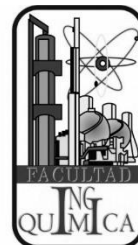




**Benemérita Universidad Autónoma de Puebla**  
**Facultad de Ingeniería Química**



---

## **Maestría en Ingeniería Química**

### **TESIS DE MAESTRÍA**

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL ULTRASONIDO DE  
POTENCIA EN LAS PROPIEDADES DE EQUILIBRIO Y  
TRANSPORTE DE MASA EN LA EXTRACCIÓN DE  
COMPUESTOS FENÓLICOS DE CÁSCARA DE TAMARINDO  
(*TAMARINDUS INDICA* L.) EN SOLUCIONES ETANOL-AGUA.**

**PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**PRESENTA  
IAL. GABRIELA MAGALY VEGA ROMERO**

**ASESORA  
DRA. EDITH CORONA JIMÉNEZ  
CO-ASESOR  
DR. IRVING ISRAEL RUIZ LÓPEZ**

**NOVIMEMBRE 2016**

# AGRADECIMIENTOS

Por medio de estas líneas quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que contribuyeron en el trabajo de este proyecto:

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, a la Facultad de Ingeniería Química y al Cuerpo Académico Consolidado «Innovación en Tecnología para el Desarrollo de Procesos Alimenticios», debido a que el presente trabajo se realizó dentro de sus instalaciones.

A mi asesora y guía de tesis, la Dra. Edith Corona Jiménez, quien me aceptó agradablemente en su equipo de trabajo. Además por todo lo aprendido por parte de ella, compartiéndome sus conocimientos y experiencias necesarias para realizar y terminar este proyecto.

A mi co-asesor el Dr. Irving Israel Ruiz López, quien siempre estuvo al pendiente de este proyecto, compartiendo sus conocimientos, los cuales fueron parte importante y de gran ayuda para la culminación de este trabajo.

Al Dr. Miguel Ángel García Alvarado, quien demostró siempre la mejor actitud ante este proyecto, compartiendo siempre su admirable conocimiento durante el desarrollo de este trabajo. Además por haberme aceptado en mi estadía en el Instituto Tecnológico de Veracruz para culminar el presente proyecto.

A los miembros del jurado, el MC. Héctor Ruíz Espinosa y la Dra. María Lorena Luna Guevara por tomarse el tiempo necesario para revisar y realizar sus valiosas contribuciones al trabajo final.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por haberme otorgado una beca para realizar mis estudios de maestría, con número (CVU/becario-633564).

A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP), por el apoyo económico brindado para la adquisición del material utilizado en el desarrollo del presente trabajo, así como también para el otorgamiento de una beca, dentro del «Programa Institucional de Fomento a la Investigación y a la Consolidación de Cuerpos Académicos», con clave de proyecto COJE-ING16-1, el cual está bajo la dirección de la Dra. Edith Corona Jiménez. Además por el apoyo económico durante la participación de un congreso nacional.

A la Secretaría de Educación Pública (SEP), por la financiación a la investigación otorgada dentro del «*Programa para el Desarrollo Profesional Docente*» (PRODEP), con número de referencia BUAP-PTC-369, del cual la Dra. Edith Corona Jiménez es beneficiaria.

A todo el equipo de trabajo de la Dra. Edith Corona, ya que fue un gusto trabajar con todos ellos, además de que fue muy grata su ayuda. A mis compañeros y amigos de maestría Tania, Michelle y Jaime quienes me apoyaron durante todo este proyecto.

Finalmente quisiera agradecer a aquellas personas a las que con apoyo moral y emocional se hicieron partícipes en la contribución de este proyecto, siendo parte importante en todo el trabajo realizado. A mis papás Lucio Vega y Martha Romero, quienes día a día me han apoyado en todos mis objetivos, además de ser mi motivación y motor para lograrlos. A mis hermanos Fanuel Vega y Lucio Vega, quienes son mi fortaleza y mis ganas de seguir saliendo adelante, también porque son mi más grande admiración y adoración en esta vida. Por último esta de más agradecer a esa persona que llegó a la mitad de este proyecto, Erik Hernández, quien apareció en el mejor y preciso momento para darme el mejor apoyo emocional, apoyándome en todos los aspectos y ofreciéndome su amor incondicional.

# ÍNDICE

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>IV</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	<b>VI</b>
<b>NOMENCLATURA</b>	<b>VII</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>X</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>I ANTECEDENTES</b>	<b>3</b>
1.1 Generalidades del tamarindo . . . . .	3
1.2 Composición del tamarindo . . . . .	4
1.3 Antioxidantes . . . . .	5
1.3.1 Actividad antioxidante . . . . .	5
1.4 Compuestos fenólicos . . . . .	6
1.4.1 Actividad antioxidante de los compuestos fenólicos . . . . .	7
1.4.2 Clasificación de los compuestos fenólicos . . . . .	8
1.4.3 Compuestos fenólicos presentes en el tamarindo . . . . .	10
1.5 Procesos de lixiviación y su importancia . . . . .	11
1.5.1 Extracción de compuestos fenólicos . . . . .	12
1.6 Generalidades de ultrasonido . . . . .	14
1.6.1 Clasificación del ultrasonido . . . . .	14
1.7 Ultrasonido de alta intensidad . . . . .	15
1.7.1 Fenómeno de cavitación . . . . .	17
1.7.2 Extracción de compuestos fenólicos asistida con ultrasonido . . . . .	18

