

Composición química y capacidad antioxidante de tres variedades de cascarilla de café (*Coffea arabica*)

Resumen

La cascarilla de café es un residuo agrícola generado durante el procesamiento de granos de café que, aunque puede incidir en la contaminación ambiental, contiene metabolitos con actividad antioxidante. En esta investigación se propuso evaluar la composición química y la capacidad antioxidante de la cascarilla de tres variedades de café (*Coffea arabica*): Catucaí rojo (CR), Catucaí amarillo (CA) y San Salvador (SS), cosechadas en la provincia de El Oro, Ecuador. Se cuantificó espectrofotométricamente el contenido de fenoles totales equivalente a ácido gálico y de taninos en los extractos hidroalcohólicos obtenidos mediante sonicación. Los resultados mostraron que las variedades CR y SS tenían niveles significativamente más altos de fenoles, la variedad CR también mostró mayor cantidad de cafeína. La cromatografía líquida de alta eficiencia acoplada a espectrometría de masas (CLAE-EM) facilitó la identificación de dicha xantina, de ácidos clorogénicos y flavonoides, todos referidos para la especie. La capacidad antioxidante equivalente a Trolox, evaluada mediante los métodos de FRAP y DPPH, demostró que todas las muestras pueden ser aprovechadas por tal propiedad, ya que se evidenció una correlación fuerte y positiva con los contenidos de los compuestos fenólicos determinados. Estos hallazgos sugieren que la cascarilla de café puede ser una fuente valiosa de antioxidantes con potenciales aplicaciones en la industria farmacéutica y alimentaria.

Palabras clave: cascarilla de café; residuo agroindustrial; *Coffea arabica*; antioxidante; cafeína; compuestos fenólicos.

Chemical composition and antioxidant capacity of three varieties of coffee (*Coffea arabica*) husk

Abstract

Coffee husk is an agricultural residue generated during the processing of coffee beans, which, although it can affect environmental pollution, contains metabolites with antioxidant activity. This research aimed to evaluate the chemical composition and antioxidant capacity of the husk of three varieties of coffee (*Coffea arabica*): Catucaí rojo (CR), Catucaí amarillo (CA), and San Salvador (SS), harvested in the province of El Oro, Ecuador. The content of total phenols equivalent to gallic acid and tannins in the hydroalcoholic extracts obtained by sonication was quantified spectrophotometrically. The results showed that the CR and SS varieties had significantly higher levels of phenols and the CR variety also showed a greater amount of caffeine. High-performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry (HPLC-MS) facilitated the identification of xanthine, chlorogenic acids, and flavonoids, all referred to the species. The Trolox equivalent antioxidant capacity, evaluated by FRAP and DPPH methods, demonstrated that all samples can be used for their antioxidant capacity, showing a strong and positive correlation with the determined contents of phenolic compounds. These findings suggest that coffee husks may be a valuable source of antioxidants with potential applications in the pharmaceutical and food industries.

Keywords: Coffee husks; agroindustrial residue; *Coffea arabica*; antioxidant; caffeine; phenolic compounds.

Composição química e capacidade antioxidante de três variedades de casca de café (*Coffea arabica*)

Resumo

A casca de café é um resíduo agrícola gerado durante o processamento dos grãos de café que, embora possa causar poluição ambiental, contém metabólitos com atividade antioxidante. A pesquisa teve como objetivo avaliar a composição química e a capacidade antioxidante da casca de três variedades de café (*Coffea arabica*): Catucaí Vermelho (CR), Catucaí Amarelo (CA) e San Salvador (SS), colhidas na província de El Oro, Equador. O teor de fenóis totais equivalentes a ácido gálico e taninos nos extratos hidroalcoólicos obtidos por sonicação foi quantificado espectrofotometricamente. Os resultados mostraram que as variedades CR e SS apresentaram níveis significativamente mais elevados de fenóis e a variedade CR também apresentou maior quantidade de cafeína. A cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (HPLC-MS) facilitou a identificação das referidas xantinas, ácidos clorogênicos e flavonóides, todos referentes à espécie. A capacidade antioxidante equivalente ao Trolox avaliada pelos métodos FRAP e DPPH demonstrou que todas as amostras podem ser utilizadas pela sua capacidade antioxidante, apresentando correlação forte e positiva com os conteúdos dos compostos fenólicos determinados. Estas descobertas sugerem que a casca do café pode ser uma fonte valiosa de antioxidantes com aplicações potenciais nas indústrias farmacêutica e alimentar.

Palavras-chave: casca; resíduos agroindustriais; *Coffea arabica*; antioxidante; cafeína; compostos fenólicos.

Introducción

El café es un producto muy consumido a nivel mundial y es reconocido como un alimento funcional debido a su rico contenido de metabolitos antioxidantes, así como por sus efectos biológicos beneficiosos [1]. Aunque existen más de 100 especies del género *Coffea*, las de mayor relevancia económica son la *Coffea canephora* (café robusta) y la *Coffea arabica* (café arábico), esta última representa aproximadamente el 60% de la producción mundial de café [2]. Ecuador es uno de los grandes productores de café, debido a la amplia variedad de ecosistemas presentes en las diferentes regiones del país [3]. Según datos de 2013, Ecuador contaba con aproximadamente 199.215 ha dedicadas al cultivo de café, de las cuales el 68% correspondía a la especie *C. arabica* y el 32% a la *C. canephora* [4]. Sin embargo, según datos de la Asociación Nacional de Exportadores de Café (ANECAFÉ) de 2019, la superficie dedicada al cultivo de café en Ecuador se redujo a aproximadamente 60.000 ha. En este mismo año, la provincia El Oro contaba con 9730 ha de superficie destinadas al cultivo de todas las variedades de *C. arabica* [5].

La gran demanda de café genera cantidades considerables de residuos agrícolas, los cuales representan un problema ambiental. La cascarilla de café es uno de los principales residuos sólidos obtenidos durante el procesamiento de café, su magnitud oscila entre el 30 y el 50% del peso total del café producido [6]. Generalmente, la cascarilla está conformada por la piel, la pulpa, el mucílago, el pergamino y partes de la piel plateada [7], esta se genera después de descascarar las cerezas de café.

Para extraerlos o separar los compuestos bioactivos de la cascarilla de café, es común emplear un proceso de extracción sólido-líquido. Tanto los métodos tradicionales (maceración o Soxhlet), así como los métodos innovadores (extracción asistida por ultrasonido, microondas y enzimas) han sido utilizados para los procesos de extracción. Estudios han demostrado la presencia de compuestos fenólicos y la actividad antioxidante tanto en extractos acuosos de la pulpa de café obtenidos por maceración, como en extractos etanólicos de residuos de café extraídos mediante ultrasonido [8, 9].

Algunas indagaciones refieren que el café, incluyendo su cascarilla, ayuda para el fortalecimiento del sistema inmunológico, además de que protege al organismo de enfermedades crónicas no transmisibles (ECNT). Esto se debe a los diferentes compuestos bioactivos que contiene: cafeína, ácidos clorogénicos, flavonoides, taninos, entre otros [10]. Otros análisis describen que la cafeína es antioxidante y, por ende, está relacionada con la prevención de patologías asociadas con el estrés oxidativo [11]. Tamayo [12] sugiere que el consumo de antioxidantes puede ayudar a prevenir ECNT, por su papel protector frente al daño celular. Por lo tanto, la cascarilla de café puede ser un recurso innovador para las industrias alimenticias y farmacéuticas, debido a su contenido de micronutrientes, macronutrientes y metabolitos especializados con actividad antioxidante [13].

Debido al interés en aprovechar los compuestos bioactivos de la cascarilla de café que se obtiene en la finca “Don Ángel”, ubicada en Las Lajas, provincia de El Oro, es necesario hacer un estudio fitoquímico de estas materias primas nunca antes investigadas, ya que podrían ser una opción viable y efectiva para el desarrollo de productos beneficiosos para la salud, en particular por su capacidad antioxidante. De tal manera, el objetivo propuesto fue evaluar la composición química y la capacidad antioxidante de tres variedades de cascarilla de café, mediante métodos cromatográficos y espectroscópicos, para que puedan ser aprovechadas en la industria farmacéutica y alimentaria.

Materiales y métodos

Material vegetal utilizado en el estudio

Las materias primas objeto de estudio fueron las cascarillas, obtenidas a partir del procesamiento por vía húmeda de los frutos maduros de tres variedades de *C. arabica*. Tales materiales fueron recolectados entre el mes de junio de 2023 y abril de 2024 en la finca “Don Ángel”, ubicada en el cantón Las Lajas, provincia de El Oro. Se trabajaron las variedades Catucaí rojo (CR), Catucaí amarillo (CA) y San Salvador (SS), todas híbridas de la especie *C. arabica*, cosechadas en un estado de madurez comercial.

