

Modelación de la extracción de polifenoles de semillas de uva Modeling the extraction of polyphenols from Grape Seeds

A.L. Garulo-Fuentes ^a, N.S. Valencia-Pérez ^b, A. Garrido-Hernández ^b, J. Yañez -Fernández ^b,
G.I. Cerón-Montes ^a

^a División Químico-Biológica, Universidad Tecnológica de Tecámac, Carretera Federal México - Pachuca, Km. 37.5, Predio Sierra Hermosa, C.P. 55740, Tecámac, Estado de México, México.

^b Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología U.P.I.B.I., Instituto Politécnico Nacional, Av. Acueducto S/N Col. Barrio La Laguna, Ticomán, Ciudad de México, C.P. 07340, México.

Resumen

Las semillas de uva son un biomaterial vegetal rico en sustancias de alto valor agregado denominadas polifenoles que presentan diferentes beneficios por su capacidad de neutralizar radicales libres evitando el envejecimiento y deterioro prematuro del cuerpo humano. En el procesamiento de la uva para la producción de vino tinto y zumo existe una importante generación de desechos de semillas que pueden ser empleados para obtener polifenoles para la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética. Para la recuperación de polifenoles la extracción sólido-líquido (ESL) es la primera operación de transferencia de masa en el tren de proceso para la recuperación de las sustancias y posterior aislamiento y purificación. Una herramienta útil es el empleo de modelos matemáticos para describir el comportamiento de la extracción y pronosticar los resultados bajo determinadas condiciones de proceso, por esta razón en el presente trabajo se llevó a cabo la modelación de la ESL con la solución de Simpson de la segunda Ley de Fick para la difusión anómala ($C = Ce(1 + k_1e^{k_2*t^n})$). Los resultados presentaron un ajuste adecuado de los datos experimentales al modelo de Simpson con un coeficiente de determinación $R^2 > 98\%$, adicionalmente con los modelos fue posible calcular el tiempo de extracción y describir el comportamiento del proceso de extracción en función de la microestructura (n) y la temperatura (k_2), de manera que el modelo puede ser útil para optimizar y mejorar estos procesos.

Palabras Clave:

Extracción, semilla de uva, modelación, polifenoles, segunda ley de Fick.

Abstract

Grape seeds are a plant biomaterial rich in substances of high added value called polyphenols that present different benefits due to their ability to neutralize free radicals, preventing aging and premature deterioration of the human body. In the processing of grapes for the production of red wine and juice there is a significant generation of seed waste that can be used to obtain polyphenols for the food, pharmaceutical and cosmetic industries. For the recovery of polyphenols, solid-liquid extraction (SLE) is the first mass transfer operation in the process train for the recovery of substances and subsequent isolation and purification. A useful tool is the use of mathematical models to describe the extraction behavior and forecast the results under certain process conditions, for this reason in the present work the SLE was modeled with Simpson's solution of the second Fick's law for anomalous diffusion ($C = Ce(1 + k_1e^{k_2*t^n})$). The results presented an adequate adjustment of the experimental data to the Simpson model with a coefficient of determination $R^2 > 98\%$, additionally with the models it was possible to calculate the extraction time and describe the behavior of the extraction process as a function of the microstructure (n) and temperature (k_2), so the model can be useful to optimize and improve these processes.

Keywords:

Extraction, grape seeds, modeling, polyphenols, Fick's second law.

1. Introducción

La ESL es la primera operación básica previa a la purificación e identificación de sustancias de alto valor agregado (Valencia-Pérez et al., 2020), y cuya finalidad es separar los componentes

que están embebidos en la fase sólida mediante una fase líquida o disolvente, la transferencia de masa entre fases busca alcanzar el equilibrio a medida que transcurre el tiempo (Wkren et al., 1998). La industria farmacéutica, alimentaria y cosmética emplea la ESL para la obtención de compuestos bioactivos como los polifenoles

*Autor para la correspondencia: ivan_gcm@hotmail.com

Correo electrónico: alugafu@hotmail.com (Adriana Lucila Garulo Fuentes), naellavalenciap@hotmail.com (Naella Sandivel Valencia Pérez), ari_teogh@hotmail.com (Aristeo Garrido Hernández), jyanezfe.ipn@gmail.com (Jorge Yañez Fernández), ivan_gcm@hotmail.com (Genaro Iván Cerón Montes).

(Valencia-Pérez et al., 2020). Estos compuestos son encontrados naturalmente en los frutos como la uva, rica en vitaminas, minerales, carbohidratos, fibra y polifenoles (Xia et al., 2010). Los polifenoles de uva se encuentran presentes en piel, tallos, hojas y semillas, incluso en mayor concentración que en la pulpa o carne del fruto (Xia et al., 2010). Durante el procesamiento del vino o jugo de uva se genera una cantidad considerable de residuos del 25% (piel, pulpa y semilla) conocido como orujo natural (Kyle Dwyer, Farah Hosseinian, 2014), el cual escasamente tiene un uso ganadero como alimento y agrícola como abono (Eleonora et al., 2014), y del cual se podrían generar alimentos funcionales a bajo costo de producción con beneficios a la salud humana (Baydar et al., 2007) por ejemplo, las semillas de uva presentan polifenoles como el ácido gálico, catequina, epicatequina, procianidina dimérica y proantocianidinas (Pastrana-Bonilla et al., 2003); (Mirbagheri et al., 2018a); (Mirbagheri et al., 2018b) sustancias antioxidantes que ayudan a contrarrestar la oxidación celular y el envejecimiento prematuro, ya que neutralizan radicales libres en las células del cuerpo humano (Shi et al., 2003), así como actividad antiinflamatoria, antimicrobiana, cardioprotectora y anticancerígena (Xia et al., 2010).