1.8	Propiedades termodinámicas . . . . .	21
1.8.1	Transferencia de masa . . . . .	21
1.8.2	Equilibrio . . . . .	23
<b>II</b>	<b>SÍNTESIS DE ANTECEDENTES</b>	<b>26</b>
<b>III</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>27</b>
3.1	Objetivo General . . . . .	27
3.2	Objetivos específicos . . . . .	27
<b>IV</b>	<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>28</b>
4.1	Materia prima . . . . .	30
4.1.1	Preparación de la materia prima . . . . .	30
4.1.2	Caracterización de la materia prima . . . . .	30
4.2	Procesos de extracción . . . . .	31
4.2.1	Método de extracción convencional por agitación (ECA) . . . . .	31
4.2.2	Método de extracción asistido con ultrasonido (EAU) . . . . .	32
4.2.3	Cuantificación de compuestos fenólicos totales (CFT) . . . . .	34
4.2.4	Determinación de la actividad antioxidante (AA) . . . . .	35
4.2.4.1	Método ABTS . . . . .	35
4.2.4.2	Método FRAP . . . . .	35
4.3	Caracterización termodinámica del sistema de extracción . . . . .	36
4.3.1	Determinación de los componentes del sistema . . . . .	36
4.3.2	Extracción exhaustiva para el proceso convencional . . . . .	37
4.3.3	Extracción exhaustiva para el proceso asistido con ultrasonido . . . . .	38
4.3.4	Determinación de las propiedades de equilibrio del sistema mediante modelación . . . . .	39
4.3.5	Determinación de las propiedades de transferencia de masa . . . . .	42
4.3.6	Validación termodinámica . . . . .	43
4.4	Análisis estadístico . . . . .	44
<b>V</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>45</b>
5.1	Caracterización de la materia prima . . . . .	45
5.2	Condiciones de operación . . . . .	45
5.3	Caracterización termodinámica del sistema de extracción . . . . .	48

---

5.3.1	Extracción exhaustiva . . . . .	48
5.3.2	Prueba de equilibrio . . . . .	49
5.4	Transferencia de masa . . . . .	55
5.4.1	Solución analítica . . . . .	55
5.4.2	Estimación de la difusividad efectiva mediante el método in- verso . . . . .	58
5.5	Validación . . . . .	61
5.6	Capacidad antioxidante . . . . .	63
<b>VI CONCLUSIONES</b>		<b>68</b>
<b>VII RECOMENDACIONES</b>		<b>70</b>
<b>REFERENCIAS</b>		<b>71</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

1.1	Tamarindo ( <i>Tamarindus indica</i> L.). . . . .	3
1.2	Clasificación del ultrasonido. . . . .	15
1.3	Representación del desarrollo y colapso de las burbujas de cavitación. . . . .	17
1.4	Transferencia de masa entre dos fases. . . . .	24
4.1	Plan de trabajo. . . . .	29
4.2	Equipo - Baño ultrasónico. 1. Muestra 2. Transductores. 3. Procesador de ultrasonido. 4. Sistema reciclador de agua 5. Sistema de enfriamiento . . . . .	33
4.3	Representación esquemática de la colocación entre los transductores y el reactor contenedor de la muestra. . . . .	34
4.4	Representación general del sistema de extracción sólido-líquido. (F) alimentación, (S) Solvente (R) Refinado y (E) Extracto . . . . .	36
5.1	Comparación de la eficiencia de disolventes en la extracción de CFT a diferentes concentraciones por extracción convencional. Relación peso/volumen (1) 0.1, (2) 0.2 y (3) 0.3 g/mL de disolvente. Las barras verticales representan la desviación estándar para cada punto. Las letras a, b y c muestran diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) en cada extracto para una misma relación. . . . .	46
5.2	Solución retenida específica M (kg de solución retenida por kg de inerte) obtenida experimentalmente por extractos de cáscara de tamarindo (0.1, 0.2 y 0.3 g/mL) con disolvente etanol-agua (50 % p/p) a 20 °C por las dos técnicas de extracción utilizadas Convencional (●) y Ultrasonido (▲). . . . .	49

5.3	Distribución de equilibrio termodinámico del material extraíble presente en extractos de cáscara de tamarindo para las dos técnicas de extracción aplicadas. . . . .	50
5.4	Relación de equilibrio efectiva aparente de compuestos fenólicos, obtenida experimentalmente para los dos métodos de extracción aplicados. . . . .	51
5.5	Cinéticas de extracción convencional de extractos de cáscara de tamarindo obtenidas mediante agitación con disolvente etanol-agua (50 % p/p) a 20°C y tres diferentes relaciones peso/volumen (0.1, 0.2 y 0.3 g/mL). Media e intervalos LSD ( $p < 0.05$ ). . . . .	52
5.6	Cinéticas de extracción asistida con ultrasonido de extractos de cáscara de tamarindo obtenidas con disolvente etanol-agua (50 % p/p) a 20°C y tres diferentes relaciones peso/volumen (0.1, 0.2 y 0.3 g/mL). Media e intervalos LSD ( $p < 0.05$ ). . . . .	53
5.7	Cinéticas de extracción sólido-líquido de CF con disolvente etanol-agua (50 % p/p). Puntos experimentales (●) ultrasonido y (■) convencional. La línea sólida representa el ajuste de la Ecuación (5.21). . . .	59
5.8	Validación del modelo. Cinéticas de extracción experimentales (o). La línea continua representa la cinética simulada (a) convencional y (b) ultrasonido. . . . .	62
5.9	Capacidad antioxidante evaluada por el método FRAP para las tres relaciones peso/volumen trabajadas. (a) convencional y (b) ultrasonido. Media e intervalos LSD ( $p < 0.05$ ). . . . .	64

