esta primera fase de experimentación, cabe decir que en los aerogeles obtenidos en esta fase no se observaron cambios visuales sustanciales sobre el color u opacidad.

Según los resultados mostrados en la *Tabla 2*, la impregnación directa produjo un diámetro medio de poro más alto, pero no modificó de manera sustancial el volumen de poro. Más concretamente, este hecho se observa para el aceite por hexano y por extracción con CO₂-SC. Además, es importante señalar que la adición de aceite en el alcohol utilizado para la síntesis del algogel interfirió en el tiempo de gelificación, ya que la proporción de los componentes se vio modificada. Por otro lado, la impregnación indirecta no interfirió en el diámetro medio de los poros, pero mostró una disminución mayor en el área superficial específica. Respecto al aumento de la concentración del aceite, se concluye que no tuvo un efecto tan importante según el parámetro área superficial específica, ya que la reducción fue en torno a un 7%. Esto podría estar relacionado con la afinidad del CO₂-SC por ciertas sustancias del aceite, pero no tanto por los polifenoles presentes en el aceite debido a su polaridad, los cuales son la principal fuente de color del aceite.

Tabla 2. Área específica superficial (m²/g), Volumen medio de poro (cm³/g), y Diámetro medio de poro (nm) de Sílice (puro e impregnado) empleando diferentes tipos de extractos, procesos de impregnación, procesos de secado y disolvente de impregnación [28]

Extracto	Proceso de impregnación	Proceso de secado	Área específica superficial (m ² /g)	Volumen medio de poro (cm ³ /g)	Diámetro medio de poro (nm)
Blanco de sílice		SC	910	3,04	11,0
Aceite de pulpa/hex	Húmeda indirecta	SC	848	2,89	10,9
Aceite de pulpa/hex	Húmeda directa	SC	892	2,98	13,4
Aceite de pulpa/CO ₂ (*)	Húmeda directa	SC	827	3,06	15,5
Aceite de pulpa/CO ₂ (**)	Húmeda directa	SC	887	2,91	12,6
Pulpa/extracto	Húmeda indirecta	Air	830	0,26	3,6
Pulpa/extracto	Húmeda indirecta	SC	856	1,80	9,1
Pulpa/extracto	Húmeda directa	Air	595	0,04	0,3
Pulpa/extracto	Húmeda directa	SC			

(*) alta concentración (1400uL) (**) baja concentración (200uL)

Después del secado supercrítico, los monolitos impregnados mostraron modificaciones visuales (*Figura 3*). Cuando el aceite se introdujo directamente en el proceso (impregnación húmeda directa), los aerogeles se volvieron

opacos e incoloros (*Figura 3.b*). Por otro lado, los geles sometidos a impregnación indirecta mostraron brillantez y un fuerte color verde (*Figura 3.c*).

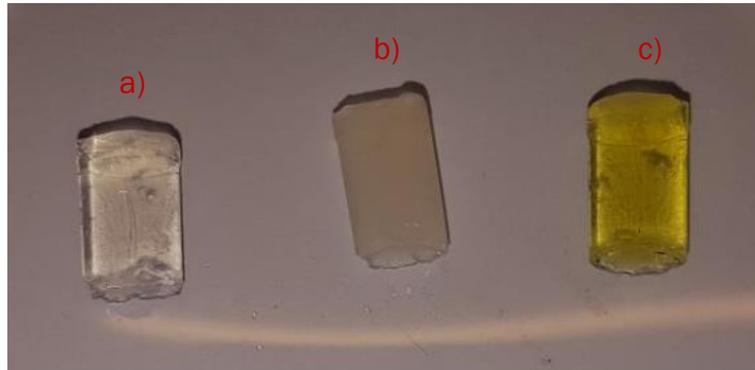


Figura 3. Aerogeles de Sílice impregnados con aceite de la pulpa extraído con hexano: a) blanco; b) impregnación directa; y c) impregnación indirecta