Una alternativa al aprovechamiento de estos desechos es la ESL de polifenoles de semillas de uva, al ser una operación que no requiere insumos y equipos costosos en comparación con otros métodos de extracción donde se emplea equipo de última generación (Da Porto et al., 2013); (Guntero et al., 2015); (Ameer et al., 2017). Además, se pueden utilizar diversos solventes orgánicos o simplemente agua para la extracción (Chanoti et al., 2014). La ESL está influenciada por factores como tamaño de partícula, proporción sólido-líquido, temperatura, tipo de solvente, tiempo de extracción, etc. (Xia et al., 2010). En consecuencia, varios estudios se han dado a la tarea de analizar como influye cada uno de los factores en la extracción de polifenoles apoyados de herramientas matemáticas donde emplean modelos que ayudan a analizar, optimizar, describir y simular la extracción de polifenoles como el modelo de Page (Page, 1949) y Peleg (PELEG, 1988), estos modelos empíricos han sido utilizados para describir el proceso de secado en los alimentos y han sido empleados en diversas ocasiones para el estudio cinético de extracción de sustancias orgánicas sin ningún cuestionamiento (Ricardo Simpson et al., 2017) (Bucić-Kojić et al., 2007); (S. et al., 2010). Sin embargo, existen otros modelos matemáticos que permiten ajustar con mayor precisión los resultados experimentales de una cinética de extracción y que relacionan la fenomenología del proceso, aportando significado a cada una de las constantes de los modelos, como el modelo de Simpson descrito por Ricardo Simpson y colaboradores en el 2017, éste fue obtenido por cálculo fraccional de la segunda Ley de Fick para la difusión anómala con el interés de describir el proceso de secado en alimentos y concluyeron que el modelo empírico de Page es en realidad una propuesta imprecisa del modelo de Simpson (R. Simpson et al., 2013).

El modelo de Simpson considera tres constantes: la constante k_1 considera efecto del tamaño y geometría de la muestra, con la constante k_2 se describe el efecto de la difusividad y temperatura, finalmente el parámetro n describe el efecto de la microestructura. Considerando los parámetros k_1, k_2 y n , se llevó a cabo la adecuación del modelo de Simpson para describir el proceso de ESL de los datos experimentales reportados de la extracción de polifenoles de semillas de uva por (Bucić-Kojić et al., 2007), estos datos correspondieron a cuatro diferentes tamaños de partícula de semilla de uva (0.16-0.125, 0.4-0.16, 0.63-0.4, > 0.63 mm), con tres temperaturas de proceso a 25, 50 y 80 °C que fueron ajustados en el modelo de Simpson con el objetivo de poder identificar el efecto de la temperatura, la microestructura sobre el

comportamiento del proceso de ESL, el tiempo de extracción y la concentración de equilibrio.

2. Procedimiento

2.1. Modelo de matemático de Simpson para la extracción sólido-líquido.

El modelo empleado para los ajustes del presente trabajo corresponde a la solución de la segunda Ley de Fick para la difusión anómala de R. Simpson et al. (2017) con la adaptación de Valencia-Pérez et al. (2020) para describir cinéticas de extracción. La ley de Fick predice el flujo másico difundido en un medio considerando el gradiente concentración (C) con respecto al tiempo ($\partial C / \partial t$), cuando la difusión de las sustancias (D) converge en una distribución Gaussiana, por otro lado, la Ley de Fick para la difusión anómala describe el cambio de la concentración para la difusión aleatoria de las sustancias que no sigue una distribución Gaussiana. Existen muchos ejemplos de difusión aleatoria en sustancias debido a la estructura irregular de los materiales biológicos. Por esto Simpson y colaboradores propusieron resolver la expresión fraccional de la segunda Ley de Fick, que tiene la siguiente expresión “ecuación (1)” (R. Simpson et al., 2013).

$$\frac{\partial^\alpha C}{\partial t^\alpha} = D \frac{\partial^\beta C}{\partial x^\beta} \quad (1)$$

Para comprender esta expresión imaginemos que el movimiento de cada sustancia puede ser descrita por un salto, donde existen dos factores la longitud del salto y el tiempo entre cada salto (R. Simpson et al., 2013), de esta manera la operación de diferenciación fraccional ($\partial^\alpha C / \partial t^\alpha$) en orden α es relacionado al tiempo anómalo de espera entre el salto de las sustancias y la operación de diferenciación ($\partial^\beta C / \partial x^\beta$) en orden β , es relacionada a la longitud anómala de los saltos, entendiendo para anómalo que la estadística de los sucesos no sigue una distribución Gaussiana. La solución general obtenida por Simpson et al. (2017) fue expresada como “ecuación (2)”:

$$\frac{M - M_e}{M_0 - M_e} = k_1 * e^{-k_2 * t^n} \quad (2)$$

Esta expresión describe originalmente procesos de secado donde M corresponde a la masa de agua en función del tiempo, M_e a la masa al final del proceso, específicamente en el equilibrio y M_0 a la masa inicial. Por otro lado, la constante k_1 es relacionada con la geometría de la muestra, k_2 con el efecto de la temperatura sobre la difusión y n es asociado al tipo de difusión ($n > 1$ super-difusión y $n < 1$ sub-difusión). De acuerdo a Valencia Pérez et al., (2017) para extracción la masa inicial extraída es cero $M_0 = 0$ y despejando M “ecuación (3)”:

$$M(t) = M_e(1 - k_1 * e^{-k_2 * t^n}) \quad (3)$$

Dividiendo la expresión sobre el volumen del líquido de extracción (V) y considerando que $M/V = C$, se obtiene la “ecuación (4)”:

$$C(t) = C_e(1 - k_1 * e^{-k_2 * t^n}) \quad (4)$$

Considerando que para la extracción sólido-líquido cuando se emplea un líquido de extracción puro la concentración en el $t = 0$

debe ser cero, $k1$ necesariamente debe tener un valor de 1 “ecuación (5)” (Valencia-Pérez et al., 2020).

$$C(t) = C_e(1 - e^{-k2 \cdot t^n}) \quad (5)$$

Este modelo describe la concentración de extracción en función del tiempo y puede ser aplicado para la modelación si el proceso alcanza la condición de equilibrio (C_e) y presentan un comportamiento exponencial.