Preparación del material vegetal

Las cascarillas de café recolectadas fueron desecadas a una temperatura de 45 ± 2 °C en una estufa (MEMMERT UF 55, Alemania), con circulación de aire forzado (velocidad al 100%) y trampilla abierta (100%), por un tiempo que osciló entre 24 y 48 h. Posteriormente, se trituraron en un procesador de alimentos (HAMMILTON BEACH) y se tamizaron a través de una malla (HUMBOLDT) de 850 µm. Cada materia prima fue embalada en bolsas plásticas de cierre hermético a temperatura ambiente (25 °C) y almacenadas en un desecador.

Análisis de la composición química proximal de las cascarillas de café

El contenido de humedad en las muestras se determinó mediante una termobalanza digital (Ohaus, modelo MB90, USA) con fuente de calentamiento halógena (modelo MB90). Para la determinación de materia inorgánica se cuantificaron las cenizas totales según el método 942.05 establecido por la Asociación de Químicos Analíticos Oficiales (AOAC), con algunas modificaciones [14]: las muestras, pesadas en crisoles previamente tarados, fueron incineradas por 7 h en una mufla (Nambertherm L-150 KICN) a una temperatura de 700 °C y pesadas en una balanza analítica (RICE LAKE).

El porcentaje de grasas totales se determinó según la metodología descrita por Pillco et al. [15], con algunas modificaciones: se colocaron 2 g de la muestra en un cartucho de papel filtro, se introdujo en un equipo de Soxhlet y se desengrasó con 200 mL de hexano grado HPLC (Fisher Chemical). La extracción se realizó durante 4 h, el disolvente se eliminó mediante un rotoevaporador (HEIDOLPH LABOROTA 4001 efficient) acoplado a un criostato (LAUDA/ALPHA RA-8) y a una bomba de vacío (VACUUBRAND PC 600, Alemania). Todas las determinaciones gravimétricas descritas se realizaron por triplicado.

La cuantificación de proteínas y minerales fue realizada en el laboratorio NEMALAB S.A. Para proteínas se utilizó la técnica de micro Kjeldahl y el factor de conversión de nitrógeno a proteínas 6,25; mientras que para la determinación de los minerales (mg/g de material vegetal seco) se empleó el método de digestión húmeda con una mezcla 2:1 de ácido nítrico y ácido perclórico.

Preparación de extractos y rendimiento de extracción

Para la preparación de los extractos se utilizó la relación 1:8 (m/v), según lo reportado por Pacheco et al. [16]. Como disolvente se empleó una mezcla hidroalcohólica de etanol absoluto (PanReac AppliChem) y agua destilada (80:20). La extracción se efectuó mediante sonicación en un baño ultrasónico (ULTRASONIC BATH 5.7 L, Fischer Scientific, 40 Hz) a una temperatura de 30 °C durante 30 min. Los extractos se filtraron con ayuda de un papel de filtro calidad analítica de 9 cm de diámetro (FILTRAK). Para el cálculo del rendimiento se consideró la relación entre la masa inicial de la materia vegetal seca que se sometió al proceso de extracción (100%) y la masa del extracto seco (ES) obtenido. Los resultados se refieren en porcentaje (%).

Análisis mediante cromatografía líquida de alta eficacia acoplada a espectrometría de masas (CLAE-ESI/EM)

Las disoluciones del ES de cascarilla fueron preparadas en concentraciones de 10 mg/mL, utilizando metanol calidad HPLC (FISHER CHEMICAL), y fueron filtradas a través de filtros de 0,20 µm. Se empleó la metodología descrita por Campo-Fernández et al. [17].

Cuantificación de metabolitos especializados

Determinación de fenoles totales (FT) mediante el método Folin-Ciocalteu

Para la determinación de fenoles totales (FT) se usó el reactivo de Folin-Ciocalteu (Sigma Aldrich) y la metodología descrita por Campo-Fernández et al. [17]. Se realizó una curva de calibración con ácido gálico 10 mg/mL (Sigma Aldrich) en concentraciones de 0,1 hasta 0,9 mg/mL, los resultados se reportaron como mg equivalentes a ácido gálico por gramos de materia vegetal seca (EAG/g). Las lecturas se realizaron a 765 nm utilizando microceldas de plástico (BRAND GMBH) de 1,5 mL y con la ayuda de un espectrofotómetro (UV-Visible SPECTROPHOTOMETER Evolution 201 Thermo Scientific, USA).

Determinación de taninos totales (TT)

Para la cuantificación de taninos totales (TT) se utilizó la metodología descrita por Mex-Álvarez et al. [18] con algunos cambios. El reactivo de gelatina se preparó mezclando 5 mL de una disolución acuosa de gelatina al 10% con 10 mL de disolución de NaCl al 10% en HCl al 1%, se agitó la mezcla y se aforó a 50 mL con agua destilada, se mantuvo en reposo por 30 min. Posteriormente, se mezclaron 500 µL del extracto con 500 µL del reactivo de gelatina, se incubó por 30 min en un baño de María a 37 °C y se centrifugó en una centrífuga (Table top centrifuge PLC-03) a 4500 rpm (2422 RCF) durante 10 min. Se tomaron 50 µL del sobrenadante y se realizó la determinación de FT según el método de Folin-Ciocalteu, antes descrito. El contenido de TT se determinó por diferencia entre el contenido de FT en el extracto, antes y después del tratamiento con gelatina.

Cuantificación de cafeína mediante espectrofotometría UV-Vis

Se realizó una curva de calibración a partir de una disolución metánolica madre de cafeína (0,4 mg/mL). Se prepararon concentraciones desde 1 hasta 16 µg/mL, a las cuales se le midió la absorbancia a una longitud de onda de 273 nm, para ello se utilizó el espectrofotómetro UV-Visible y celdas de cuarzo de 1 cm × 4 mL. Para la obtención de la fracción enriquecida con cafeína se partió del extracto hidroalcohólico (1:8 m/v) antes descrito. El procedimiento desarrollado se muestra en la figura 1.

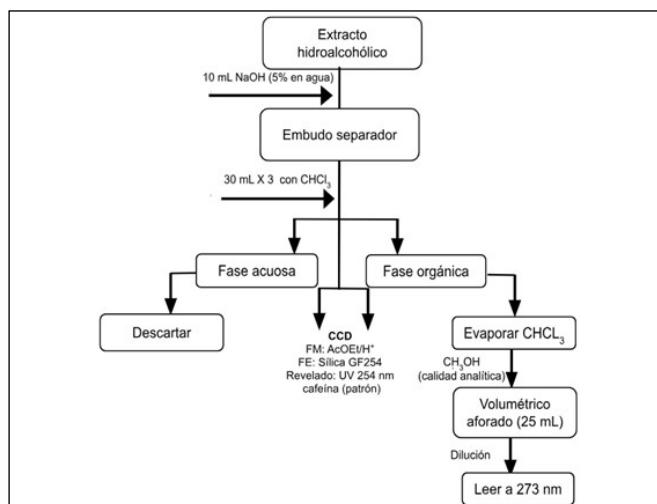


Figura 1. Procedimiento desarrollado para la cuantificación de cafeína a partir de extractos hidroalcohólicos de las cascarillas de café.

Cuantificación de la capacidad antioxidante

Poder antioxidante reductor de iones férricos (FRAP)

La preparación del reactivo se realizó según la metodología descrita por Benzie et al. [19]. Se elaboró una curva de calibración con disoluciones etanólicas (etanol absoluto PANREAC APPLICHEM para análisis) del ácido-6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico (Trolox), en concentraciones de 0,027 a 0,227 mg/mL. Para el ensayo se mezcló 50 µL de cada uno de los estándares o de las muestras con 1,5 mL del reactivo FRAP; se esperó un tiempo de 5 min para hacer la lectura espectrofotométrica a 593 nm en las microceldas de 1,5 mL, para ello se utilizó como blanco el reactivo de FRAP. El resultado fue expresado como la capacidad antioxidante equivalente a Trolox (TEAC, por sus siglas en inglés) por gramo de cascarilla (TEAC/g).

Método del 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo (DPPH)

La determinación de la capacidad secuestradora del radical libre DPPH se desarrolló mediante la metodología reportada por Brand-Williams et al. [20], con algunas modificaciones. Para la elaboración de la curva de calibración utilizando el análogo hidrosoluble de la vitamina E (Trolox), se prepararon disoluciones etanólicas en concentraciones de 0,027 a 0,277 mg/mL. De cada una de las diluciones del estándar se tomaron 200 µL y se mezclaron con 3,8 mL de la disolución etanólica de DPPH (0,1 mmol/L). La lectura se efectuó a 517 nm en el espectrofotómetro, usando las microceldas de 1,5 mL y empleando como blanco el etanol absoluto. Con los valores de absorbancia obtenidos se calculó el porcentaje de inhibición, según la Ec. (1):

$$\% \text{ DPPH} = \frac{(A_{\text{control}} - A_{\text{muestra}})}{A_{\text{control}}} \times 100 \quad (1)$$

Donde % DPPH es el porcentaje de inhibición del radical libre, A_{control} es la absorbancia del control (DPPH 0,1 mmol/L) y A_{muestra} es la absorbancia de la muestra luego de reaccionar con la disolución de DPPH por 30 min y bajo condiciones de oscuridad.