En la *Figura 4*, se puede observar los efectos que producen los distintos tipos de secado, supercrítico y al aire, sobre la estructura del aerogel. Cuando los alcogeles se sometieron a un secado supercrítico, prácticamente los monolitos mantuvieron su estructura inicial (*Figura 4.b*). Sin embargo, cuando los alcogeles fueron secados al aire, su estructura se contrajo por lo que los poros colapsaron (*Figura 4.a*). Este mismo suceso fue observado con los monolitos impregnados con el extracto de la pulpa. Por otra parte, se observa como un monolito impregnado y secado al aire (*Figura 4.c*) es más pequeño que el blanco secado por CO₂-SC (*Figura 4.b*), pero más grande que un monolito no impregnado secado por vía aérea (*Figura 4.a*). Esto es debido a que las sustancias del extracto habían ocupado los poros antes de que estos colapsaran, disminuyendo el volumen medio de poro a 0,26 cm³/g (*Tabla 2*). En ambos secados, los monolitos se volvieron frágiles, lo que incitó a pensar que el extracto había interferido en la estructura de estos. Además, el extracto le confirió un color púrpura al monolito característico de las antocianinas presentes en dicho extracto. Analizando nuevamente los resultados recogidos en la *Tabla 2*, se observa una reducción del volumen medio de poro y del diámetro medio de poro para los aerogeles impregnados con el extracto de la pulpa y secados por CO₂-SC, lo que sugiere que estos aerogeles se impregnaron con éxito y, además, que el poro más grande fue ocupado primero. También se observa, teniendo en cuenta el volumen de poro como parámetro de evaluación, que el extracto de pulpa tiene un menor impedimento para ocupar los poros que el extracto de aceite.

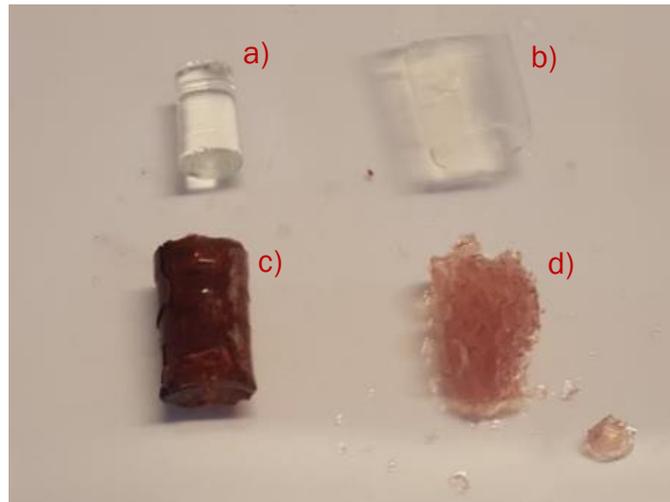


Figura 4. Monolitos secados de Sílice impregnados con extracto de pulpa (PMAE) con etanol/agua: a) blanco, secado por aire; b) blanco, secado por CO₂-SC; c) extracto de pulpa, secador por aire; y d) extracto de pulpa, secado por CO₂-SC

Cuando el extracto fue añadido directamente durante la preparación de los alcogeles, el material no se gelificó hasta que transcurrió un día aproximadamente. Cuando la solución resultante se secó al aire, se logró una estructura microporosa con un volumen de poro pequeño como se muestra en la *Tabla 2*.

5.2. Análisis de espectros IR

Los aerogeles obtenidos fueron sometidos a un análisis FTIR, con el objetivo de evaluar la impregnación de sustancias activas dentro de los mismos. En la siguiente figura se muestra el espectro IR de transmitancia del extracto polifenólico de la pulpa (*Figura 5.c*). En este espectro, se puede observar una banda muy ancha de transmitancia entre 3200-3400 cm⁻¹ que corresponde a las vibraciones de estiramiento del enlace O-H polimérico. Esto significa una elevada concentración de polifenoles bioactivos en el extracto. También se observa un pico de transmitancia en 1650 cm⁻¹ que es debido a la tensión C=C heterociclo. Entre 1000-1100 cm⁻¹ se observan señales débiles debido al estiramiento del enlace C-O del fenol [29], [30]. Respecto al espectro del blanco de sílice (*Figura 5.a*), se observan picos de transmitancia en 458, 812 y 1084 cm⁻¹ como consecuencia del balanceo, doblamiento y vibraciones de estiramiento de los enlaces Si-O-Si respectivamente [31], [32]. Si se analiza el espectro del aerogel impregnado con extracto de la pulpa (*Figura 5.b*), se puede ver que la parte derecha (500-1300 cm⁻¹) es similar al espectro de la sílice, lo cual es lógico. También se observa una banda ancha entre 3200-3500 cm⁻¹ y un pico de señal muy débil en 1650 cm⁻¹ característico del espectro del extracto de la pulpa. Esto significa que las sustancias polifenólicas han quedado retenidas dentro de los poros del aerogel después del secado supercrítico.