2.2. Ajuste de los datos experimentales al modelo de Simpson

Los datos de cinéticas de extracción de polifenoles de semilla de uva empleados en la modelación fueron extraídos del trabajo reportado por Bucic-Kojić et al. (2007), para ello se utilizó el software Engauge Digitizer 1.2. Los autores reportaron que los resultados experimentales de estas cinéticas emplearon la cuantificación de polifenoles por el método de Folin-Ciocalteu con algunas modificaciones (Bucic-Kojić et al., 2007), la concentración fue expresada como mg de ácido gálico sobre gramo en base seca (mg GAE/g_{bs}). Para el ajuste de los datos experimentales al modelo “ecuación (5)” se empleó Matlab versión 9.6.0, específicamente la función fittype con el método de mínimos cuadrados no lineales. Como primer criterio de la cercanía de los datos experimentales al modelo ajustado se empleó el coeficiente de determinación R^2 de manera que un R^2 cercano a 1 fue un primer indicador de un buen ajuste, como esto no es una regla, se calcularon y graficaron los residuales. Los residuales son la diferencia entre los valores experimentales y el valor ajustado por el modelo (valor residual = dato experimental – dato ajustado), para cinéticas de extracción los datos experimentales están en función del tiempo y se les restó la predicción del modelo en ese tiempo, si el ajuste es excelente la diferencia es cero, en tanto si el valor es mayor que cero quiere decir que el modelo predice valores inferiores a la magnitud experimental y viceversa. Un buen ajuste

presenta generalmente residuales aleatorios, en cambio si los residuales muestran un patrón sistemático entre cinéticas de extracción bajo las mismas condiciones, esto indicaría que el ajuste no es favorable.

2.3. Determinación del tiempo de extracción óptimo (T_e).

El tiempo de extracción (T_e) se calculó de manera numérica, para ello se empleó el modelo ajustado de extracción y se normalizó respecto a la recta obtenida entre el origen ($t = 0$; $C = 0$) y el punto donde se ha alcanzado la concentración de equilibrio al 99.9% ($t = t_f$; $C = 0.999C_e$) (Valencia-Pérez et al., 2020), matemáticamente se expresó como “ecuación (6)”:

$$C_{Normalizada} = C_e(1 - e^{-k2 \cdot t^n}) - t * \frac{C_e}{n \sqrt{\frac{\ln(0.001)}{-k2}}} \quad (6)$$

En el máximo de la ecuación 6 se determinó el tiempo de extracción, en este punto ocurre la disminución notable de la velocidad de extracción y subsecuentemente disminuye la economía del proceso. Cabe mencionar que con esta metodología el T_e depende del comportamiento de extracción y no de una condición establecida arbitrariamente.

2.4. Superficie de respuesta del efecto del tamaño y la temperatura sobre C_e y T_e .

Los valores de concentración de equilibrio (C_e) y tiempo de extracción (T_e) de cada ensayo fueron graficados en función de la temperatura y el tamaño de partícula, se tuvo un arreglo cuadrado de tres temperaturas (25 °C, 50 °C y 80 °C) y tres tamaños de material (0.26 mm, 0.515 mm y >0.63 mm) resultando en nueve ensayos. Las superficies fueron generadas con Matlab empleando las funciones meshgrid, griddata y surface.

Tabla 1. Valor de los parámetros ajustados al modelo de Simpson para la extracción de polifenoles de la semilla de uva.

Ensayo	Tamaño (mm)	Temperatura (°C)	C_e (mg GAE/g _{bs})	$k2$	n	R^2	T_e (min.)	Recuperación (%)
1	> 0.63	80	23.18	-0.1272	0.6523	0.9918	75.37	88.15
2		50	19.41	-0.1394	0.6523	0.9902	65.48	88.15
3		25	13.78	-0.1209	0.6523	0.9892	81.47	88.15
4	0.63-0.4	80	25.89	-0.2377	0.5724	0.9913	49.67	89.17
5		50	23.15	-0.2533	0.5724	0.9936	44.45	89.17
6		25	20.91	-0.2191	0.5724	0.9941	57.27	89.17
7	0.4-0.16	80	53.20	-0.3633	0.5169	0.9952	35.55	89.98
8		50	55.57	-0.4284	0.5169	0.9970	25.85	89.99
9		25	50.82	-0.3643	0.5169	0.9941	35.37	89.98
10	0.16-0.125	80	63.28	-0.8625	0.3472	0.9876	25.8	93.04

3. Resultados

3.1. Modelación de los datos experimentales al modelo de Simpson.

En la tabla 1 se muestran los resultados de la modelación de los datos experimentales obtenidos por Bucić -Kojic et al., (2007), los parámetros obtenidos son la concentración de equilibrio C_e , que corresponde al máximo valor de concentración que se obtiene al final de proceso de extracción y del cual se puede calcular el rendimiento del proceso, el parámetro k_2 que está relacionado con el efecto que tiene la temperatura sobre el proceso de extracción y

el parámetro n , el cual muestra el impacto de la microestructura sobre el comportamiento de la extracción. De acuerdo a trabajos previos mientras el parámetro C_e tenga valores mayores también se obtendrán mayores rendimientos del proceso, aunque no necesariamente con eficiencia, ya que una magnitud mayor de los parámetros k_2 y n impactarían en comportamientos de extracción más acentuados que alcancen en menor tiempo la concentración de equilibrio C_e , y que subsecuentemente presenten una mejor eficiencia del proceso (Valencia-Pérez et al., 2020). Por otro lado aunque el modelo de Simpson considera el parámetro k_1 , el cual muestra el efecto del tamaño y geometría del sólido de extracción de semillas de uva, en el presente trabajo fue considerado igual a