El ensayo con cada una de las muestras a evaluar se desarrolló de la manera antes descrita. La cuantificación de la capacidad antioxidante expresada en miligramos equivalentes a Trolox por cada gramo de cascarilla, se hizo a partir de curva de calibración.

Análisis estadístico

El análisis estadístico descriptivo se realizó con el software Jamovi versión 2.5 (media, desviación estándar y test de normalidad por la prueba de Shapiro-Wilk). La determinación de las posibles diferencias entre las variedades para un mismo factor, se realizó mediante un ANOVA (análisis Post Hoc de Tukey), previa determinación de la homogeneidad de varianzas mediante la prueba de Levene.

Resultados y discusión

Análisis de la composición química proximal de las cascarillas de café

El resultado del análisis de la composición proximal se detalla en la tabla 1, para las tres variedades de cascarillas de café en estudio. Cabe mencionar que la composición química de las cascarillas de café puede ser susceptible a variaciones por diversos factores, como condiciones climáticas, variedades de la especie, entre otros [18, 19]. Como se puede apreciar, los valores de humedad residual obtenidos en las tres variedades de *C. arabica* están dentro del rango de referencia, que establece como límite máximo un 12% (p/p), según las Normas INEN 2392 [23] para hierbas aromáticas. El proceso de secado en materias vegetales es uno de los pasos primordiales, ya que un exceso de agua puede propiciar el deterioro y la posterior hidrólisis de los compuestos activos [24]. De esta manera, se asegura la conservación de los metabolitos durante su almacenamiento.

to al detener los procesos de degradación que podrían resultar en hidrólisis, racemización, oxidación u otras alteraciones microbiológicas [25].

Con relación al porcentaje de grasas totales en las cascarillas se obtuvieron valores que oscilaron entre 2,07 y 5,22% (p/p). Todas las muestras están dentro del rango de resultados de otros estudios realizados en las cascarillas de café, que oscilan entre 1,70 y 5,78% (p/p) de grasa total [26–28]. Los porcentajes de proteínas en las matrices analizadas muestran valores entre 7,38 y 9,13% (p/p). Estos resultados también resultan similares a los referidos por otros autores en cascarillas de *C. arabica* procesadas por el método húmedo, donde se obtuvieron valores entre 6,59 y 10,23% (p/p) [25–28].

El contenido de cenizas totales es otro de los parámetros que inciden en la calidad de una materia prima de posible consumo humano, ya que valores elevados pueden indicar la presencia de materia inorgánica propia de la planta o contaminantes del suelo. Las cenizas totales en las tres variedades de cascarillas de *C. arabica* se encuentran por encima del límite establecido por las Normas INEN 1123 [31] para café tostado en grano o molido (5%, p/p), ya que no existe una norma para la cascarilla de dicho fruto. Este resultado podría estar relacionado con las condiciones del suelo donde se desarrolló la especie vegetal y con la capacidad de acumulación de ciertos minerales en las estructuras celulares de las plantas [32]. Estudios previos en cascarilla refieren valores entre 10,19 y 10,67% (p/p) [33], los cuales resultan superiores a los mostrados en la **tabla 1**. Tales valores elevados, aunque coinciden con investigaciones realizadas por otros autores, insisten en la necesidad de eliminar la presencia de metales pesados (arsénico, plomo, cadmio, etc.) en concentraciones nocivas para el consumo humano.

Tabla 1. Análisis proximal y determinación de minerales de las tres variedades de *C. arabica* (n = 3).

Parámetros (%)	CR (Media ± S)	CA (Media ± S)	SS (Media ± S)
Humedad residual	5,60 ± 0,13 a	5,95 ± 0,10 a	4,83 ± 0,16 b
Grasa total	2,07 ± 0,20 a	5,22 ± 3,52 b	2,09 ± 0,17 a
Proteínas	8,69	7,38	9,13
Cenizas totales	9,0 ± 0,13 a	6,99 ± 0,15 b	8,34 ± 0,02 c
Minerales (mg/g de materia vegetal en base seca)	CR	CA	SS
N	13,90	11,80	14,60
P	1,40	1,40	1,40
K	39,80	32,40	34,90
Ca	5,10	4,80	5,60
Mg	1,60	1,90	1,50
Zn	0,01	0,01	0,01
Cu	0,01	0,01	0,01
Fe	0,14	0,12	0,10
Mn	0,04	0,06	0,03
Na	0,05	0,05	0,06

S: desviación estándar. La cuantificación de minerales y de proteínas no se realizó por triplicado, razón por la que no se presenta la S.

Letras iguales dentro de una misma fila significan que no existen diferencias estadísticamente significativas ($\alpha = 0,05$).

Variedades de *C. arabica*: Catucaí rojo (CR), Catucaí amarillo (CA) y San Salvador (SS).

Considerando que minerales como el Ca, Na, Mg y P podrían tener relevancia desde el punto de vista nutricional [34], se cuantificaron algunos elementos inorgánicos (**tabla 1**). Silva et al. [35] refieren niveles similares de Cu, Mn, Zn y Na, mientras que los valores que informaron para N, P, K, Ca, Mg fueron inferiores a los obtenidos en esta investigación. Puerta [36] indica que el contenido de K constituye, aproximadamente, entre el 40 y el 45% del total del peso de las cenizas del grano de café; el S representa alrededor del 7,9%, el Mg el 3,9%, el P el 3,4% y el Ca el 2,1%; estos elementos suman cerca del 60% de la masa total de las cenizas del café. Este resultado guarda estrecha relación con lo obtenido en este estudio (**tabla 1**), en el cual el K fue el mineral que se encontró en mayor cantidad en todas las muestras, seguido por el N, Ca, Mg y P, lo que puede justificar los elevados valores de cenizas totales.

Análisis mediante cromatografía líquida de alta eficacia acoplada a espectrometría de masas (CLAE-ESI/EM)

La extracción por sonicación de las tres variedades de *C. arabica* evidenció un rendimiento extractivo muy similar que osciló entre 20,83 y 23,76%. Los cromatogramas obtenidos para los extractos hidroalcohólicos de cada una de las muestras presentaron una gran similitud, sobre todo para las variedades CR y SS, en los tiempos de retención donde eluyen los picos de mayor intensidad (**figura 2**).

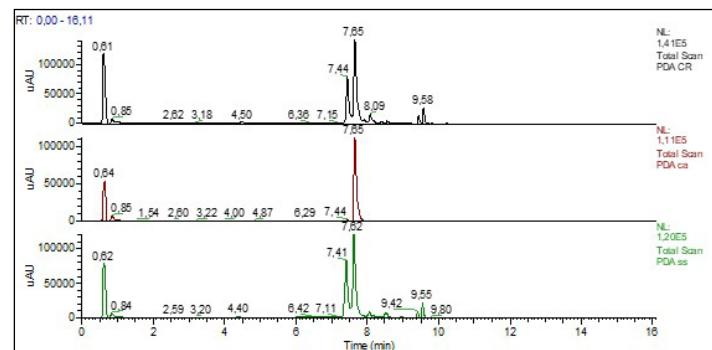


Figura 2. Cromatogramas UV de las tres variedades de la especie *C. arabica*: Catucaí rojo (CR), Catucaí amarillo (CA) y San Salvador (SS).

El análisis de los datos de espectrometría de masas sugirió la existencia de los compuestos químicos que se exponen en la **tabla 3**, los que coinciden en todos los casos con estudios realizados por otros autores en la planta de café [7, 34–38]. Aunque en el espectrómetro de masas se ensayaron los dos modos de ionización, los mejores resultados para los compuestos de naturaleza fenólica se obtuvieron en el modo ion negativo. Sin embargo, para la cafeína el modo ion positivo resultó de mayor utilidad.

Los ácidos clorogénicos son metabolitos de naturaleza fenólica que se han identificado por diversos investigadores en el fruto de café [7, 14, 39, 40]. Estructuralmente se definen como ésteres de ácido trans-cinámico y se caracterizan por poseer actividad antioxidante, hipoglucemante, antiviral, hepatoprotectora y nutracéutica, entre otras [44]. Según los resultados obtenidos, estos metabolitos están presentes en todas las muestras. Los espectros de masas para tales compuestos muestran los iones característicos del ácido clorogénico (ácido-5-cafeoilquínico) o su isómero el ácido neoclorogénico (ácido-3-cafeoilquínico) los que eluyeron a un tiempo de retención (TR) de 9,6 min. La presencia de uno de estos isómeros se sustenta en los iones fragmentos (MS²), otras investigaciones refieren que en ambos el pico base del espectro es el de *m/z* 191, se observa, además, los *m/z* 179, 135, 161 y 173 [34, 42–43]. Adicionalmente, al analizar el espectro UV-vis, estos presentan dos máximos de absorción en 300 (hombro) y 325 nm, característicos para tales isómeros, según la bibliografía consultada [47]. Se debe señalar que trabajos realizados por otros autores informan la presencia mayoritaria del ácido-5-cafeoilquínico [48].