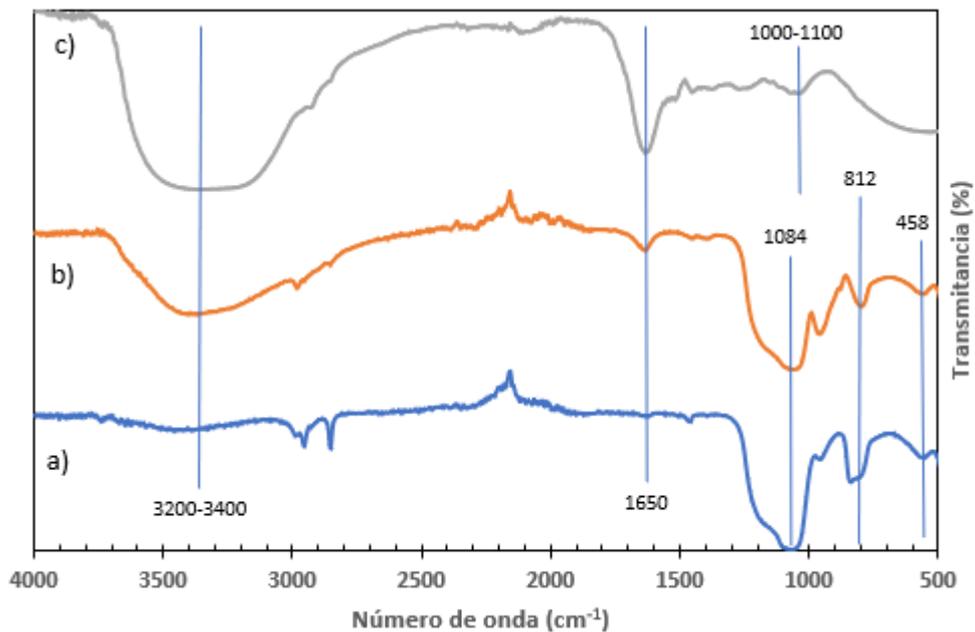


Figura 5. Espectro FTIR de: a) blanco de aerogel de sílice, b) aerogel de sílice impregnado con extracto de pulpa, c) extracto polifenólico de pulpa

En el espectro IR del aceite de la semilla extraído con hexano (Figura 6.c) se pueden destacar los siguientes picos de transmitancia: en torno a 3000 cm^{-1} atribuida al estiramiento de los enlaces entre los carbonos de alqueno y sus hidrógenos unidos (C=C-H) característico de las cadenas insaturadas de ácidos grasos, en 728 cm^{-1} asignado a la deformación fuera del plano del enlace C-H en ácidos carboxílicos, en 1448 cm^{-1} referente al estiramiento de carbonos unidos por un doble enlace (-CH=CH-) en aromáticos, en 2935 cm^{-1} debido al enlace C-H en alcanos, en 3476 cm^{-1} una banda correspondiente a las vibraciones de grupos hidroxilos, en 1750 cm^{-1} un pico intenso debido al estiramiento del carbonilo (C=O), presentes en ácidos carboxílicos y ésteres, y finalmente vibraciones del enlace C-O en 1162 cm^{-1} [2]. Sin duda, los enlaces anteriormente mencionados se deben a los ácidos fenólicos, destacando al ácido vanílico, que están presentes en concentraciones elevadas en la fracción del aceite.

Si se compara el espectro del aceite de la semilla (Figura 6.c) y el espectro del aerogel impregnado con dicho aceite (Figura 6.b), se observan picos similares en ambos espectros, como por ejemplo en 1750 cm^{-1} (C=O), 3476 cm^{-1} (O-H) y 1448 cm^{-1} (-CH=CH-). Estos picos, mencionados anteriormente, no se encuentran presentes en el blanco de sílice, lo que puede significar la impregnación de compuestos activos dentro de los aerogeles.