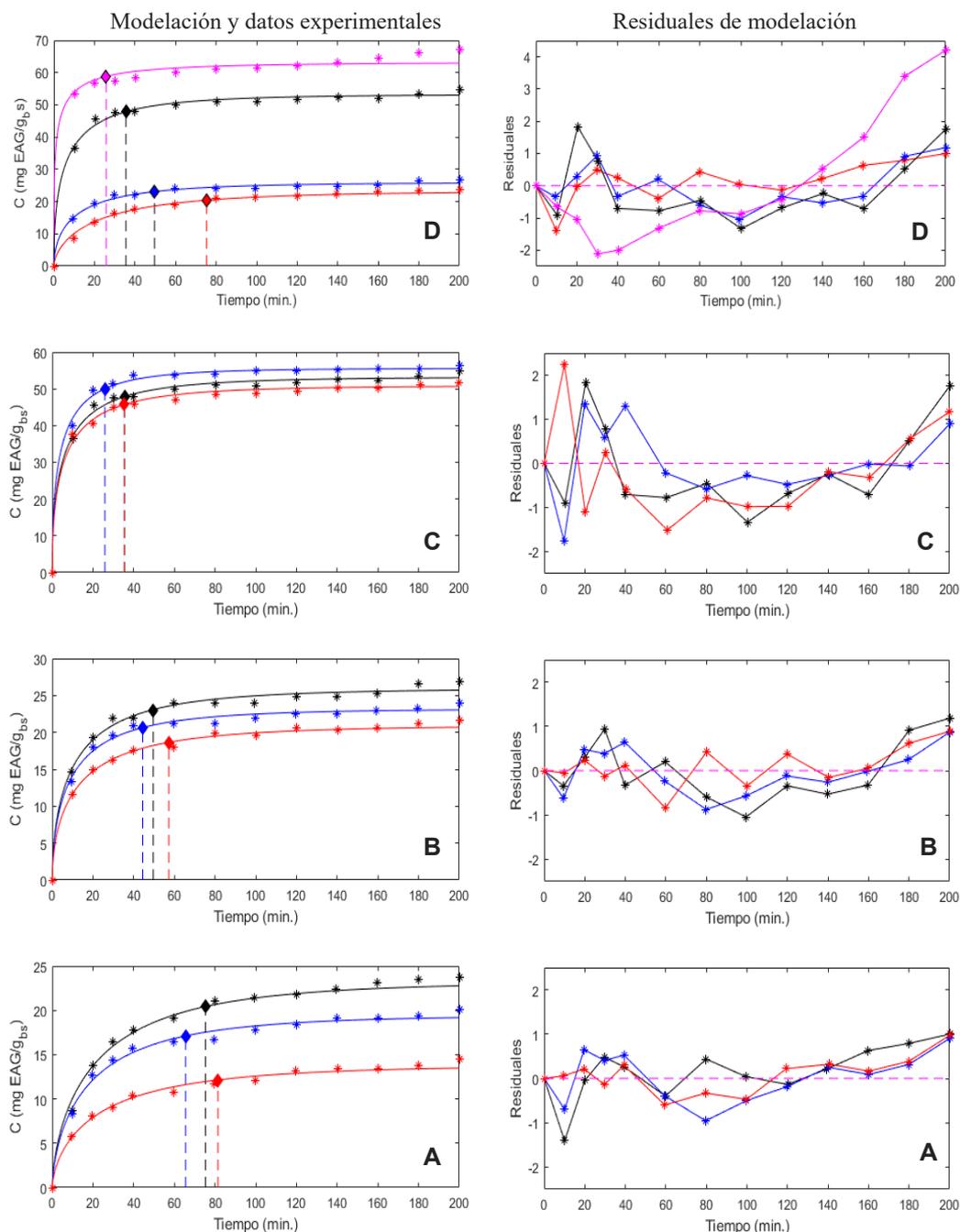


Figura 1. Extracción de semillas de uva. Tamaño de partícula: A) > 0.63 mm, B) $0.4-0.16$ mm, C) $0.16-0.125$ mm. Temperatura: negro (80 °C $-*$), azul (50 °C $-*$), rojo (25 °C $-*$), datos experimentales (*), modelo de Simpson (—, —, - - -). D) Extracción a 80 °C, tamaño de partícula: magenta ($0.16-0.125$ mm), negro ($0.4-0.16$ mm), azul ($0.63-0.4$ mm), rojo (> 0.63 mm). Tiempo de extracción (\blacklozenge).