Tabla 3. Compuestos identificados mediante CLAE-ESI/MS con ionización en modo negativo.

Compuesto (muestra)	TR (min)	[M-H] ⁻ (m/z)	MS ² (m/z)	Referencias
Catequina/Epicatequina (CR, SS)	6,8	289	271, 245 , 227, 205, 203, 179, 161	[7, 34, 38]
Ácido 5-feruloilquínico* (SS)	7,2	367	191 , 173, 127	[34, 37, 38]
Dímero de uno de los isómeros del ácido cafeoilquínico (CR, SS)	7,4-7,5	707	353, 191	[48]
Procyanidin B (CR, SS)	8,0	577	299, 289 , 287, 273, 245	[7, 34-35]
Apigenina 6,8-di-C-glucosido (CA)	8,2	593	503, 473 , 383, 353	[37]
Ácido quínico (CA, CR, SS)	7,4-7,5	191	173, 127, 111, 93, 84	[37]
Rutina glicósidada (CR, SS)	8,4	771	367, 355, 343, 301 , 300, 271	[37]
Soforósido de quercetina (SS)	8,6	625	341, 301 , 300 , 271, 255, 179	[37]
Rutina (CR, SS)	9,1	609	343, 301 , 271, 179	[34, 38]
Kaempferol-3-O-ramnosilglucósido (CA, CR, SS)	9,5	593	285 , 267, 257, 241	[37]
Ácido dicafeoilquínico* (CA, CR, SS)	9,5	515	353 , 335, 255, 191, 179, 173	[34, 38]
Ácido 5-cafeoilquínico* (CR, SS)	9,6	353	191 , 179, 173, 161, 135	[34, 36]
Ácido 4-cafeoilquínico* (CR, SS)	9,8	353	191 , 179, 173 , 161, 135	[34, 36]

Variedades de *C. arabica*: Catucaí rojo (CR), Catucaí amarillo (CA) y San Salvador (SS).

TR: tiempo de retención.

[M-H]⁻: ion molecular desprotonado.MS²: iones fragmentos, se resalta en negrita el pico base de espectro.

*Puede ser cualquiera de los isómeros que la bibliografía ha informado para esta especie.

Para esta materia vegetal también se ha identificado la presencia del ácido 4-cafeoilquínico, para el cual la fragmentación característica, según Weisz *et al.* y Gras *et al.* [43, 46], muestra al ion *m/z* 173 como el pico base del espectro, seguido de las *m/z* 179 y 191. Este resultado fue corroborado en este análisis para el pico que eluye a un TR de 9,8 min en CR y SS.

Según Aerts *et al.* [50] la concentración de ácidos clorogénicos en el café puede variar dependiendo de la altura donde se cosecha el café, la intensidad lumínica, incluso el grado de maduración de la especie. Estos ácidos son solubles en agua y son responsables del sabor y de los pigmentos que presenta el café tostado [51]. Estos metabolitos fenólicos poseen efectos antioxidantes y anticancerígenos, por lo que se relacionan con la prevención de enfermedades asociadas al estrés oxidativo [52].

Los ácidos dicafeoilquínicos, también denominados isoclorogénicos, han sido encontrados en el café, en particular el ácido 3,4-dicafeoilquínico, el ácido 3,5-dicafeoilquínico y el ácido 4,5-dicafeoilquínico [37]. En la investigación actual sólo apreció una señal con un [M-H]⁻ en *m/z* 515 que podría corresponder a cualquiera de estos isómeros, ya que todos muestran un pico base en *m/z* 353. Algo similar sucede con el ácido 5-feruloilquínico identificado en la variedad SS; pudiera ser su isómero el ácido 4-feruloilquínico, también informado para el café, los que muestran un [M-H]⁻ en *m/z* 367 y el ion fragmento *m/z* 191 como el pico base del espectro.

Para las variedades CR y SS, el cromatograma UV muestra una señal a un TR de 7,4 min, para la cual el espectro de masas arrojó el ion dimérico [2M-H]⁻ en *m/z* 707, con iones fragmentos en *m/z* 191 (100%) y *m/z* 353. Tal metabolito ha sido previamente referido por Esquivel *et al.* [48] en el análisis de pulpa y piel de *C. arabica*. Según comunicación personal del especialista, los dímeros pudieron originarse tras el proceso de ionización que acontece en la fuente de ionización del espectrómetro de masas.

Con respecto al ácido quínico, este es un metabolito que se encuentra en diversas especies vegetales, incluyendo *C. arabica*. Según los resultados obtenidos, está presente en las tres muestras de estudio CR, CA y SS. En la investigación de Cangeloni *et al.* [37] se logró identificar tal molécula en las hojas de *C. arabica*, esto se constató mediante la *m/z* 191 ([M-H]⁻), acompañada por los iones fragmentos *m/z* 127, 173, 111 y 93, hallazgo que concuerda con los resultados obtenidos en este estudio.

Con relación a la catequina y la epicatequina, estos compuestos son dos flavanoles epímeros, se encuentran en una amplia variedad de alimentos de origen vegetal y resaltan por su capacidad antioxidante [50, 51]. Dicho compuesto se identificó en las variedades CR y SS, ya que se observó la *m/z* 289 ([M-H]⁻) y el pico base a *m/z* 245, característico de estos isómeros [7, 34].

Otro de los compuestos identificados en las variedades CR y SS fue el flavonoide rutina, con un [M-H]⁻ en *m/z* 609 y un pico base en *m/z* 301, esto se constata en la investigación realizada por Esquivel *et al.* [48]; sin embargo, sólo lo detectaron en las cáscaras de café (epicarpo) y no en la pulpa. La presencia de rutina en las cascarillas de este estudio puede deberse a que, durante el procesamiento húmedo del café, el subproducto que se desecha contiene cáscara y parte de la pulpa de café.

En cuanto al kaempferol-3-O-ramnosilglucósido, su presencia se identifica en las tres variedades de cascarilla de *C. arabica*. Este metabolito había sido previamente reportado por Cangeloni *et al.* [37], quienes evidenciaron al ion *m/z* 285 como pico base en el espectro de masas, junto con iones fragmentos de *m/z* 267, 257 y 241, lo cual coincide con los resultados obtenidos en el presente estudio.

El ion [M-H]⁻ a *m/z* 577 y los iones fragmentos *m/z* 451, 425, 407, 289 y 273 son representativos de las procianidinas B [34-35, 45]. En el estudio actual se observó una señal en *m/z* 577 ([M-H]⁻) para CR y SS, que coincide con dos iones fragmentos, el de pico base de este estudio *m/z* 289 y la *m/z* 273. Las procianidinas B son el tipo más predominante en la naturaleza, y entre ellas, las procianidinas B1, B2, B3 y B4 son las más comunes. Estas procianidinas son flavonoides que destacan por su marcada capacidad antioxidante, siendo capaces de neutralizar una amplia variedad de especies de radicales libres y compuestos nitrogenados [55].

Se evidenció la presencia de apigenina 6,8-di-C-glucósido, exclusivamente en la variedad CA, en el ion [M-H]⁻ de *m/z* 593; iones fragmentos como *m/z* 503, 383, 353 y un pico base de *m/z* 473, representativo para este compuesto [34, 53]. La apigenina es una flavona conocida por sus propiedades antioxidantes, anticancerígenas y antiinflamatorias, según lo documentado por Liao *et al.* [57].

Estudios han corroborado que ejerce un efecto inhibidor en la progresión y desarrollo de tumores, mediante un mecanismo que involucra la apoptosis en las células cancerosas [58].

Además, se identificaron otros metabolitos, como la rutina glicosidada en las variedades CR y SS y el soforósido de quercetina, que solo se observó en la variedad SS. La evidencia para tales compuestos se sustenta en el $[M-H]^-$ y sus iones fragmentos acorde a lo informado en la **tabla 3** [37].

La detección de cafeína mediante espectrometría de masas (EM) tuvo lugar en el modo positivo. Todas las variedades presentaron una señal a un TR alrededor de los 10 min, que en todos los casos resultó ser la de mayor intensidad. El análisis del espectro de masas conjuntamente con el espectro de absorción UV obtenido para dicho alcaloide (**figura 3**) permitió sugerir la estructura de la cafeína. Esta xantina presenta un máximo de absorción alrededor de 273 nm y su ion fragmento de mayor intensidad es el m/z 138 (100%) [34, 44].

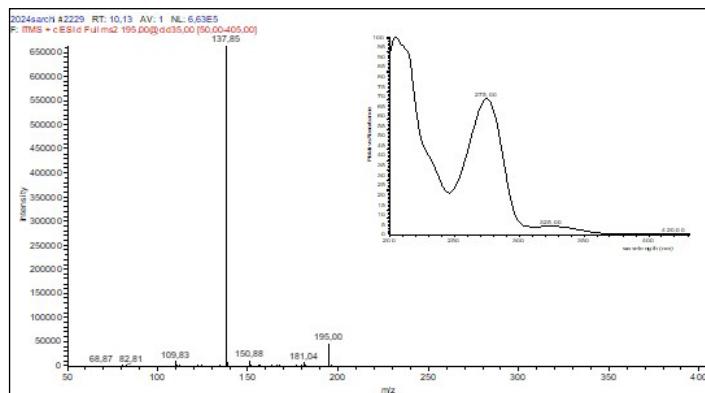


Figura 3. Espectro UV e iones fragmentos (MS2) de la señal correspondiente a cafeína.