# ÍNDICE DE TABLAS

1.1	Composición principal del fruto de tamarindo. . . . .	4
1.2	Compuestos fenólicos y su fuente de obtención alimenticia. . . . .	7
1.3	Clasificación de los compuestos fenólicos según su estructura química. . . . .	8
1.4	Aplicaciones del ultrasonido en la extracción de compuestos fenólicos. . . . .	19
4.1	Condiciones de la extracción convencional de compuestos fenólicos en cáscara de tamarindo. . . . .	32
4.2	Valores conocidos por la experimentación . . . . .	39
5.1	Caracterización de la cáscara de tamarindo . . . . .	45
5.2	Fracciones iniciales de material extraíble e inerte de la muestra de polvo de cáscara de tamarindo. . . . .	48
5.3	Características de la transferencia de masa en las cinéticas de extracción sólido-líquido en extractos de cáscara de tamarindo. . . . .	60
5.4	Actividad antioxidante presente en la cáscara de tamarindo. . . . .	67

# NOMENCLATURA

$E$	Extracto	kg
$D$	Residuo seco	kg
$F$	Alimentación	kg
$S$	Solvente	kg
$O$	Fase sólida en el refinado	kg
$R$	Refinado	kg
$L$	Solución retenida	kg
$M$	Solución retenida específica	kg (L)·kg <sup>-1</sup> (inerte)
$K_{eq}$	Coefficiente de distribución termodinámica	kg·kg <sup>-1</sup>
$K_{eq}^*$	Constante de distribución aparente	kg·kg <sup>-1</sup>
$x_E$	Fracción másica de extracto	
$x_R$	Fracción másica de refinado	
$x_O$	Fracción másica de fase sólida en el refinado	
$x_F$	Fracción másica de alimentación	
$A$	Área de transferencia	m <sup>-2</sup>
$D$	Difusividad efectiva	m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>
$k_c$	Coefficiente de transferencia de masa	m·s <sup>-1</sup>
$n$	Factor geométrico	
$\mathbf{n}$	Vector normal unitario	
$t$	Tiempo	s
$v$	Volumen	m <sup>3</sup>

## SÍMBOLOS GRIEGOS

$\delta$	Pendiente de la cinética de extracción
$\varepsilon$	Porosidad
$\lambda$	Valor propio
$\rho$	Densidad

**SUBÍNDICES**

- $e$  en el equilibrio
- $n$  número de valor propio
- $i$  en la interface
- $\beta$  en el refinado
- $\gamma$  en el extracto

**SUBÍNDICES NUMÉRICOS**

- 1 Sólidos inertes
- 2 Sólidos extraíbles
- 3 Disolvente, primer componente (agua)
- 4 Disolvente, segundo componente (etanol)

**SUBÍNDICES GRIEGOS**

- $Bi$  Número de Biot másico
- $\alpha$  Relación másica en el equilibrio (extracto/refinado)
- $\psi$  Fracción másica reducida
- $\tau$  Número de Fourier de transferencia de masa

# RESUMEN

Todos los procesos de extracción sólido-líquido, tal como la extracción de compuestos fenólicos, también se conocen como lixiviación, y es una operación unitaria de la Ingeniería Química. En dicho proceso se involucran diversos fenómenos termodinámicos como lo son el equilibrio y las propiedades de transferencia de masa, por lo que es necesario reconocerlas para entender el comportamiento real de un sistema. Así, de las propiedades termodinámicas destacan la solución retenida específica, el coeficiente de distribución termodinámico (el cual no considera una dilución infinita del material extraíble y un solo componente como disolvente), la relación de distribución aparente y la difusividad. En este trabajo, el estudio de una tecnología emergente como lo es la aplicación del ultrasonido de potencia resulta interesante ya que aún no existen reportes sobre el estudio y análisis del efecto del ultrasonido de potencia en las propiedades de equilibrio y transferencia de masa durante la extracción de compuestos fenólicos en cáscara de tamarindo.

De esta manera, para realizar la estimación de las difusividades de los compuestos fenólicos mediante los dos métodos de extracción, convencional y ultrasonido, se llevó a cabo una solución analítica de la ecuación de transferencia de masa en coordenadas esféricas. Posteriormente con el fin de validar el modelo dinámico, se obtuvieron cinéticas experimentales de extracción a una relación de 0.4 g de cáscara de tamarindo/mL de disolvente (etanol-agua 50 % p/p). Por un lado, la estimación de la relación de equilibrio efectiva o aparente fue calculada a partir de una regresión lineal de los datos experimentales, obteniéndose una  $K_{eq}^* = 1.2416$ . Por otro lado, los resultados experimentales indicaron una distribución de equilibrio termodinámica que implicó una solubilidad infinita del material extraíble en el disolvente de extracción. Por su parte, las difusividades alcanzadas con los dos procesos de extracción aplicados, convencional por agitación y asistido con ultrasonido, a una relación de 0.1 g/mL fueron de  $1.969 \times 10^{-10}$  y  $3.748 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , respectivamente. Lo anterior demostró que el proceso de extracción asistido con ultrasonido fue intensificado por el efecto de la cavitación, acelerando el mecanismo de transferencia de masa a través de sus difusividades. Finalmente, los resultados de la capacidad antioxidante revelaron una elevada calidad de los compuestos fenólicos totales, obteniendo una alta actividad.

# ABSTRACT

All processes of liquid-solid extraction as the phenolic compounds extraction, also known as lixiviation are Chemical Engineering unit operations. In this process, many thermodynamic phenomena such as equilibrium and mass transfer properties are involved, so it is necessary to recognise them to understand the real behavior of a system. Thus, within these properties are included the specific retained solution, the thermodynamic distribution coefficient (which does not consider an infinite dilution of the extractable material in a single component as a solvent), the apparent distribution ratio and diffusivity. In this work, the emerging technology study such as the ultrasound power application is interesting, because there are still not reports about the ultrasound power effect study and its analysis in the equilibrium and mass transfer properties during the phenolic compounds extraction in tamarind peel.