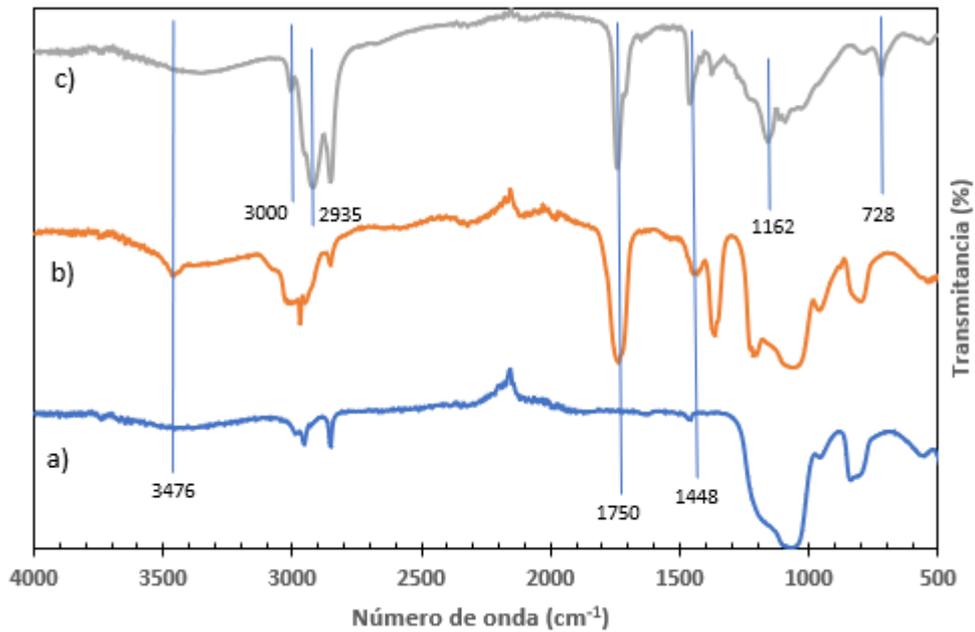


Figura 6. Espectro FTIR de: a) blanco de aerogel de sílice, b) aerogel de sílice impregnado con aceite de la semilla, c) aceite de la semilla

El espectro IR del aceite de la pulpa extraído con hexano (*Figura 7.d*) es muy parecido al del aceite de la semilla, esto es debido a que ambos aceites presentan compuestos iguales. De acuerdo con la *Figura 7*, con ambos métodos de impregnación se consigue el atrapamiento de sustancias activas dentro de los aerogeles, ya que se observan picos característicos del aceite en 1370 y 1750 cm^{-1} . Por otro lado, se observa una mayor intensidad de la banda de absorción del O-H (3476 cm^{-1}) en la muestra del aerogel sometido a impregnación directa (*Figura 7.c*). Esto último se puede deber a dos razones: (1) una mayor carga de impregnación de polifenoles o (2) al agua retenida en los poros de los aerogeles, puesto que en este método no se renueva el disolvente. Más adelante, concretamente en el apartado de resultados de los análisis térmico gravimétrico, se podrá responder a esta cuestión.

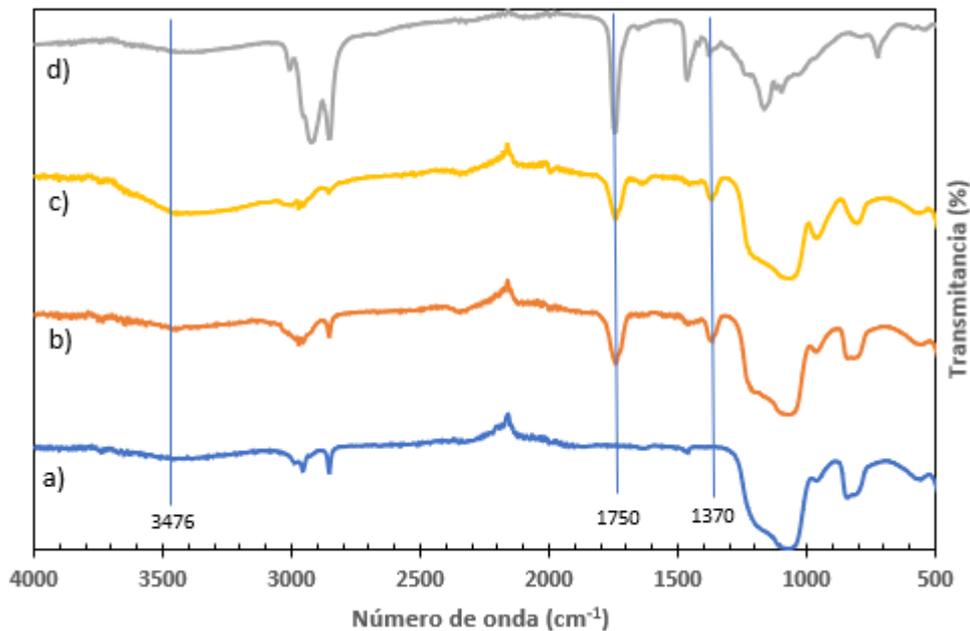


Figura 7. Espectro FTIR de aerogeles de sílice impregnados usando diferentes métodos: a) blanco de sílice, b) impregnación húmeda indirecta, c) impregnación húmeda directa, d) aceite de la pulpa

Finalmente, hay que indicar que el análisis FTIR es un método cualitativo, es decir, con este método solo se puede saber si se ha producido o no la impregnación de las sustancias dentro de los poros de los aerogeles, pero no la carga de dichas sustancias.

5.3. Análisis térmico gravimétrico (TGA)

En la *Tabla 3* se recogen los resultados de los análisis térmico gravimétrico para las muestras impregnadas con el aceite de la pulpa. En esta tabla se puede observar que el blanco es termoestable hasta 380°C. Al finalizar el análisis, el blanco perdió en torno a un 15% de su masa inicial. Los resultados muestran que, para un mismo lote, las muestras secadas al aire tienen un porcentaje mayor de impregnación que las sometidas a un secado supercrítico, lo que indica la extracción de ciertas sustancias del aceite por el CO₂-SC. Este patrón también se puede apreciar en la *Figura 8*, en la cual se observa un color verde más intenso característico del aceite en la muestra secada al aire. También se observa que se obtiene mejor resultado con el método de impregnación directo que con el indirecto, ya que para concentraciones similares del aceite impregnado mayor es el porcentaje de impregnación para el método indirecto que directo. Esto último indica que la mayor parte de intensidad de la banda del enlace O-H (*Figura 7.c*) es debido al agua más que a los polifenoles.