Cuantificación de metabolitos especializados y capacidad antioxidante

Todos los análisis cuantitativos de los metabolitos especializados, así como de la capacidad antioxidante, se realizaron mediante curvas de calibración. El análisis de regresión lineal para cada ensayo se presenta en la **tabla 4**, en la cual se constata, a través del coeficiente de determinación, una relación fuerte y positiva entre las variables. En la tabla también se presenta la ecuación utilizada para la cuantificación en cada caso.

Tabla 4. Ecuaciones de las curvas de calibración utilizadas en los ensayos de cuantificación de fenoles totales (FT), cafeína y de la capacidad antioxidante equivalente Trolox.

Ensayo	Ecuación	R^2
FT	Absorbancia = $1,0082 \times \text{concentración (mg/mL)} - 0,0114$	0,9963
Cafeína	Absorbancia = $0,0494 \times \text{concentración (\mu g/mL)} - 0,0391$	0,9935
TEAC-FRAP	Absorbancia = $4,9793 \times \text{concentración (mg/mL)} - 0,0013$	0,9984
TEAC-DPPH	$\% \text{Inh} = 3,6507 + 308,13 \times \text{concentración(mg/mL)}$	0,9941

FT: fenoles totales.

TEAC-DPPH: capacidad antioxidante equivalente a Trolox, utilizando el radical libre DPPH.

TEAC-FRAP: capacidad antioxidante equivalente a Trolox, determinada mediante el poder reductor de iones férricos.

R^2 : coeficiente de determinación.

$\% \text{Inh}$: porcentaje de inhibición del radical libre DPPH.

En la **tabla 5** se pueden apreciar los resultados correspondientes a las cuantificaciones realizadas en las cascarillas de café. Como puede apreciarse, las cascarillas de CR y SS poseen la mayor cantidad de FT y de TT, en comparación con CA, valores que resultan estadísticamente diferentes. Los compuestos fenólicos conforman un grupo diverso de metabolitos especializados presentes en plantas superiores, que incluyen desde moléculas simples como los ácidos fenólicos y flavonoides, hasta polímeros más complejos como los taninos condensados y lignina [59]. Estos compuestos poseen propiedades antioxidantes significativas al reducir la peroxidación de lípidos y el impacto de los radicales libres, lo que ayuda a disminuir el riesgo de contraer diversas enfermedades [60].

Tabla 5. Cuantificación de metabolitos especializados y de la capacidad antioxidante en las tres variedades de *C. arabica*.

Variedad	FT (Media \pm S)	TT (Media \pm S)	Cafeína (Media \pm S)	TEAC-DPPH (Media \pm S)	TEAC-FRAP (Media \pm S)
CR	9,21 ^a \pm 0,25	4,36 ^a \pm 0,28	6,39 ^a \pm 0,09	13,30 ^a \pm 0,25	7,80 ^a \pm 0,56
CA	2,30 ^b \pm 0,09	0,49 ^b \pm 0,02	4,83 ^b \pm 0,11	0,91 ^b \pm 0,04	0,98 ^b \pm 0,06
SS	8,88 ^a \pm 0,26	3,96 ^a \pm 0,22	3,93 ^c \pm 0,05	10,40 ^c \pm 0,09	5,10 ^c \pm 0,26

S: desviación estándar.

FT: fenoles totales.

TT: taninos totales.

TEAC-DPPH: capacidad antioxidante equivalente a Trolox, utilizando el radical libre DPPH.

TEAC-FRAP: capacidad antioxidante equivalente a Trolox, determinada mediante el poder reductor de iones férricos.

Letras iguales dentro de una misma columna significan que no existen diferencias estadísticamente significativas ($\alpha = 0,05$).

Variedades de *C. arabica*: Catucaí rojo (CR), Catucaí amarillo (CA) y San Salvador (SS).

Según Esquivel *et al.* [61], alrededor del 42,2% de los compuestos fenólicos identificados en la pulpa de café derivan del ácido clorogénico, metabolitos que han demostrado tener propiedades antioxidantes [44, 59]. Estos resultados cuantitativos constatan valores similares a los informados por Ribeiro *et al.* [63] en extractos etanólicos de cascarillas de *C. arabica*, recolectadas en Brasil; los que oscilaron entre 1,71 y 7,24 mg EAG/g de muestra seca. Cabe destacar que dichas cascarillas fueron obtenidas también mediante procesamiento húmedo y las muestras fueron sometidas a condiciones similares de extracción que las del presente estudio (mezcla de etanol y agua, 8:2). You Chen *et al.* [64] determinaron FT en subproductos de *C. arabica* provenientes de un proceso húmedo, utilizando como disolvente de extracción varias concentraciones etanólicas (0, 50, 70 y 99,5%) y una relación entre materia vegetal seca y disolvente de 0,5 a 8 (m/v). Obtuvieron valores de fenoles totales de 8,65 hasta 23,16 mg EAG/g de muestra seca, lo que guarda alguna relación con los resultados obtenidos en la presente investigación. Cabe resaltar que se empleó también una extracción mediante ultrasonido a 30 °C por 15 min.

Con relación a los taninos, estos son sustancias de carácter fenólico que tienen efectos benéficos para la salud debido a que poseen propiedades astringentes, antiinflamatorias, cicatrizantes, antioxidantes y antibacterianas, entre otras. Sin embargo, en altas concentraciones, pueden limitar la absorción y digestibilidad de algunos nutrientes, como el hierro y las proteínas [65]. Entre los taninos condensados, las procianidinas son las que más han sido reportadas como componentes de la pulpa de café tanto fresca como seca [45, 63].

Por su parte, la cafeína es un alcaloide del tipo metilxantinas, se encuentra en múltiples especies vegetales y se destaca como marca-

dor químico en las diferentes variedades de café [8]. Los valores obtenidos en esta investigación mediante espectroscopía UV-visible oscilaron entre 3,93 y 6,39 mg/g de muestra seca y se destaca la variedad CR con un nivel estadísticamente superior. Resultados similares se obtuvieron en un estudio realizado por Cangussu *et al.* [67] al comparar dos muestras de cascarillas que diferían en el porcentaje de cáscara, pulpa y pergamino, en sus resultados informan valores de cafeína entre 6,18 y 6,96 mg/g de cascarilla seca. Pacheco *et al.* [16] obtuvieron cantidades de cafeína superiores al someter las cascarillas de un café boliviano a una extracción hidroalcohólica similar, reportan valores de 8,28; 8,64 y 11,84 mg/g de muestra seca. Las variaciones de resultados que se obtienen de un estudio a otro pueden deberse a factores intrínsecos o extrínsecos asociados a la especie vegetal o a la variedad objeto de estudio, también pueden estar relacionados no solo con el disolvente de extracción sino, además, con el método utilizado.

Dada la evidente presencia de compuestos fenólicos en las muestras de cascarillas analizadas, se puede esperar una capacidad antioxidante de interés para aprovechar tales residuos. Como se observa en la **tabla 5**, los resultados obtenidos, aunque responden a dos mecanismos de acción diferentes, evidencian que el CR es quien posee mayor capacidad antioxidante, seguido del SS y el CA, todos son significativamente diferentes entre sí. Según Naczk *et al.* [68], la capacidad antioxidante de los diferentes compuestos bioactivos que puede contener un alimento de origen vegetal puede estar relacionada directamente al grado de madurez, factores genéticos y condiciones ambientales para el cultivo de dicho recurso vegetal, además del método de extracción. Silva *et al.* [69] demostraron mayor eficiencia en la extracción por ultrasonido con una mezcla hidroalcohólica (1:1) en cascarilla deshidratada, ya que obtuvieron extractos con altos porcentajes de inhibición de DPPH (84,20%), mientras que para el método FRAP se encontró mayor eficiencia en el extracto etanólico, con un resultado de 0,78 mg de TEAC/g de muestra seca.

La actividad antioxidante no se debe únicamente a la presencia de compuestos fenólicos, sino también a la presencia de cafeína. Este alcaloide tiene la capacidad de inhibir la peroxidación lipídica causada por radicales hidroxilos (-OH), peróxidos (ROO-) y oxígeno singlete, lo que la convierte en un antioxidante potente, con una eficacia comparable a la del glutatión y superior a la del ácido ascorbico [70].