Thus, for estimating the phenolic compounds diffusivities by the two extraction methods, conventional and ultrasound, an analytical solution was performed by the mass transfer equation in spherical coordinates. Then, in order to validate the dynamic model, experimental extraction kinetics were obtained with 0.4 g tamarind peel/mL solvent (50% ethanol-water w/w). On the other hand, the effective or apparent equilibrium ratio estimation was calculated from an experimental data linear regression, obtaining a  $K_{eq}^* = 1.2416$ . Furthermore, experimental results indicated a thermodynamic equilibrium distribution involving an infinite solubility of extractable material in the extraction solvent. Meanwhile, the diffusivities achieved with the two extraction processes applied, conventional and ultrasound assisted with 0.1 g/mL were  $1.969 \times 10^{-10}$  y  $3.748 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , respectively. This showed that the ultrasound assisted extraction process was intensified by the cavitation effect, accelerating the mass transfer mechanism through their diffusivities. At least the antioxidant capacity results showed a high quality of the phenolic compounds, obtaining a high activity.

# INTRODUCCIÓN

Diversos estudios han demostrado que los productos de origen vegetal son ricos en antioxidantes, los cuales pueden complementar a los antioxidantes producidos por el cuerpo humano. Aunque el cuerpo humano produce sus propios mecanismos de defensa contra el estrés oxidativo, es necesario obtener fuentes exógenas de antioxidantes (Paz *et al.* , 2015). Los compuestos con propiedades antioxidantes que podemos encontrar en diferentes frutas o verduras son las vitaminas A, C y E, así como los compuestos fenólicos como flavonoides, taninos y ligninas, entre otros (Boots *et al.* , 2008).

El alto contenido de compuestos fenólicos en diversas frutas ha propiciado gran interés dentro de la industria cosmética, farmacéutica y alimentaria, debido a las propiedades y efectos biológicos que presentan, incluyendo su actividad antioxidante (Moo-Huchin *et al.* , 2015), ya que son útiles para proporcionar protección contra el daño oxidativo debido a su habilidad para neutralizar radicales libres (Bhebhe *et al.* , 2015; Razali *et al.* , 2012). Es por ello que estos compuestos forman una parte integral de la dieta humana al ser considerados compuestos biológicamente activos (Mulero *et al.* , 2015).

Por otro lado, tradicionalmente, la extracción de compuestos fenólicos se ha realizado mediante metodologías convencionales que presentan diversas desventajas sobre su proceso. Sin embargo, hoy en día se han aplicado nuevas tecnologías emergentes para adquirir ventajas durante el proceso de extracción de diversos compuestos biológicos, lo que ha cobrado gran importancia, como es el caso del ultrasonido de potencia, el cual se ha desarrollado en diferentes áreas para minimizar procesos, maximizar la calidad y seguridad de los alimentos, impartiendo efectos positivos sobre el procesamiento de alimentos, además de que mejora la transferencia de masa de los compuestos de interés hacia el disolvente de extracción (Awad *et al.* , 2012).

A partir de los últimos años, la obtención de compuestos fenólicos o antioxidantes se ha convertido en un proceso tan estudiado debido a la popularidad que se le da a estos compuestos. En realidad, para obtener estos compuestos a partir de diferentes fuentes naturales, se necesita de procesos de extracción sólido-líquido.

La extracción sólido-líquido, o también conocida como lixiviación, es una operación unitaria muy común en la Ingeniería Química. Sin embargo, a pesar de que las nuevas investigaciones evalúan los procesos de extracción con herramientas estadísticas y matemáticas, éstos procesos no son evaluados a profundidad, ya que la mayoría de estos trabajos no llegan a considerar los fundamentos básicos de los sistemas de lixiviación, olvidando la teoría básica del proceso.

Además, la lixiviación se ve influenciada por diversos parámetros tales como el tipo de disolvente, la relación sólido-líquido, el tamaño de partícula, entre otros. Asimismo, es un proceso que involucra fenómenos termodinámicos de transferencia de masa y de equilibrio, como lo son la difusividad, la distribución de equilibrio efectiva y termodinámica y la solución retenida. En este sentido, la transferencia de masa durante la extracción sólido-líquido se define como la difusión de un sólido en un medio (refinado) en contacto con una solución de volumen finito (extracto). Por lo tanto, es importante conocer los valores de las constantes de equilibrio, las difusividades y la cantidad de solución retenida presente en un proceso de extracción sólido-líquido, ya que permiten la descripción del comportamiento del fenómeno estudiado, logrando optimizar la operación a partir de modelos matemáticos basados en las diferentes propiedades de la termodinámica (Castillo-Santos *et al.* , 2017).

# I. ANTECEDENTES

## 1.1. Generalidades del tamarindo

El tamarindo (*Tamarindus indica* L.) es un árbol tropical originario de África que cuenta con una variedad de usos, siendo el principal la ingesta del fruto fresco o procesado. Sus frutos son vainas entre 5 y 16 cm de largo de forma recta o curvada constituidas por un epicarpio frágil de color café claro, dentro del cual se encuentra su firme pero suave pulpa de color café oscuro. Dentro de la pulpa se sitúan sus semillas y en la superficie externa de la pulpa se forman delgadas ramas, conocidas como venas. Cada vaina contiene de 1 a 12 semillas las cuales pueden variar con respecto a su tamaño y color (Figura 1.1).

El primer estado del que se tiene referencia del tamarindo en América fue Guerrero (México) en 1615 (Patino, 1969). Hoy en día el tamarindo es comercialmente producido en México en los estados de Chiapas, Colima, Guerrero, Jalisco, Oaxaca y Veracruz (El-Siddig *et al.* , 2000).

El árbol de tamarindo prospera mejor en lugares con clima cálido, semiseco y en ocasiones en climas húmedos. La primera cosecha se lleva a cabo cuando el árbol tiene cuatro años de edad y debe comenzarse cuando los frutos cambian de color verde a café (SAGARPA, 2014).