Tabla 3. Resultados TGA de aerogeles impregnados con aceite de la pulpa obtenidos por diferentes métodos de impregnación y proceso de secado

Muestra/Extracto impregnado	Método de impregnación	Proceso de Secado	T _{onset} (°C)	Wt %
Blanco	-	SC	380	-
Aceite/Pulpa CO ₂	-	-	315	-
(Aceite pulpa/CO ₂)*	directa	SC	230	10,2
		Aire	260	14,2
(Aceite pulpa/hexano)**	indirecta	SC	235	12,9
		Aire	340	37,5
(Aceite pulpa/hexano)***	indirecta	SC	250	15,3
		Aire	350	58,6

*concentración (90,4 g/L) **baja concentración (7,0 g/L) ***alta concentración (74,9 g/L)

Por otro lado, se puede ver que las muestras impregnadas con el método indirecto utilizando diferentes concentraciones del aceite y sometidas a un secado supercrítico no presentan grandes diferencias. Este hecho probablemente sea debido a que el CO₂-SC extraiga parte del material impregnado, misma conclusión que se obtuvo en el apartado 5.1, pero en este caso con el método directo.



Figura 8. Aerogeles sometidos a impregnación húmeda indirecta y secado: a) por CO₂-SC y b) al aire

En la Tabla 4, la cual resume los datos más emblemáticos del TGA, la temperatura de onset es utilizada para determinar la termoestabilidad, temperatura a la cual el material empieza a sufrir una degradación acelerada. El extracto no tiene T_{onset}, por lo que no presenta termoestabilidad en el rango analizado [30]. En cambio, los aerogeles impregnados con dicho extracto mediante el método indirecto y secados por CO₂-SC son termoestables hasta 270°C. Por tanto, se puede decir que las sustancias activas del extracto de la pulpa que se hayan impregnado dentro de los aerogeles son protegidas frente a la degradación térmica. Por otra parte, se observa que un cambio de concentración en el extracto de impregnación no produce prácticamente

ningún cambio en el porcentaje de impregnación. Además, es importante resaltar que el tiempo de gelificación de los alcogeles fue elevado cuando se empleó el método de impregnación directa con el extracto de la pulpa.

Tabla 4. Resultados TGA de aerogeles impregnados con el extracto de la pulpa

Muestra/Extracto impregnado	Método de impregnación	Proceso de Secado	T _{onset} (°C)	Wt %
<i>Extracto pulpa</i>	-	-	-	-
<i>Extracto pulpa</i>	<i>directa</i>	Aire	195	11,0
<i>(Extracto pulpa)*</i>	<i>indirecta</i>	SC	270	16,4
<i>(Extracto pulpa)**</i>	<i>indirecta</i>	SC	270	16,4

*baja concentración (1,3 g/L) **alta concentración (7,3 g/L)

5.4. Liberación

Los resultados del TGA (Tabla 4) coinciden en que no hubo variación sensible respecto al incremento de concentración del extracto (pulpa) de impregnación utilizado. Sin embargo, el test de liberación permite inferir que los aerogeles que han sido sometidos a una mayor concentración del extracto han sido impregnados con una mayor cantidad de sustancias activas (Tabla 5). Especialmente se observa estas diferencias en las antocianinas, sustancias responsables de la pigmentación morada. Esto también se puede observar visualmente en la Figura 9. Todo lo anteriormente expuesto puede estar relacionado con que el extracto sobresatura el poro, sin embargo, una mayor concentración del extracto facilita un menor impedimento de las antocianinas y de los polifenoles en ocupar los poros.

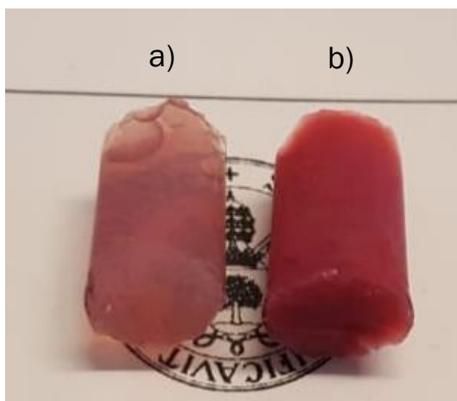


Figura 9. Aerogeles sometidos a diferente concentración del extracto de pulpa impregnado: a) baja concentración y b) alta concentración

En la prueba realizada mediante el método de impregnación directa no se pudo medir el contenido total de polifenoles y antocianinas en el extracto impregnado debido a la limitación del proceso de impregnación. Además, esta prueba fue secada al aire, puesto que tardaron horas en gelificar los alcogeles.