Para la variedad CA se debe realizar una acotación, dado que en todas las cuantificaciones sus resultados han sido inferiores. Se sugiere realizar estudios posteriores relacionados con el tratamiento postcosecha de la materia vegetal, ya que las cascarillas frescas fueron almacenadas a temperatura de congelación, a diferencia de las restantes (CR y SS), las que se sometieron inmediatamente al proceso de secado. Se recomienda para estudios futuros determinar el impacto de dicho proceso de preservación en la cuantificación de compuestos fenólicos y en la actividad antioxidante.

Correlación entre la composición química determinada y la actividad antioxidante

Los análisis con DPPH y FRAP se han empleado extensamente para evaluar las propiedades antioxidantes de los extractos de origen vegetal y han demostrado tener una estrecha relación con la concentración de compuestos fenólicos, que son los que más contribuyen a las propiedades antioxidantes [60, 68].

Al analizar la composición química (FT y TT) versus la capacidad antioxidante, se puede apreciar que las muestras CR y SS son las que tienen mayor diversidad y cantidad de tales moléculas especializadas y, por lo tanto, son las que tienen una mayor actividad antioxidante en ambos mecanismos ensayados, como se observa en

las **tablas 3 y 5**. En la **tabla 6** se puede observar el comportamiento de las tres variedades analizadas, según el coeficiente de correlación de Pearson.

Tabla 6. Coeficientes de correlación de Pearson determinados entre la composición química de carácter fenólico y la capacidad antioxidante de las tres variedades de cascarilla de *C. arabica*.

	FT	TT	TEAC-DPPH
TT	0,997***	—	—
TEAC-DPPH	0,981***	0,987***	—
TEAC-FRAP	0,929***	0,939***	0,980***

*** p < 0,001

FT: fenoles totales.

TT: taninos totales.

TEAC-DPPH: capacidad antioxidante equivalente a Trolox, utilizando el radical libre DPPH.

TEAC-FRAP: capacidad antioxidante equivalente a Trolox, determinada mediante el poder reductor de iones férricos.

Los resultados muestran que existe una correlación fuerte y positiva entre todos los parámetros analizados, destaca que el valor más alto para el coeficiente de Pearson es en la relación entre TT y FT. En menor medida se correlacionan tales parámetros con la capacidad antioxidante determinada por el método de FRAP.

Hernández-Moreno *et al.* [72] informaron que al correlacionar la actividad antioxidante con la cuantificación de compuestos polifenólicos y flavonoides, obtenida por los ensayos FRAP y DPPH, sólo los compuestos polifenólicos mostraron una fuerte correlación positiva (0,93) con el método capaz de reducir el complejo de iones férricos (Fe^{3+}) a ferrosos (Fe^{2+}).

Al apreciar la fuerte correlación entre la capacidad antioxidante medida por ambos métodos (0,98), se deduce que los compuestos presentes en las cascarillas, capaces de secuestrar al radical libre DPPH, también fueron capaces de reducir los iones férricos a ferrosos; resultados análogos han sido referidos por otros autores al evaluar la capacidad antioxidante de extractos de plantas por métodos similares [73].

Debe considerarse que la determinación de Folin-Ciocalteu es utilizada para compuestos fenólicos; sin embargo, la capacidad antioxidante que pudiera tener un extracto no es exclusivamente atribuida a compuestos de naturaleza fenólica [74]. No se descarta, además, el hecho de que metabolitos de naturaleza química diferente contribuyan de manera sinérgica con tal efecto biológico [75].

Conclusiones

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se considera que los residuos de café, que se generan en cantidades nada despreciables, podrían ser aprovechados por su contenido de micronutrientes y metabolitos bioactivos. Dicha materia prima, debidamente procesada, podría tener un interés comercial en la elaboración de bebidas o suplementos nutricionales estimulantes por la presencia de cafeína, y con actividad antioxidante atribuible, fundamentalmente, a los compuestos fenólicos.

Referencias

- [1] L. Fonseca-García, L. S. Calderón-Jaimes y M. E. Rivera, “Capacidad antioxidante y contenido de fenoles totales en café y subproductos del café producido y comercializado en norte de Santander (Colombia)”, *Vitae*, vol. 21, núm. 3, pp. 228-236, 2014. DOI: <https://doi.org/10.17533/udea.vitae.17258>
- [2] Anacafé, *Guía de variedades de café y selección de semilla*, 4.^a ed. Guatemala, 2021. [En línea]. Disponible en: <https://www.anacafe.org/uploads/file/bb091944490b490482f329b0ea0ec6bd/Guia-variedades-y-seleccion-semilla.pdf>
- [3] A. Jiménez-Torres y P. Massa-Sánchez, “Producción de café y

variables climáticas: El caso de Espíndola, Ecuador”, *Economía*, vol. XL, núm. 40, pp. 117–137, 2015. [En línea]. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=195648804006>

[4] S. Sánchez, Venegas, D. Orellana Bueno y P. Pérez Jara, “La realidad ecuatoriana en la producción de café”, *RECIMUNDO*, vol. 2, núm. 2, pp. 72–91, 2018. DOI: [https://doi.org/10.26820/recimundo/2.\(2\).2018.24-44](https://doi.org/10.26820/recimundo/2.(2).2018.24-44)

[5] Cofenac, “Situación del Sector Cafetalero Ecuatoriano”. [En línea]. Disponible en: <https://www.yumpu.com/es/document/read/31064219/situacion-sector-cafe-ecu-2013-consejo-cafetalero-nacional->

[6] L. S. Oliveira y A. S. Franca, “An Overview of the Potential Uses for Coffee Husks”, *Coffee Health Dis. Prev.*, 2015, 31, pp. 283–291. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409517-5.00031-0>.

[7] M. Rebollo-Hernanz, S. Cañas, D. Taladrid, V. Benítez, B. Bartolomé, Y. Aguilera y M. A. Martín-Cabrejas, “Revalorization of Coffee Husk: Modeling and Optimizing the Green Sustainable Extraction of Phenolic Compounds”, *Foods*, vol. 10, núm. 653, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/foods10030653>.

[8] J. A. Serna-Jiménez, L. S. Torres-Valenzuela, K. Martínez Cortínez y M. C. Hernández Sandoval, “Aprovechamiento de la pulpa de café como alternativa de valorización de subproducto”, *Revista ION*, vol. 31, núm. 1, pp. 37–42, 2018. DOI: <https://doi.org/10.18273/revion.v31n1-2018006>.

[9] R. Marcelo-Díaz et al., “Fenólicos a partir de residuos de café: Optimización del proceso de extracción”, *Rev. Investig. Altoandina.*, vol. 19, núm. 4, pp. 405–410, 2017. DOI: <https://doi.org/10.18271/ria.2017.315>.

[10] B. Açıkalın y N. Sanlier, “Coffee and its effects on the immune system”, *Trends Food Sci Technol*, vol. 114, pp. 625–632, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.06.023>.

[11] J. R. León-Carmona y A. Galano, “Is caffeine a good scavenger of oxygenated free radicals?”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, núm. 15, pp. 4538–4546, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp201383y>.

[12] A. Tamayo Verdecia, “Prevención de enfermedades crónicas no transmisibles: a propósito de una reflexión”, *Revista Finlay*, vol. 9, núm. 4, 2019. Disponible en: <https://revfinlay.sld.cu/index.php/finlay/article/view/725>

[13] L. Castaldo et al., “Study of the Chemical Components, Bioactivity and Antifungal Properties of the Coffee Husk”, *J Food Res*, vol. 7, núm. 4, pp. 43–54, 2018. DOI: <https://doi.org/10.5539/jfr.v7n4p43>.

[14] AOAC, *Official Methods of Analysis*, 15.^a ed., vol. 1. 1990. [En línea]. Disponible en: <https://law.resource.org/pub/us/cfr/ibr/002/aoac.methods.1.1990.pdf>

[15] C. J. Pillco Cochán, D. Guzmán Loayza y J. E. Cuéllar Bautista, “Composición físico química y análisis proximal del fruto de sofaique *Geoffroea decorticans* (Hook. et Arn.) procedente de la región Ica-Perú”, *Rev. Soc. Quím. Perú*, vol. 87, núm. 1, pp. 14–25, 2021. DOI: <https://doi.org/10.37761/rsqp.v87i1.319>.

[16] T. M. Pacheco, S. Torres Álvarez y G. R. Almanza, “Cuantificación de compuestos bioactivos en cáscara de *Coffea arabica* en Bolivia”, *Rev. boliv. quím.*, vol. 35, núm. 5, pp. 123–132, 2018. Disponible en: http://www.scielo.org.bo/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0250-54602018000500001&lng=es&nrm=iso.

[17] M. Campo-Fernández, D. F. Granja-Rizzo, N. L. Matute-Castro, O. Cuesta-Rubio y I. Márquez-Hernández, “Microencapsulación mediante secado por atomización a partir de un extracto de los cálices de *Hibiscus sabdariffa* L.”, *Rev. Colomb. Quím.*, vol. 50, núm. 1, pp. 40–50, 2020. DOI: <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v50n1.88424>

[18] R. M. de J. Mex-Álvarez et al., “Actividad Antioxidante de *Cochlospermum vitifolium*”, *J. Agric. Sci. Res.*, vol. 2, núm. 15, pp. 2–11, 2022. DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.9732152212114>.