Figura 1.1. Tamarindo (*Tamarindus indica* L.).

## 1.2. Composición del tamarindo

La parte más valiosa y común del árbol de tamarindo es su fruto, el cual está constituida por pulpa (30-50 %), cáscara y fibra (11-30 %) y semilla (25-40 %). En la Tabla 1.1 se muestra la composición principal del fruto de tamarindo, la cual dependerá de la localidad donde se produzca. El tamarindo cuenta con un bajo contenido de agua y un alto contenido de proteína, carbohidratos y minerales. Los sólidos solubles varían de 10 a 54 °Brix. La característica más sobresaliente del tamarindo es su sabor ácido, debida a la cantidad de ácido tártrico presente en él que varía de un 12.2 a un 23.8 %. Por otra parte, ya se han reportado otros ácidos orgánicos presentes en el tamarindo como el ácido oxálico, ácido cítrico y el ácido succínico.

Tabla 1.1. Composición principal del fruto de tamarindo.

<b>Componente</b>		<b>Cantidad (por 100 g)</b>
	Agua	17.8-35.8 g
	Proteína	2-3 g
	Grasa	0.6 g
	Carbohidratos	41.1-61.4 g
	Fibra	2.9 g
Minerales	Calcio	2.6-3.9 g
	Fósforo	34-78 mg
	Hierro	0.2-0.9 mg
Vitaminas	Tiamina	0.33 mg
	Riboflavina	0.1 mg
	Niacina	1 g
	Vitamina C	44 mg

(El-Siddig *et al.*, 2000)

## 1.3. Antioxidantes

Los antioxidantes son importantes en el sistema biológico por su habilidad para retardar las reacciones de degradación causadas por la oxidación, mejorando la protección y mantenimiento de la salud (Dubie *et al.* , 2013). Un antioxidante es una molécula capaz de inhibir la oxidación de otras moléculas. Esto significa que juegan un papel muy importante como protectores en contra de enfermedades cardiovasculares, efectos citotóxicos y el cáncer. En términos de alimentos, un antioxidante se ha definido como una sustancia que encontrándose en concentraciones bajas respecto a las de un sustrato oxidable, previene o retarda la oxidación de dicho sustrato (Halliwell *et al.* , 1995).

Aunque el cuerpo humano produce sus propios mecanismos de defensa contra el estrés oxidativo, es necesario obtener fuentes exógenas de antioxidantes, ya que estos neutralizan los radicales libres e incrementan la duración de vida, retardando el proceso de peroxidación de los lípidos, modulando la detoxificación enzimática, estimulando el sistema inmune y disminuyendo la agregación plaquetaria (Gülçin, 2012; Paz *et al.* , 2015).

Existen dos tipos de categorías de antioxidantes: sintéticos y naturales. Aunque los antioxidantes sintéticos son los más usados por la industria alimentaria, recientemente se ha reportado que los antioxidantes sintéticos son nocivos para la salud, despertando el interés de extraer antioxidantes naturales como flavonoides, taninos, fenoles, entre otros, los cuales se encuentran en productos naturales como en las hojas, frutas, vegetales y semillas (Barlow, 1990).

### 1.3.1. Actividad antioxidante

La actividad antioxidante es una propiedad fundamental importante que tienen la mayoría de los materiales biológicos, ya que actúa sobre las funciones biológicas como antimicrobiana y anticancerígena (Velioglu *et al.* , 1998), por ello, es usada como parámetro para caracterizar diferentes materiales provenientes de las plantas.

Muchos métodos son usados para determinar la actividad antioxidante, los ampliamente usados son los radicales ABTS (2,2-bis-azino (ácido 3-etilbenzotiazolina-6-sulfónico)), DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil), FRAP (poder antioxidante reductor de hierro) y ORAC (capacidad de absorción de radicales de oxígeno). Se dice que

el ensayo ORAC es el más relevante por que utiliza fuentes de radicales biológicas, sin embargo todas las técnicas han mostrado diferentes resultados (Thaipong *et al.* , 2006). Todos los métodos presentan una excelente estabilidad en condiciones adecuadas, pero también diferencias importantes en su respuesta a los antioxidantes y su manipulación. Esto significa que no es conveniente usar un sólo método que determine la actividad antioxidante presente en una sustancia (Arnao, 2000).

## 1.4. Compuestos fenólicos

Los compuestos fenólicos son sustancias de origen vegetal que poseen grupos funcionales hidroxibenceno, mejor conocido como fenol, unidas a estructuras alifáticas o aromáticas. Estas sustancias bioactivas pertenecen a un grupo diverso de metabolitos secundarios. Su estructura puede variar desde una simple molécula fenólica a la de un polímero complejo de peso molecular alto (Creus, 2004; Haminiuk *et al.* , 2014).

A nivel celular, varios compuestos antioxidantes son conocidos para estabilizar o desactivar radicales libres y prevenir el daño a las estructuras celulares, tal es el caso de los compuestos fenólicos, que tienen efectos biológicos incluyendo una alta actividad antioxidante (Paz *et al.* , 2015).

Diversos compuestos fenólicos ejercen diferentes funciones químicas sobre las plantas, por ejemplo los flavonoides y ácidos fenólicos tales como taninos, estilbenos y ligninas, los cuales se encuentran especialmente en hojas, tejidos de flores, tallos y cortezas, estimulan el crecimiento y defensa de éstas. Por otra parte, los flavonoides también son los encargados de dar el color a las flores, frutas y hojas, como las antiocianidinas que son las responsables de los tonos rojos, azules y violetáceos de muchas frutas y hortalizas como las fresas, ciruelas, berenjenas, cerezas, rábano y col, entre otras (Kahkonen *et al.* , 1999). En el caso de algunos alimentos, los compuestos fenólicos son los encargados de las propiedades sensoriales como el sabor, aroma y astringencia, por ejemplo las flavononas le dan el sabor amargo a las naranjas, las proantocianidinas (taninos condensados) son las encargadas de aportar la astringencia al vino y los fenoles simples como el eugenol dan el aroma característico que tiene el plátano (Creus, 2004). En la Tabla 1.2 se describen algunos compuestos fenólicos y la fuente alimenticia de donde se pueden obtener.