Tabla 5. Resultados de la prueba de liberación para diferentes concentraciones de sustancias activas libres en el extracto de pulpa impregnado

Extracto impregnado	Método de impregnación	Proceso de Secado	Concentración de polifenoles en el extracto impregnado (mg AG/L)	Concentración de antocianinas en el extracto impregnado (mg AC/L)	Liberación polifenoles (mg AG/g AE)	Liberación antocianinas (mg AC/g AE)
Extracto pulpa	directa	Aire	-	-	0,708	0,034
Extracto pulpa	indirecta	SC	527,4	24,3	1,391	0,042
Extracto pulpa	indirecta	SC	1547,8	72,1	2,276	0,197

En cuanto al aceite (Tabla 6), se puede observar que con una mayor concentración de aceite empleando la impregnación indirecta la cantidad de polifenoles liberados aumenta significativamente, por lo que conlleva una mayor cantidad impregnada de estas sustancias bioactivas. Esto ratifica la baja afinidad de los polifenoles por el CO₂-SC. Entre el método directo e indirecto se observa que mejor es el indirecto ya que a menor concentración de aceite utilizado se consigue impregnar mayores compuestos fenólicos. Misma conclusión que se obtiene de los resultados del TGA.

Tabla 6. Resultados de la prueba de liberación para diferentes concentraciones del aceite impregnado

Extracto impregnado	Método de impregnación	Proceso de Secado	Concentración del aceite en el extracto impregnado (g/L)	Liberación polifenoles (mg AG/g AE)
Aceite pulpa/Hex	indirecta	SC	3,7	0,120
Aceite pulpa/Hex	indirecta	SC	7,0	0,317
Aceite pulpa/Hex	directa	SC	700,0	0,229



6. Conclusión

En este trabajo se ha investigado la impregnación de extractos obtenidos de residuos procedentes de la valorización del Açaí mediante diferentes técnicas de extracción como son: extracción de aceite a través del método convencional, extracción de aceite por fluido supercrítico y extracción de polifenoles asistido por PMAE y purificación mediante resina de dicho extracto. Se ha utilizado el método de impregnación húmeda tanto directo como indirecto y dos tipos de secado, al aire y supercrítico. A continuación, se exponen las conclusiones obtenidas de este trabajo.

A partir de los resultados obtenidos de los análisis de caracterización física de los aerogeles, se puede concluir que el etanol es el mejor disolvente que se puede emplear para la impregnación húmeda del extracto graso. También se deduce que no existe una diferencia significativa en la carga de sustancias impregnadas dentro de los aerogeles cuando se impregna el aceite de la pulpa extraído por CO₂-SC que cuando se impregna el extraído con hexano. El aceite de la pulpa consigue un mayor rendimiento de impregnación que el aceite de la semilla y de la piel cuando dichos aceites se utilizan como extracto de impregnación. En cuanto a la impregnación con el extracto de la pulpa, se puede decir que este extracto modifica la estructura de los aerogeles y que tiene un menor impedimento en ocupar los poros que los extractos de aceites. Por otra parte, el mejor tipo de secado es el supercrítico, debido a que mantiene el tamaño del poro de los aerogeles y se elimina mejor el disolvente. Con el secado al aire se convierte la estructura mesoporosa de los aerogeles en una microporosa.

Respecto a los métodos de impregnación húmeda, el método indirecto es el más apropiado porque proporciona tiempo suficiente para la formación de la sílice y la eliminación adecuada del agua. Con el método directo se cambia el ratio de los reactivos por lo que afecta al tiempo de gelificación.

De los análisis FTIR, se aprecia que las sustancias activas procedentes de los extractos fueron impregnadas dentro de los aerogeles. Además, se deduce que con el método de impregnación húmedo-directo no se elimina eficazmente el agua contenida en los alcogeles.

Con los resultados del TGA se concluye que las sustancias impregnadas dentro de los aerogeles son protegidas frente a la degradación térmica, puesto que se produce un aumento en la temperatura de degradación de la muestra (T_{onset}). También, se observa un mayor porcentaje de impregnación de los aerogeles obtenidos mediante un secado al aire frente a los aerogeles obtenidos por secado supercrítico, lo que indica la extracción de componentes durante el secado supercrítico. Además, estos análisis indican que con el



método indirecto se logra un mayor porcentaje de impregnación que con el directo.