1, ya que la simulación del empleo de otros valores mostró que no se cumple la condición inicial donde para el tiempo cero la concentración también debe ser cero, si k_1 es mayor que 1, entonces en el tiempo igual a cero ($t = 0$), su magnitud es negativa y si es menor que 1, en el tiempo cero su valor de concentración será mayor a cero. En la tabla 1 se muestra que para los 10 ensayos realizados, los valores R^2 de correlación fueron mayores a 0.98, revelando un buen ajuste de los datos experimentales al modelo empleando $k_1 = 1$. Al respecto cuando se llevó a cabo el ajuste de los datos experimentales en el modelo de Simpson se realizó en una secuencia de tres pasos; la primera con parámetros libres incluido k_1 , donde para los ensayos se obtuvo como valor promedio de k_1 una magnitud de -1.0006 con una desviación estándar de 0.002, en el segundo paso se fijó $k_1=1$,

con k_2 y n como parámetros libres, se obtuvieron valores de n muy cercanos para los mismo tamaños, éstos fueron de 0.6523 ± 0.052 , 0.5724 ± 0.013 y 0.5169 ± 0.078 para los tamaños > 0.63 mm, 0.63-0.4 mm y 0.4-0.16 mm, respectivamente, lo cual sugirió que a diferentes tamaños se tenían diferentes microestructuras que estaban participando de la extracción, esto pudo deberse a que al reducir el tamaño del material y al separarlo por tamizado se obtuvieron diferentes estructuras de las semillas, situación que se presenta en el procesamiento de separación de las mismas, por ejemplo el endocarpo pétreo del endospermo y el endospermo trilobulado (Días et al., 2020), finalmente en el tercer paso se fijaron los valores de n y se obtuvieron los modelos mostrados en la tabla 1. Como se observan los valores de k_2 y C_e , fueron cercanos entre sí para un mismo tamaño de material a diferentes

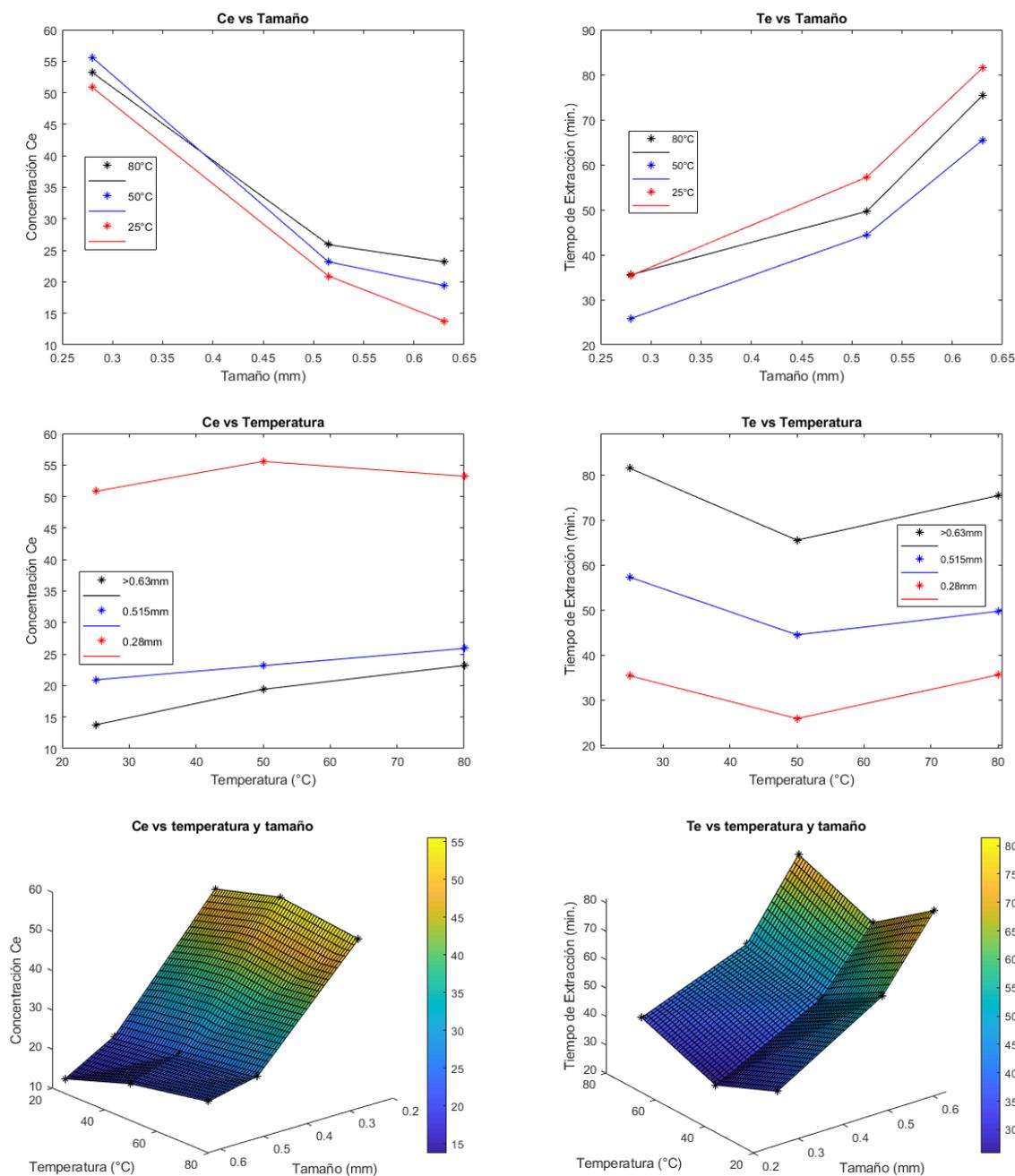


Figura 2. Efecto de la temperatura de extracción y el tamaño del material vegetal sobre el tiempo de extracción (T_e) y la concentración de polifenoles en el equilibrio (C_e).