Tabla 1.2. Compuestos fenólicos y su fuente de obtención alimenticia.

Compuesto fenólico	Fuente
Ácido benzoico	Arándano y cereales
Acetofenona	Manzana, plátano y durazno
Fenilpropeno	Zanahoria, cítricos, apio y cilantro
Naftoquinona	Nueces
Xantona	Mango
Estilbeno	Uvas
Flavonoide	Distribuidos ampliamente
Tanino	Granada y frambuesa

(Vermerris &amp; Nicholson, 2007)

### 1.4.1. Actividad antioxidante de los compuestos fenólicos

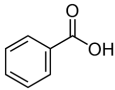
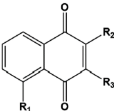
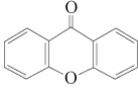
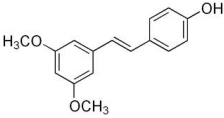
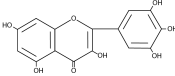
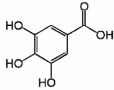
La actividad antioxidante está usualmente relacionada con la presencia de compuestos fenólicos, que se da principalmente por sus propiedades redox. Éstos permiten actuar como agentes reductores, donadores de hidrógeno y como desactivadores de hidrógeno (Kahkonen *et al.*, 1999; Paz *et al.*, 2015). Esto significa que las propiedades antioxidantes de los compuestos fenólicos están ligadas a mecanismos de acción, actuando como sustrato de radicales superóxido e hidróxido y presentan gran habilidad sobre la quelación de iones metálicos e inhibición de la actividad de oxidasas, regenerando y reparando el daño causado por los radicales libres. Además, la actividad antioxidante de los compuestos fenólicos está frecuentemente relacionada con actividades antivirales y antibacteriales.

Por otra parte, la actividad antioxidante depende de la estructura química de los compuestos fenólicos, y está determinada por la presencia de grupos hidroxil y su ubicación mutua. La actividad antioxidante de los compuestos fenólicos puede ser afectada por otros factores como el nivel de luz, la temperatura, el estado físico del sistema, así como la cantidad de microcomponentes que actúan como prooxidantes o sinérgicos (Gülçin, 2012; Materska, 2008).

### 1.4.2. Clasificación de los compuestos fenólicos

Existen diversas clasificaciones de los compuestos fenólicos, la más usada está basada de acuerdo a su estructura química básica (Tabla 1.3).

Tabla 1.3. Clasificación de los compuestos fenólicos según su estructura química.

Clasificación	Estructura química	Número de carbonos	Ejemplos
Ácidos fenólicos		$C_6 - C_1$	*Ácido hidrobenzoico *Vanílico *Gálico *Hidroxinámico *Ferúlico *Cafeico
Naftoquinonas		$C_6 - C_4$	*Lawsona *Juglona *Alcanan *Lomatiol *Diospirina
Xantonas		$C_6 - C_1 - C_6$	*Gentiósida *Mangiferina *Garcinona *Euxantona
Estilbenos		$C_6 - C_2 - C_6$	* Pinosilvina *Piceatanol *Rapontienina *Astringina
Flavonoides		$C_6 - C_3 - C_6$	*Betacaroteno *Caroteno *Catequina *Resveratol *Queretrina *Hesperidina *Luteína
Taninos		$(C_6 - C_3)_n$	*Antocianidinas

(Creus, 2004; Dai & Mumper, 2010; García-Salas *et al.*, 2010; Sudjaroen *et al.*, 2005)

- **Ácidos fenólicos:** Son de los polifenoles más abundantes de origen vegetal que comunmente son divididos en derivados de ácido benzoico como el ácido gálico y los derivados del ácido cinámico como el ácido ferúlico y cafeico. El ácido cafeico es el ácido fenólico más abundante en muchas frutas y vegetales y el ácido ferúlico está presente en los cereales y se encuentra esterificado a la hemicelulosa en la pared celular. Los ácidos fenólicos se encuentran en diferentes formas, por lo que muestran una estabilidad variable para diferentes condiciones de extracción (Dai & Mumper, 2010; García-Salas *et al.* , 2010).
- **Naftoquinonas:** Las naftoquinonas son compuestos orgánicos de origen natural, que se usan como colorantes y pigmentos. Se caracterizan por tener dos grupos funcionales carbonilo en uno de sus anillos aromáticos. Las naftoquinonas de origen natural, han mostrado importantes actividades biológicas como antibacterianos, antifúngicos y anticancerígenos (Cantú-González *et al.* , 2012).
- **Flavonoides:** De todos lo compuestos, el grupo de los flavonoides es el más extendido en la naturaleza y dentro de ellos, los flavonoles son los que poseen una mayor actividad antioxidante. Los flavonoides a su vez se dividen en seis subgrupos: flavones, flavonoles, flavanoles, flavanones, isoflavones y antocianinas. Su estructura varía debido a los grados y patrón de hidroxilación, metoxilación, prenilación y glicosilación. Estudios epidemiológicos han demostrado que una ingestia rica en flavonoides se correlaciona con un menor riesgo de enfermedades cardiovasculares, actuando a diferentes niveles. Algunos de los flavonoides más comunes como el flavonol y las antocianinas se encuentran en la cebolla, brócoli, manzana y en las frutas de baya (Creus, 2004; Dai & Mumper, 2010).
- **Taninos:** Los taninos son un grupo de compuestos fenólicos con una amplia diversidad de estructuras que comparten su habilidad para enlazar y precipitar proteínas. Son clasificados en taninos condensados y taninos hidrosolubles. Los taninos condensados son oligómeros o polímeros del flavan-3-ol ligados a través de un enlace de carbono interflavánico, mientras que los taninos hi-

drosolubles son compuestos que contienen un núcleo de glucosa con alto peso molecular (Vermerris & Nicholson, 2007).