Los resultados de liberación corroboran que el mejor método de impregnación es el indirecto, ya que se consigue una mayor cantidad de sustancias impregnadas. En cuanto al incremento de concentración del extracto de impregnación de la pulpa, los resultados de liberación indican un menor impedimento de los polifenoles y de las antocianinas en ocupar los poros. Estos resultados también confirman la baja afinidad de los polifenoles por el $\text{CO}_2\text{-SC}$.

Finalmente, todos los análisis de resultados realizados en el trabajo indican que una mayor concentración en el extracto de aceite y ya sea utilizando el método de impregnación húmedo directo e indirecto no produce cambios significativos en la cantidad de sustancias impregnadas, debido a la afinidad del $\text{CO}_2\text{-SC}$ por ciertas sustancias del aceite a excepción de los polifenoles.



7. Futuras investigaciones

Sería conveniente que en un futuro se realizaran investigaciones para estudiar la impregnación de los extractos obtenidos a partir de la semilla y de la piel del fruto. También sería interesante investigar otros métodos de impregnación con el objetivo de aumentar la cantidad de producto impregnado, como, por ejemplo, la impregnación supercrítica. Del mismo modo, se podría utilizar otros métodos de secado como el freeze-drying con el propósito de disminuir la pérdida del aceite. Otra propuesta de investigación atractiva sería probar con otros tipos de aerogeles tales como de alginato o de celulosa, ya que son mucho más biodegradables y pueden dar lugar a otro tipo de aplicaciones.

8. Referencias

- [1] C. M. G. Bichara and H. Rogez, "Açaí (*Euterpe oleracea* Martius)," *Postharvest Biol. Technol. Trop. Subtrop. Fruits*, p. 1–27e, 2011.
- [2] H. A. S. Favacho, "Caracterização Fitoquímica E Avaliação Da Atividade Anti-Inflamatória E Antinociceptiva Do Óleo Fixo De *Euterpe Oleracea* Mart.," p. 79, 2009.
- [3] M. L. Souza, M. O.; Santos, R. C.; Silva, M. E.; Pedrosa, "Açaí (*Euterpe oleraceae* Martius): composição química e bioatividades Açaí (*Euterpe oleraceae* Martius): chemical composition and bioactivity," *Nutrire*, pp. 161–169, 2011.
- [4] L. Barros *et al.*, "The powerful in vitro bioactivity of *Euterpe oleracea* Mart. seeds and related phenolic compounds," *Ind. Crops Prod.*, vol. 76, pp. 318–322, 2015.
- [5] L. A. Pacheco-Palencia, S. T. Talcott, S. Safe, and S. Mertens-Talcott, "Absorption and biological activity of phytochemical-rich extracts from açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) pulp and oil in vitro," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 56, no. 10, pp. 3593–3600, 2008.
- [6] L. a Pacheco-Palencia, S. Mertens-Talcott, and S. T. Talcott, "Chemical composition, antioxidant properties, and thermal stability of a phytochemical enriched oil from Acai (*Euterpe oleracea* Mart.).," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 56, pp. 4631–4636, 2008.
- [7] A. N. Mustapa, A. Martin, L. M. Sanz-Moral, M. Rueda, and M. J. Cocero, "Impregnation of medicinal plant phytochemical compounds into silica and alginate aerogels," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 116, pp. 251–263, 2016.
- [8] M. Alnaief, S. Antonyuk, C. M. Hentzschel, C. S. Leopold, S. Heinrich, and I. Smirnova, "A novel process for coating of silica aerogel microspheres for controlled drug release applications," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 160, pp. 167–173, 2012.
- [9] I. Smirnova, S. Suttiruengwong, and W. Arlt, "Feasibility study of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels as drug delivery systems," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 350, pp. 54–60, 2004.
- [10] C. A. García-González, M. Alnaief, and I. Smirnova, "Polysaccharide-based aerogels—Promising biodegradable carriers for drug delivery systems," *Carbohydr. Polym.*, vol. 86, no. 4, pp. 1425–1438, 2011.
- [11] J. L. Gurav, I.-K. Jung, H.-H. Park, E. S. Kang, and D. Y. Nadargi, "Silica Aerogel: Synthesis and Applications," *J. Nanomater.*, vol. 2010, pp. 1–11, 2010.
- [12] R. P. Patel, N. S. Purohit, and A. M. Suthar, "An overview of silica aerogels," *International Journal of ChemTech Research*. 2009.
- [13] J. Ge *et al.*, "Silica aerogel improves the biocompatibility in a poly- ϵ -caprolactone composite used as a tissue engineering scaffold," *Int. J. Polym. Sci.*, 2013.