[19] I. F. Benzie y J. J. Strain, “The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of “Antioxidant Power”: The FRAP Assay”, *Anal Biochem*, vol. 239, núm. 1, pp. 70–76, 1996. DOI: <https://doi.org/10.1006/abio.1996.0292>.

[20] W. Brand-Williams, M. E. Cuvelier y C. Berset, “Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity”, *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 28, núm. 1, pp. 25–30, 1995. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5).

[21] S. Miranda Calero, J. Esquivel Quezada, J. Ruíz Urbina y E. Rivers Carcache, “Análisis proximal de granos de arroz, frijol, maíz y café comercializados en el mercado Roberto Huembes de Managua”, *Revista Universidad y Ciencia*, vol. 8, núm. 13, pp. 41–46, 2015.

[22] F. M. Fon Fay Vásquez y H. Zumbado Fernández, *Ánalisis proximal en alimentos Fundamentos teóricos y técnicas experimentales*, Quevedo, 2019.

[23] NTE INEN 2392, “Norma Técnica Ecuatoriana. Hierbas aromáticas. Requisitos”, 2017.

[24] Y. Mena Linares, D. M. González Mosquera, A. Valido Díaz, A. Pizarro Espín, O. Castillo Alfonso y R. Escobar Román, “Estudio fitoquímico de extractos de hojas de *Cnidoscolus chayamansa* Mc Vaugh (Chaya)”, *Rev. Cubana Plantas Med.*, vol. 21, núm. 4, 2016. Disponible en: <https://revplantasmedicinales.sld.cu/index.php/pla/article/view/390>

[25] R. Rojas-Angulo, F. Yanez-Jara, I. Márquez-Hernández y M. Campo-Fernández, “Evaluación farmacognóstica de hojas y extractos de *Coriandrum sativum* L. de diferentes procedencias”, *Revista Ciencia UNEMI*, vol. 13, núm. 33, pp. 73–84, 2020. DOI: <https://doi.org/10.29076/issn.2528-7737vol13iss33.2020pp73-84p>.

[26] N. Fierro-Cabralles, A. Contreras-Oliva, O. González-Ríos, E. S. Rosas-Mendoza y V. Morales-Ramos, “Caracterización química y nutrimental de la pulpa de café (*Coffea arabica* L.)”, *Agroproductividad*, vol. 11, núm. 4, pp. 9–13, 2018. Disponible en: <https://revista-agroproductividad.org/index.php/agroproductividad/article/download/261/192/435>.

[27] S. Cañas et al., “Critical Evaluation of Coffee Pulp as an Innovative Antioxidant Dietary Fiber Ingredient: Nutritional Value, Functional Properties, and Acute and Sub-Chronic Toxicity”, *Proc West Mark Ed Assoc Conf*, vol. 70, núm. 65, pp. 1–8, 2021. DOI: https://doi.org/10.3390/foods_2020-07623.

[28] M. Machado et al. “Bioactive Potential and Chemical Composition of Coffee By-Products: From Pulp to Silverskin”, *Foods*, vol. 12, núm. 2354, pp. 1–13, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/foods12122354>.

[29] A. L. Woiciechowski, A. Pandey, C. M. M. Machado, E. B. Cardoso y C. R. Soccol, “Hydrolysis of Coffee Husk: Process Optimization to Recover Its Fermentable Sugar”, en *Coffee Biotechnology and Quality*, 2000, pp. 409–417. DOI: https://doi.org/10.1007/978-94-017-1068-8_38.

[30] B. M. Gouvea, C. Torres, A. S. Franca, L. S. Oliveira y E. S. Oliveira, “Feasibility of ethanol production from coffee husks”, *Biotechnology Lett*, vol. 31, núm. 9, pp. 1315–1319, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10529-009-0023-4>.

[31] NTE INEN 1123, “Norma Técnica Ecuatoriana. Café tostado en grano o molido. Requisitos”, 2016. [En línea]. Disponible en: <https://es.scribd.com/document/404281951/nten-inen-1123-2-1>

[32] M. Vidaurre Martínez, L. Querevalú García, E. De los Ríos Martínez y S. Ruiz Reyes, “Características farmacognósticas de las hojas de *Capparis avicennifolia*”, *Rev. Med. Vallejiana*, vol. 4, núm. 2, pp. 121–131, 2007. DOI: <https://doi.org/10.18050/revista-medicavalleyana.v4i2.2235>

[33] L. A. Aguirre, Z. Rodríguez, V. Saca y V. Apolo, “Bromatological characterization of coffee (*Coffea arabica* L.) pulp for animal feeding purposes”, *Cuban J. Agric. Sci.*, vol. 52, núm. 2, pp. 165–172, 2018. Disponible en: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2079-34802018000200165&lng=es&nrm=iso

[34] M. Campo-Fernández, C. Cruz-Alvia, G. Cunalata-Cueva y N. Matute-Castro, “Infusiones de *Moringa oleifera* (moringa) com-

binada con *Cymbopogon citratus* (hierba luisa) y *Lippia alba* (mastranto)”, *Revista Ciencia UNEMI*, vol. 13, núm. 34, pp. 114-126, 2020. DOI: <https://doi.org/10.29076/issn.2528-7737vol13iss34.2020pp114-126p>.

[35] M. C. S. Da Silva et al., “Enrichment of *Pleurotus ostreatus* mushrooms with selenium in coffee husks”, *Food Chem*, vol. 131, núm. 2, pp. 558-563, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.09.023>.

[36] G. I. Puerta Quintero, “Composición química de una taza de café”, en *Ciencia, tecnología e innovación para la caficultura colombiana*, 2011. [En línea]. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/324065737>

[37] L. Cangeloni et al., “Characterization of Extracts of Coffee Leaves (*Coffea arabica* L.) by Spectroscopic and Chromatographic/Spectrometric Techniques”, *Foods*, vol. 11, núm. 16, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/foods11162495>.

[38] J. E. Wong-Paz, S. Guyot, P. Aguilar-Zárate, D. B. Muñiz-Márquez, J. C. Contreras-Esquivel, y C. N. Aguilar, “Structural characterization of native and oxidized procyandins (condensed tannins) from coffee pulp (*Coffea arabica*) using phloroglucinolysis and thioglycolysis-HPLC-ESI-MS”, *Food Chem*, vol. 340, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127830>.

[39] C. Mayorga, M. Vargas, D. López, S. Pascual y M. Trejo. “Caracterización química de los residuos del fruto de café para su aprovechamiento en el desarrollo de una bebida tipo tisana”, *Rev. Iber. Tecnol. Postcosecha*, vol. 24, núm. 2, pp. 215-229, 2023.

[40] L. Regazzoni et al., “Coffee silver skin as a source of polyphenols: High resolution mass spectrometric profiling of components and antioxidant activity”, *J Funct Foods*, vol. 20, pp. 472-485, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.11.027>.

[41] W. Mullen, B. Nemzer, A. Stalmach, S. Ali y E. Combet, “Polyphenolic and hydroxycinnamate contents of whole coffee fruits from China, India, and Mexico”, *J. Agric. Food Chem*, vol. 61, núm. 22, pp. 5298-5309, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf4003126>.

[42] C. Marín-García y G. I. Puerta-Quintero, “Contenido de ácidos clorogénicos en granos de *Coffea arabica* y *C. canephora*, según el desarrollo del fruto”, *Cenicafé*, vol. 59, núm. 1, pp. 7-28, 2008. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10778/60>

[43] A. Vega, J. A. De León, S. M. Reyes y S. Y. Miranda, “Componentes bioactivos de diferentes marcas de café comerciales de Panamá. Relación entre ácidos clorogénicos y cafeína”, *Inf. Tecnol.*, vol. 29, núm. 4, pp. 43-54, 2018. DOI: <https://doi.org/10.4067/s0718-07642018000400043>.

[44] C. E. Chaves-Ulate y P. Esquivel-Rodríguez, “Ácidos clorogénicos presentes en el café: capacidad antimicrobiana y antioxidante”, *Agron. Mesoam*, vol. 30, núm. 1, pp. 299-311, 2019. DOI: <https://doi.org/10.15517/am.v30i1.32974>.

[45] M. N. Clifford, K. L. Johnston, S. Knight y N. Kuhnert, “Hierarchical scheme for LC-MSn identification of chlorogenic acids”, *J. Agric. Food Chem*, vol. 51, núm. 10, pp. 2900-2911, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf026187q>.

[46] G. M. Weisz, D. R. Kammerer y R. Carle, “Identification and quantification of phenolic compounds from sunflower (*Helianthus annuus* L.) kernels and shells by HPLC-DAD/ESI-MSn”, *Food Chem*, vol. 115, núm. 2, pp. 758-765, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.12.074>.

[47] N. P. Rodrigues y N. Bragagnolo, “Identification and quantification of bioactive compounds in coffee brews by HPLC-DAD-MSn”, *J. Food Compos. Anal.*, vol. 32, núm. 2, pp. 105-115, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2013.09.002>.