- Estilbenos: Es el grupo menos común de los fenoles en las plantas. Generalmente son considerados fitoalexinas por su bajo peso molecular y pueden existir como isómeros cis y trans. El resveratrol es el estilbeno más conocido, debido a que ya se ha reportado su presencia en las uvas; sin embargo, las concentraciones de estilbeno en las uvas son relativamente bajas en comparación con otros compuestos fenólicos (Sun & Spranger, 2005).
- Xantonas: Son pigmentos fenólicos de color amarillo que se clasifican en cinco subgrupos, los cuales son las xantonas oxigenadas, glicosidadas, preniladas, lignoides y misceláneas. Derivan de la ciclación de benzofenonas que se forman por adición de dos átomos de carbono sobre un ácido benzoico (Vermerris & Nicholson, 2007).

### 1.4.3. Compuestos fenólicos presentes en el tamarindo

Ya se han encontrado reportes sobre el contenido de compuestos fenólicos presentes en el tamarindo, principalmente en la semilla y pulpa del tamarindo. Así, Razali *et al.* (2012) evaluaron los efectos de varios disolventes en cáscara, hoja, semilla y venas de tamarindo sobre la cantidad extraída de compuestos fenólicos y su actividad antioxidante, obteniendo mayor rendimiento en el extracto de hoja con metanol, así como el más potente en actividad antirradicaria por DPPH. Por otro lado, los extractos de venas de tamarindo con metanol, fueron los que mayor actividad antioxidante presentaron por el método FRAP. Los análisis de los extractos de hoja con metanol revelaron la presencia de catequina, epicatequina, quercetina e isorhamentina. También los extractos de cáscara con metanol mostraron la presencia de fenoles (116 mg EAG/g m.s.), siendo así, la quercetina considerada la más potente debido a su actividad antioxidante. En cuanto a la capacidad antioxidante, el extracto de cáscara con metanol fue uno de los tres con mayor rendimiento reportado.

Por otra parte, Siddhuraju (2007) evaluó extractos de semilla cruda y seca de tamarindo con varios disolventes, logrando un máximo rendimiento de fenólicos y taninos con metanol, atribuyéndolo a la solubilidad del disolvente utilizado. De

igual manera, Luengthanaphol *et al.* (2004) determinaron el contenido de compuestos fenólicos en semillas dulces de tamarindo con fluidos supercríticos, consiguiendo un mayor rendimiento de (-) epicatequina con metanol de 150 mg EAG/100 g. Por su parte, Nushrat & Nazrul (2015) evaluaron la influencia de dos disolventes de extracción (etanol y acetona) en dos técnicas diferentes de extracción, caliente (40°C) y fría (20°C), sobre la cantidad de compuestos fenólicos totales y actividad antioxidante de semillas de tamarindo. Las muestras evaluadas mostraron una considerable cantidad de contenido fenólico (51.45 y 71.68 mg EAG/mg m.s. respectivamente), mientras que su actividad antioxidante por DPPH estaba alrededor de 61.18 y 71.17%, respectivamente. Ambos resultados, fueron el máximo rendimiento obtenido con el etanol como disolvente de extracción. Los autores definieron al etanol como mejor disolvente para mejorar y conservar las propiedades antioxidantes en las semillas de tamarindo.

Finalmente, Sudjaroen *et al.* (2005) realizaron extracciones por soxhlet, consiguiendo un rendimiento de compuestos fenólicos de 6.54 g EAG/kg m.s. en semillas y 2.82 g EAG/kg m.s. en el pericarpio del tamarindo. Además reportaron los polifenoles encontrados en el pericarpio y en las semillas entre los cuales se encontraban (+) catequina, procianidina, (-) epicatequina, procianidina trímero, procianidina tetrámero, procianidina pentámero, procianidina hexámero, apigenina, eriodictiol, naringenina y taninos poliméricos.

## 1.5. Procesos de lixiviación y su importancia

La lixiviación es la disolución preferente de uno o más componentes de una mezcla sólida por contacto con un disolvente líquido (Treybal, 1988). Este proceso es usado en numerosas industrias tales como la metalúrgica, farmacéutica, química, alimentaria, entre otras. Actualmente, en el mundo de las industrias se adopta este proceso para optimizar los productos provenientes de extractos naturales, debido a que la demanda ha ido en aumento reemplazando a los productos sintéticos.

Tal vez, las industrias metalúrgicas sean las que más utilicen operaciones de lixiviación, ya que los minerales útiles se encuentran en forma de mezclas. Sin embargo, muchos productos orgánicos naturales se separan de sus estructuras originales por lixiviación. Por ejemplo, el azúcar se separa por lixiviación de la remolacha con

agua caliente; los aceites vegetales se recuperan a partir de semillas mediante la lixiviación con disolventes orgánicos y el té y el café se separan doméstica e industrialmente por operaciones de lixiviación.

Actualmente se han realizado diversos estudios dentro del campo alimenticio donde su principal operación es la lixiviación. Por ejemplo, Rey *et al.* (2005) evaluaron el efecto de la actividad antioxidante de extractos naturales de mora, remolacha y hierba de sauge con el fin de sustituir a los productos sintéticos utilizados por la industria cárnica sobre el contenido de hexanal en carne de puerco.