- [14] I. Lázár *et al.*, “Synthesis and study of new functionalized silica aerogel poly(methyl methacrylate) composites for biomedical use,” *Polym. Compos.*, 2015.
- [15] P. J. Reséndiz-Hernández, D. A. C. Hernández, J. M. Nonell, and J. C. E. Bocardod, “Bioactive and biocompatible silica/pseudowollastonite aerogels,” *Adv. Sci. Technol.*, vol. 96, pp. 21–26, 2014.
- [16] E. Cuce, P. M. Cuce, C. J. Wood, and S. B. Riffat, “Toward aerogel based thermal superinsulation in buildings: A comprehensive review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014.
- [17] AERSUS, “La tecnología del futuro para el aislamiento térmico en el espacio,” *CORDIS EUROPA. Servicio de Información Comunitario sobre Investigación y Desarrollo*, 2016. [Online]. Available: https://cordis.europa.eu/result/rcn/150540_es.html.
- [18] “Adiós a las microesferas de plástico en los cosméticos,” *CUADERNO DE CULTURA CIENTÍFICA*, 2017. [Online]. Available: <https://culturacientifica.com/2017/06/01/adios-las-microesferas-plastico-los-cosmeticos/>.
- [19] M. G. Fernández, “Los microplásticos procedentes de cremas exfoliantes como vehículos de transporte de policlorobifenilos en aguas continentales,” UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial, 2017.
- [20] K. Hindess, “Alternativas naturales a los microplásticos,” *LUSH FRESH HANDMADE COSMETICS*. [Online]. Available: <https://es.lush.com/microplasticos-alternativas>.
- [21] “Silica,” *Truthinaging.com*. [Online]. Available: <https://www.truthinaging.com/ingredients/silica>.
- [22] M. G. and S. D. Md Zulphakar Ali, “A REVIEW - EFFECTS OF FOOD ADDITIVES AND PRESERVATIVES ON MAN,” *World J. Pharm. Life Sci. WJPLS*, vol. 4, no. 4, pp. 89–103, 2018.
- [23] L. M. Sanz-Moral, M. Rueda, A. Nieto, Z. Novak, Ž. Knez, and Á. Martín, “Gradual hydrophobic surface functionalization of dry silica aerogels by reaction with silane precursors dissolved in supercritical carbon dioxide,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 84, pp. 74–79, 2013.
- [24] T. J. Buran, A. K. Sandhu, Z. Li, C. R. Rock, W. W. Yang, and L. Gu, “Adsorption/desorption characteristics and separation of anthocyanins and polyphenols from blueberries using macroporous adsorbent resins,” *J. Food Eng.*, vol. 128, pp. 167–173, 2014.
- [25] K. Sólyom, R. Solá, M. J. Cocero, and R. B. Mato, “Thermal degradation of grape marc polyphenols,” *Food Chem.*, vol. 159, pp. 361–366, 2014.
- [26] M. Mónica Giusti and R. E. Wrolstad, “Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-visible Spectroscopy,” *Handb. Food Anal. Chem.*, vol. 2–2, pp. 19–31, 2005.
- [27] J. Villarroel Rocha, D. Barrera, and K. Sapag, “Improvement in the pore



- size distribution for ordered mesoporous materials with cylindrical and spherical pores using the Kelvin equation,” *Top. Catal.*, vol. 54, no. 1–4, pp. 121–134, 2011.
- [28] R. T. BURATTO, E. G. DURAN, M. RUEDA, M. J. COCERO, and Á. MARTÍN, “Impregnation of açai residue extracts in silica-aerogel,” *12th Int. Symp. Supercrit. FLUIDS. Antibes-Juan-Les-Pins*, p. 61, 2018.
- [29] F. R. Callejas, “Tablas de Espectroscopía Infrarroja,” *Departamento de física y química, UNAM*. [Online]. Available: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TablasIR_24985.pdf.
- [30] C. A. M. GARCÍA, “IDENTIFICACIÓN DE FLAVONOIDES CON ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE PRESENTES EN Alchornea coelophylla (Euphorbiaceae),” *UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA, FACULTAD DE TECNOLOGÍA, ESCUELA DE QUÍMICA*, 2014. [Online]. Available: <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/4609/547869M385.pdf;sequence=1>.
- [31] C.-L. J. Vázquez-Valerdi D. E., Luna-López J. A., García-Salgado G. and J.-S. H. Díaz-Becerril T., Rosendo E., “Propiedades ópticas, de composición y morfológicas de películas delgadas de SiO_x depositadas por HFCVD,” *Superficies y vacío*, 2011. [Online]. Available: <http://www.scielo.org.mx/pdf/sv/v24n2/v24n2a4.pdf>.
- [32] Y. Özbakir, Z. Ulker, and C. Erkey, “Monolithic composites of silica aerogel with poly(methyl vinyl ether) and the effect of polymer on supercritical drying,” *J. Supercrit. Fluids*, 2014.