temperaturas (25 °C, 50 °C y 80 °C), esto también se observó cuando se modeló con parámetros libres y fijando k_1 , lo cual sugiere que el comportamiento de extracción no estuvo gobernado por la temperatura. En los ensayos n fue menor a 1, esto reveló un proceso de sub-difusión en la extracción, fenómeno que puede ser atribuido a la estructura compacta de las semillas que dificultan la difusión de los polifenoles. De las combinaciones de los cuatro tamaños y tres temperaturas empleadas se observó que el mayor valor de C_e correspondió al material con menor tamaño (ensayo 10), el cual empleó la mayor temperatura (80 °C) y también para éste se obtuvo el tiempo de extracción más corto con un lapso de 25.8 minutos alcanzando un rendimiento respecto al equilibrio del 93%. Como hemos mencionado anteriormente los parámetros k_2 y n impactan en el comportamiento acentuado o no de la extracción y con ello en los porcentajes de recuperación que pueden alcanzarse en el tiempo de extracción, por ejemplo, el parámetro n fue el mismo para los ensayos realizados a un mismo tamaño de material y el parámetro k_2 entre en cada tamaño tuvo una variación relativamente pequeña que resultó en porcentajes de recuperación para los ensayos 1 a 3 y 4 a 6 de 88.15% y 89.17% respectivamente.

3.2. Comportamiento de las cinéticas de extracción y residuales

En la figura 1 se muestra los datos experimentales de las cinéticas de extracción y las curvas del modelo de Simpson que fueron ajustadas a cada cinética, para cuatro tamaños de semillas de uva procesadas a 25 °C, 50 °C y 80 °C. En la figura 1D se muestran las cinéticas para los cuatro tamaños de material a 80 °C, se observa que el tiempo de extracción óptimo (T_e : ♦), fue más grande para el material de mayor tamaño (75.37 min., material < 0.63 mm) curva en color rojo y el tiempo de extracción fue menor con forme el tamaño del material fue más pequeño siendo más corto (25.08 min.) para las semillas de uva de 0.16-0.125 mm (25.8 min.), esto se debe en principio al aumento de la superficie por la disminución del tamaño del material que proporciona mayor área por donde ocurre la transferencia de masa y a las propiedades microestructurales diferentes entre los tamaños de material, hecho también reflejado en los diferentes valores del parámetro n para estos tamaños, también la concentración de equilibrio C_e fue mayor para los materiales de menor tamaño como se aprecia en la altura relativa de las cinéticas de extracción y se indica en la tabla 1, siendo de 23.18, 25.89, 53.20 y 63.28 para los tamaños > 0.63 mm, 0.63-0.4 mm, 0.4-0.16 mm y 0.16-0.125 mm, respectivamente. En tanto la comparación de los residuales entre los diferentes ensayos presentaron una distribución aleatoria respecto al tiempo y en general fueron cercanos a cero y con magnitudes menores al cinco por ciento de la escala de lectura máxima, en consecuencia, un ajuste conveniente de los datos experimentales al modelo de Simpson con la consideración de $k = 1$. En la figura 1, se muestran las cinéticas de extracción a tres temperaturas para tres tamaños específicos (figuras A, B y C), se observó que al incrementar la temperatura no existió una tendencia entre los valores de C_e y T_e , en relación a esto varios estudios de extracción que emplean altas temperaturas, el rendimiento aumenta, así como C_e , mientras que el tiempo de extracción T_e es más corto. Respecto a los residuales las figuras A y B que corresponden a los tamaños > 0.63 mm y 0.63-0.4 mm presentaron residuales con menor magnitud debido a los bajos valores de concentración alcanzados, mientras que para el material de 0.4-0.16 mm los residuales presentaron magnitudes de -2 hasta 4.2 acordes a las concentraciones más altas.

3.3. Efecto de la temperatura y tamaño sobre el C_e y T_e .

En la figura 2 se muestra la tendencia de la concentración en el equilibrio C_e y el tiempo de extracción T_e respecto al tamaño del material vegetal y la temperatura, para el tamaño de material se observó que a menor T_e el valor de C_e aumentó y el tiempo de extracción se acortó. En el caso de la temperatura para C_e se presentó solo un ligero incremento para los tamaños > 0.63mm y 0.515mm, mientras que para 0.28 mm no existió una tendencia definida. En el caso de T_e respecto a la temperatura para los tres tamaños no hubo una tendencia en los tres ensayos (Figura 2 línea negra, azul, y roja), la temperatura central 50 °C presentó el menor valor de T_e , incluso para el material 0.28mm T_e fue de 53 min para 25 °C y 80 °C. En las superficies obtenidas para el efecto combinado de la temperatura y el tamaño de partícula formaron un plano donde el tamaño es el factor que presentó un efecto claro y la temperatura no mostró signos de un impacto benéfico sobre el proceso de extracción que justifique inversión en la implementación de un sistema de calentamiento, su control y consumo de energía extra, aspectos que incrementan el costo del extracto y disminuyen la rentabilidad e impactan negativamente en las emisiones al medio ambiente. El motivo de que la temperatura no haya presentado un efecto positivo de acuerdo a otros ejemplos de extracción de polifenoles a partir de fuentes vegetales reportados en la literatura (Mirbagheri et al., 2018b); (Xia et al., 2010) pudo deberse a que a mayor temperatura se beneficiara la extracción de polifenoles y también su deterioro como es el caso de las antocianinas que se degradan considerablemente por encima de 32 °C mostrando una cinética de degradación de primer orden (Busso, 2016) e incluso el resveratrol un antioxidante característico de las semillas de uva es termosensible y fotosensible (Lucas, 2009). Algunos trabajos informan que a temperaturas de 60 °C aumenta la extracción de compuestos fenólicos de orujos que es la mezcla de hollejos y semillas remanentes luego de la fermentación del vino (D'Amario, 2018). El efecto de la temperatura trae consigo varias situaciones sobre el sistema de extracción sólido-líquido, mejora la solubilidad de las sustancias en el disolvente, además de la transferencia de masa al incrementar la difusión (Castillo et al., 2019) y en el material vegetal puede causar varios cambios estructurales a los tejidos, en principio la unidad funcional es la célula vegetal que está rodeada por la laminilla media que contiene pectinas que mantiene unidas las células vegetales unas con otras, las cuales están delimitadas por su pared celular, dentro de la cual se encuentra la membrana celular y hacia el interior de ésta un conjunto de estructuras membranosas como la vacuola y otros orgánulos, estas estructuras al ser sometidas a temperatura sufrirán disrupciones que generarán cavidades que facilitan la transferencia de sustancias mejorando la extracción (Terefe & Versteeg, 2011); (Gonzalez & Barrett, 2010), no obstante aunque el orujo trae consigo células vegetales de la uva que pueden presentar las disrupciones, las semillas conocidas como pepitas ricas en aceite y taninos tienen una estructura resistente y tolerante al tratamiento térmico, por ejemplo para la extracción mecánica de aceite se emplea tratamiento térmico a 80 °C por 20 min. seguido con prensado a 6000 psi y centrifugado a una fuerza de 448 gravedades además de emplear complejos enzimáticos para degradar celulosa y hemicelulosa (Rodolfo Moya García, 2017), así las semillas están recubiertas por una estructura dura que limita la transferencia de masa y protege al embrión (Keller, 2010), y subsecuentemente el emplear semillas íntegras sin ruptura mecánica supondría que no tengan efecto significativo en la extracción un tratamiento térmico a 80 °C, en cambio se esperaría que semillas molidas de acuerdo a su reducción de tamaño muestren una mayor facilidad al proceso de extracción logrando mejores rendimientos en menor tiempo, ésta podría ser una explicación a los resultados encontrados en el presente estudio. Es