[48] P. Esquivel et al., “Coffee (*Coffea arabica* L.) by-Products as a Source of Carotenoids and Phenolic Compounds—Evaluation of Varieties With Different Peel Color”, *Front. Sustain. Food Syst.*, vol. 4, núm. 590597, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3389/fsufs.2020.590597>.

[49] C. C. Gras, H. Bogner, R. Carle y R. M. Schweiggert, “Effect of genuine non-anthocyanin phenolics and chlorogenic acid on color and stability of black carrot (*Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.) anthocyanins”, *Food Research International*, vol. 85, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.05.006>.

[50] R. J. Aerts y T. W. Baumann, “Distribution and utilization of chlorogenic acid in *Coffea* seedlings”, *J. Exp. Bot.*, vol. 45, núm. 273, pp. 497-503, 1994.

[51] R. F. A. Moreira, L. C. Trugo, C. A. B. De Maria, A. G. B. Matos, S. M. Santos, y J. M. C. Leite, “Discrimination of Brazilian arabica green coffee samples by chlorogenic acid composition”, *Arch Latinoam Nutr*, vol. 51, núm. 1, pp. 95-99, 2001. Disponible en: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/11515239/>

[52] H. Morishita y M. Ohnishi, “Absorption, metabolism and biological activities of chlorogenic acids and related compounds”, *Stud. Nat. Prod. Chem.*, vol. 25, pp. 919-953, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/s1572-5995\(01\)80024-7](https://doi.org/10.1016/s1572-5995(01)80024-7).

[53] P. Valverde, “La Epicatequina. Un flavonoide para recordar”, *Renut*, vol. 1, núm. 1, pp. 7-10, 2007. Disponible en: <https://revistarenut.org/index.php/revista/article/download/29/31>

[54] E. A. Eugène, N. B. Robert, A. Ganiouy, Y. K. Denis, A. Ané y B. E. H. Sawaliho, “Catechin and Epicatechin. What's the More Reactive?”, *Comput. Chem.*, vol. 10, núm. 2, pp. 53-70, 2022. DOI: <https://doi.org/10.4236/cc.2022.102003>.

[55] M. A. Vázquez-Núñez, P. Aguilar-Zárate, A. Reyes-Munguía, C. Carranza-Álvarez, M. Aguilar-Zárate y M. R. Michel-Michel, “Procyanidinas obtenidas de residuos de café y litche: una revisión general”, *Rev. Int. Investig. Innov. Tecnol.*, vol. 10, núm. 60, 2023. Disponible en: https://riiit.com.mx/apps/site/files_v2450/litche_cd_valles._2_riiit_div_ene-feb_2023.pdf

[56] M. Delcourt-García, M. T. Escribano-Bailón y M. Dueñas, “Determinación de la composición fenólica en granos ancestrales de uso alimentario. Comparación de métodos analíticos y de actividad antioxidante”, *FarmaJournal*, vol. 5, núm. 2, pp. 27-41, 2020. DOI: <https://doi.org/10.14201/fj2020522741>.

[57] Y. Liao, W. Shen, G. Kong, H. Lv, W. Tao y P. Bo, “Apigenin induces the apoptosis and regulates MAPK signaling pathways in mouse macrophage ANA-1 cells”, *PLoS One*, vol. 9, núm. 3, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0092007>.

[58] B. Mafuvadze, Y. Liang, C. Besch-Williford, X. Zhang y S. M. Hyder, “Apigenin induces apoptosis and blocks growth of medroxyprogesterone acetate-dependent BT-474 xenograft tumors”, *HORM CANC*, vol. 3, núm. 4, pp. 160-171, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12672-012-0114-x>.

[59] D. A. Martín G., “Los compuestos fenólicos: un acercamiento a su biosíntesis, síntesis y actividad biológica”, *Rev. Investig. Agrar. Ambient.*, vol. 9, núm. 1, pp. 81-104, 2018. DOI: <https://doi.org/10.22490/21456453.1968>.

[60] E. Bedascarrasbure, L. Maldonado, A. Alvarez y E. Rodríguez, “Contenido de fenoles y flavonoides del propoleo argentino”, *Acta Farm. Bonaerense*, vol. 23, núm. 3, pp. 369-372, 2004.

[61] P. Esquivel y V. M. Jiménez, “Functional properties of coffee and coffee by-products”, *Food Res. Int.*, vol. 46, núm. 2, pp. 488-495, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.05.028>.

[62] Y. Sato et al., “In vitro and in vivo antioxidant properties of chlorogenic acid and caffeic acid”, *Int J Pharm*, vol. 403, núm. 1-2, pp. 136-138, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2010.09.035>.

[63] E. F. Ribeiro, D. M. M. Luzia y N. Jorge, “Antioxidant compounds extraction from coffee husks: the influence of solvent type and ultrasound exposure time”, *Acta Scientiarum. Technology*, vol. 41, núm. 1, 2019. DOI: <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v41i1.36451>.

[64] C. Cheng-You et al., “Antioxidation and tyrosinase inhibitory ability of coffee pulp extract by ethanol”, *J Chem*, vol. 2021, núm. 1, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1155/2021/8649618>.

[65] Á. M. Velásquez Valderrama, “Extracción de taninos presentes en el banano verde”, *Rev. Lasallista Investig.*, vol. 1, núm. 2, pp. 17-22, 2004. Disponible en: <https://www.redalyc.org/pdf/695/69510203.pdf>

[66] M. A. Ramirez-Coronel, N. Marnet, V. S. K. Kolli, S. Roussos, S. Guyot y C. Augur, "Characterization and estimation of proanthocyanidins and other phenolics in coffee pulp (*Coffea arabica*) by Thiolysis-High-Performance Liquid Chromatography", *J. Agric. Food Chem.*, vol. 52, núm. 5, pp. 1344-1349, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf035208t>.

[67] L. B. Cangussu, J. C. Melo, A. S. Franca y L. S. Oliveira, "Chemical characterization of coffee husks, a by-product of *Coffea arabica* production", *Foods*, vol. 10, núm. 12, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/foods10123125>.

[68] M. Naczk y F. Shahidi, "Extraction and analysis of phenolics in food", *J Chromatogr A*, vol. 1054, núm. 1-2, pp. 95-111, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.08.059>.

[69] M. de O. Silva, J. N. B. Honfoga, L. L. Medeiros, M. S. Madruga y T. K. A. Bezerra, "Obtaining bioactive compounds from the coffee husk (*Coffea arabica* L.) using different extraction methods", *Molecules*, vol. 26, núm. 1, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/MOLECULES26010046>.

[70] M. Gotteland y S. De Pablo, "Algunas verdades sobre el café", *Rev. Chil. Nutr.*, vol. 34, núm. 2, pp. 105-115, 2007. DOI: <https://doi.org/10.4067/s0717-75182007000200002>.

[71] S. Dudonné, X. Vitrac, P. Coutiére, M. Woillez y J.-M. Mérialon, "Comparative study of antioxidant properties and total phenolic content of 30 plant extracts of industrial interest using DPPH, ABTS, FRAP, SOD, and ORAC assays", *J. Agric. Food Chem.*, vol. 57, núm. 5, pp. 1768-1774, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf803011r>.

[72] L. V. Hernández-Moreno, J. R. Salazar, L. C. Pabón y P. Hernández-Rodríguez, "Actividad antioxidante y cuantificación de fenoles y flavonoides de plantas colombianas empleadas en infecciones urinarias", *Revista U.D.C.A Actualidad y Divulgación Científica*, vol. 25, núm. 1, 2022. DOI: <https://doi.org/10.31910/rudca.v25.n1.2022.1690>.

[73] C.-C. Wong, H.-B. Li, K.-W. Cheng y F. Chen, "A systematic survey of antioxidant activity of 30 Chinese medicinal plants using the ferric reducing antioxidant power assay", *Food Chem.*, vol. 97, núm. 4, pp. 705-711, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.05.049>.

[74] F. Odabasoglu et al., "Antioxidant activity, reducing power and total phenolic content of some lichen species", *Fitoterapia*, vol. 76, núm. 2, pp. 216-219, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2004.05.012>.

[75] D. K. Asami, Y. J. Hong, D. M. Barrett y A. E. Mitchell, "Comparison of the total phenolic and ascorbic acid content of freeze-dried and air-dried marionberry, strawberry, and corn grown using conventional, organic, and sustainable agricultural practices", *J. Agric. Food Chem.*, vol. 51, núm. 5, pp. 1237-1241, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf020635c>.

Citación del artículo:

M. Campo Fernández, M. C. Palacios Marín, A. P. Panta Cuenca, N. L. Matute Castro, O. Cuesta Rubio, I. Márquez Hernández y C. G. Jaramillo Jaramillo, "Composición química y capacidad antioxidante de tres variedades de cascarilla de café (*Coffea arabica*)", *Rev. Colomb. Quim.*, vol. 53, nro. 2, pp. 3-12, 2024. DOI: <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v53n2.117439>