importante hacer notar que los cambios por reducción de tamaño sugieren un impacto a nivel de disposición microestructural del material y de ahí que en el modelo Simpson se hayan reflejado como un valor diferente del parámetro n . Otro factor importante es el manejo de la materia prima que será procesada para evaluar el efecto de parámetros específicos sobre el proceso de extracción de polifenoles ya que la muestra puede someterse a factores que cambien la concentración de las sustancias de interés, en este caso polifenoles que al poseer una capacidad antioxidante, pueden afectarse por la temperatura, el pH, agentes oxidantes, el crecimiento de biomasa entre otros riesgos (Aguilar & Sofia, 2014). Finalmente, al realizar un ajuste con pocos datos experimentales los modelos tienen escaso soporte para predecir el fenómeno de extracción y predecir adecuadamente la concentración en función del tiempo a fin de poder calcular el tiempo de extracción óptimo y su rendimiento, de ahí la importancia del desarrollo de instrumentos y metodologías analíticas rentables para el monitoreo continuo de la concentración durante el proceso de extracción para futuros desarrollos en este campo.

4. Conclusiones

La adaptación a la extracción del modelo de Simpson de la Ley de Fick para la difusión anómala por Valencia Pérez et al. (2020) se ajustó adecuadamente a los datos experimentales del proceso de extracción de polifenoles de semillas de uva con factores de correlación R^2 mayor a 0.98 para nueve ensayos, así mismo las constantes k_2 y n del modelo, denotaron tener un significado respecto al efecto de la temperatura del proceso y la microestructura del material vegetal que permitió relacionar los resultados del proceso con su fenomenología, adicionalmente al fijar a un valor de uno la constante k_1 logró cumplir con la condición inicial de concentración cero en tiempo igual a cero y no comprometió el ajuste. Finalmente, con el proceso de extracción de semillas de uva se corroboró que la propuesta para determinar el tiempo óptimo de extracción T_e a partir del máximo de la curva de extracción normalizada por Valencia Pérez et al. (2020) es un método valioso que calcula un valor de T_e y que depende del comportamiento de extracción y no de consideraciones arbitrarias. Finalmente se determinó que la mejor condición de extracción fue con un tiempo de extracción de 5.8 minutos a 80 °C y un tamaño de partícula de 0.16-0.125 mm, alcanzando una recuperación del 93.04% respecto al valor de la concentración de equilibrio.

Referencias

- Aguilar, R., & Sofia, L. (2014). *Efecto de procesamiento sobre la estabilidad de polifenoles en extracto de mango (Mangifera indica L.)*.
 Ameer, K., Shahbaz, H. M., & Kwon, J. H. (2017). Green Extraction Methods for Polyphenols from Plant Matrices and Their Byproducts: A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(2), 295–315. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12253>
 Baydar, N. G., Özkan, G., & Çetin, E. S. (2007). Characterization of grape seed and pomace oil extracts. *Grasas y Aceites*, 58(1), 29–33. <https://doi.org/10.3989/gya.2007.v58.i.5>
 Bucic-Kojic, A., Planinic, M., Tomas, S., Bilić, M., & Velić, D. (2007). Study of solid-liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds. *Journal of Food Engineering*, 81(1), 236–242. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.10.027>
 Busso, C. (2016). *Estabilidad De Polifenoles Y Caracterización Fisico-Química Y Sensorial En Pulpas De Frutos Rojos En Relación A Los Procesos Tecnológicos Para La Obtención De Alimentos E Ingredientes Alimenticios*. 1–216. http://repositorioubasib.uba.ar/gsd/collect/posgrauba/index/assoc/HWA_1425.dir/1425.PDF
 Castillo, O., Ramírez, F., & Siguenza, P. (2019). *Modelación y simulación de procesos de transferencia de masa en ingeniería química*. 288.
 Chanioti, S., Liadakis, G., & Tzia, C. (2014). *Solid-Liquid Extraction. November 2014*, 253–286. <https://doi.org/10.1201/b17803-7>
 D'Amario, M. A. (2018). *Extracción Y Caracterización De*.
 Da Porto, C., Porretto, E., & Decorti, D. (2013). Comparison of ultrasound-assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitis vinifera* L.) seeds. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(4), 1076–1080. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.12.002>
 Dias, C. de A., de Andrade, E. T., Lemos, I. À., Borém, F. M., Westerich, D. N., & da Silva, A. C. A. (2020). Mathematical modeling of dehydration resistance of pericarp tissues and endosperm in fruits of Arabic coffee. *Coffee Science*, 15(1), 1–9. <https://doi.org/10.25186/v15i.1670>
 Eleonora, N., Alina, D., & Valeria, C. (2014). Grape pomace in sheep and dairy cows feeding. *Journal of Horticulture, Forestry and Biotechnology*, 18(2), 146–150. www.journal-hfb.usab-tm.ro
 Gonzalez, M. E., & Barrett, D. M. (2010). Thermal, high pressure, and electric field processing effects on plant cell membrane integrity and relevance to fruit and vegetable quality. *Journal of Food Science*, 75(7). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2010.01763.x>
 Guntero, V., Longo, M., Ciparicci, S., Martini, R., & Andreatta, A. (2015). Comparación de métodos de extracción de polifenoles a partir de residuos de la industria vitivinícola. *Asociación Argentina de Ingenieros Químicos*, 1, 1–9.
 Keller, M. (2010). Developmental Physiology. In *The Science of Grapevines: Anatomy and Physiology*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-374881-2.00006-4>
 Kyle Dwyer, Farah Hosseinian, & M. R. (2014). *The Market Potential of Grape Waste Alternatives Kyle*. 7(2), 1–11. <https://doi.org/10.5539/Abstract>
 Lucas, C. (2009). Estudios de la complejacion del resveratrol por diferentes tipos de ciclodextrinas. *Universidad Católica San Antonio de Murcia*. <http://repositorio.ucam.edu/bitstream/handle/10952/46/TESIS%20CTORAL%20PDF.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
 Mirbagheri, V. sadat, Alizadeh, E., Yousef Elahi, M., & Esmailzadeh Bahabadi, S. (2018a). Phenolic content and antioxidant properties of seeds from different grape cultivars grown in Iran. *Natural Product Research*, 32(4), 425–429. <https://doi.org/10.1080/14786419.2017.1306705>
 Mirbagheri, V. sadat, Alizadeh, E., Yousef Elahi, M., & Esmailzadeh Bahabadi, S. (2018b). Phenolic content and antioxidant properties of seeds from different grape cultivars grown in Iran. *Natural Product Research*, 32(4), 425–429. <https://doi.org/10.1080/14786419.2017.1306705>
 Page, G. (1949). Factors influencing the maximum rates of air-drying shelled corn in thin layer. *MSc. Thesis. West Lafayette, IN, USA: Department of Mechanical En- Gineering, Purdue University*, 1–4.
 Pastrana-Bonilla, E., Akoh, C. C., Sellappan, S., & Krewer, G. (2003). Phenolic content and antioxidant capacity of muscadine grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(18), 5497–5503. <https://doi.org/10.1021/jf030113c>
 PELEG, M. (1988). An Empirical Model for the Description of Moisture Sorption Curves. *Journal of Food Science*, 53(4), 1216–1217. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1988.tb13565.x>
 Rodolfo Moya García, C. (2017). *UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA LA MOLINA "EXTRACCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ACEITE VEGETAL DE LAS SEMILLAS DE UVA BORGONA (Vitis vinifera) UTILIZANDO*.
 S., J., D., V., M., B., A., B.-K., M., P., S., T., Jokic, S., Velic, D., Bilic, M., Ana Bucic-Kojic, Planinic, M., & Tomasa, S. (2010). Modelling of the process of solid-liquid extraction of total polyphenols from soybeans. *Czech Journal of Food Sciences*, 28(3), 206–212.
 Shi, J., Yu, J., Pohorly, J. E., & Kakuda, Y. (2003). Polyphenolics in Grape Seeds - Biochemistry and Functionality. *Journal of Medicinal Food*, 6(4), 291–299. <https://doi.org/10.1089/109662003772519831>
 Simpson, R., Jaques, A., Nuñez, H., Ramírez, C., & Almonacid, A. (2013). Fractional Calculus as a Mathematical Tool to Improve the Modeling of Mass Transfer Phenomena in Food Processing. *Food Engineering Reviews*, 5(1), 45–55. <https://doi.org/10.1007/s12393-012-9059-7>
 Simpson, Ricardo, Ramírez, C., Nuñez, H., Jaques, A., & Almonacid, S. (2017). Understanding the success of Page's model and related empirical equations in fitting experimental data of diffusion phenomena in food matrices. *Trends in Food Science and Technology*, 62, 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.01.003>

- Terefe, N. S., & Versteeg, C. (2011). Chapter IV Texture and Microstructure. *Practical Food and Research*, 4(March), 4–56.
- Valencia-Pérez, N. S., Cerón-Montes, G. I., Garrido-Hernández, A., Carrillo-Sancen, G., Yañez-Fernández, J., & Castro-Muñoz, R. (2020). Simulación del tiempo de extracción en función de la temperatura de proceso y de la microestructura del material vegetal. *Pãdi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías Del ICBI*, 8(Especial), 46–53. <https://doi.org/10.29057/icbi.v8iespecial.6370>
- Wkren, L., Smith, M. C., & Harriott, P. (1998). *Operaciones Unitarias En La Ingeniería Química*.
- Xia, E. Q., Deng, G. F., Guo, Y. J., & Li, H. Bin. (2010). Biological activities of polyphenols from grapes. *International Journal of Molecular Sciences*, 11(2), 622–646. <https://doi.org/10.3390/ijms11020622>