Por su parte, Ahn *et al.* (2004) estudiaron los efectos de los extractos de semilla de uva y corteza de pino sobre la inhibición de *Escherichia coli*, *Salmonella* y *Listeria monocytogenes*, así como los efectos antioxidantes en carne de res cruda.

Unos años más tarde, Rahman *et al.* (2011) evaluaron el efecto de diversos extractos naturales de ajo, cebolla, pimienta, jengibre y semilla de cilantro sobre la inhibición del crecimiento de cepas de *Escherichia coli* presentes en agua para beber de una población de Turquía. Ellos mencionan que los extractos naturales estudiados pueden ser fuentes para obtener nuevos fármacos contra las diarreas causadas por *Escherichia coli*.

Como puede observarse, hay varios estudios sobre extractos naturales, incluyendo los extractos de compuestos fenólicos, que incluyen diversos aspectos como lo son propiedades antioxidantes, antimicrobianas, antitumorales; así como métodos que aumenten el rendimiento de extracción. No obstante e independientemente de la matriz extraíble y su uso, la obtención de estos extractos se lleva a cabo mediante la operación unitaria de la extracción, específicamente de la extracción sólido-líquido o lixiviación.

### **1.5.1. Extracción de compuestos fenólicos**

Como ya es sabido, en la medicina tradicional, los extractos naturales han sido usados desde hace mucho tiempo como colorantes, saborizantes y conservadores, así como antiparasitarios, analgésicos, expectorantes, antidiabéticos y antisépticos y se les ha comprobado la presencia de compuestos antioxidantes e hipocolesterolémicos (Onyeagba *et al.* , 2005). La comprobación de estas propiedades ha hecho que algunos extractos naturales adquieran mayor importancia, como es el caso de los extractos de compuestos fenólicos.

La extracción de compuestos fenólicos en diferentes materiales es influenciada por su naturaleza química, el método de extracción aplicado, el tamaño de partícula, el tiempo y condiciones de almacenamiento, así como la presencia de otras sustancias que interfieran en la extracción (Robbins, 2003). Por otra parte, la solubilidad de los compuestos fenólicos es gobernada por el tipo de disolvente usado y su polaridad, el grado de polimerización de fenoles, así como la interacción de los fenoles con otros componentes de compleja insolubilidad. Por lo tanto, no hay un sólo método uniforme o completamente eficiente que sea el adecuado para la extracción de todos los compuestos fenólicos presentes en una matriz orgánica. Así, diferentes variables y métodos han sido aplicados en distintas técnicas para la extracción de compuestos fenólicos, como por ejemplo el uso de disolventes de diferente naturaleza como el metanol, etanol, acetona, agua, acetato etílico y sus combinaciones (Naczka, 2004).

Las técnicas de extracción de compuestos fenólicos pueden ser llevadas a cabo de diversas formas, como la extracción por agitación, Soxhlet, microondas y fluidos supercríticos. Sin embargo, estos métodos tienen ventajas y desventajas durante y después del proceso de extracción. En la extracción por agitación se puede presentar una eficiencia pobre de la extracción. Mientras que la extracción supercrítica con CO<sub>2</sub> es muy rápida y su eficiencia en extracción es alta, pero el equipo es caro. La extracción por el método de Soxhlet requiere de largos tiempos de extracción. Otra desventaja sobre estos procesos es que causan la pérdida de ingredientes activos debido a la hidrólisis, oxidación y descomposición térmica durante la extracción (Tsai *et al.*, 2014). La extracción convencional de compuestos fenólicos podría ser mejorada por la elección de la mejor combinación de variables de proceso, tales como el tipo de solvente o nivel de agitación. Se han identificado un grupo de factores que influyen en la cuantificación de compuestos fenólicos como lo son el método de extracción empleado y el método de ensayo (Allothman *et al.*, 2009).

Debido a la lentitud de los procesos de transferencia de masa sólido-líquido, muchos estudios recientes en futuras aplicaciones industriales han abordado algunas de las alternativas a la extracción convencional para acelerar sus cinéticas, tales como la extracción por vacío pulsante, fuerzas centrífugas, campos eléctricos, extracción por líquido sobrecalentado y extracción asistida por ultrasonido de potencia (Ahmad-Qasem *et al.*, 2013; Cárcel *et al.*, 2007)

## 1.6. Generalidades de ultrasonido

El ultrasonido ha sido usado ampliamente en el procesamiento, análisis y extracción de alimentos. El uso del ultrasonido ha sido considerado una técnica innovadora y prometedora con numerosas aplicaciones en la industria farmacéutica, cosmética, química y alimentaria.

El ultrasonido es una onda mecánica que necesita un medio elástico para propagarse. La diferencia entre el sonido audible y el ultrasonido es la frecuencia de onda; la frecuencia de las ondas sonoras audibles por el humano está en un rango de 20 Hz a 20 KHz, mientras que el ultrasonido tiene frecuencias por arriba del oído humano entre 20 KHz y 10 MHz (Pingret *et al.* , 2013).

El ultrasonido es una técnica fiable usada principalmente en la industria alimentaria, porque aumenta y mejora el rendimiento de extracción. El uso del ultrasonido todavía presenta algunos retos para su escala industrial, esencialmente en aplicaciones de extractos de compuestos bioactivos (Corona-Jiménez *et al.* , 2016).

### 1.6.1. Clasificación del ultrasonido

A partir del largo rango de frecuencia (20 KHz- 10MHz), se distinguen tres grupos dentro del ultrasonido, dentro de los cuales se encuentran los de baja intensidad o ultrasonido de señal, alta intensidad o ultrasonido de potencia y ultrasonido de diagnóstico. En la Figura 1.3 se puede observar a detalle la clasificación del ultrasonido.

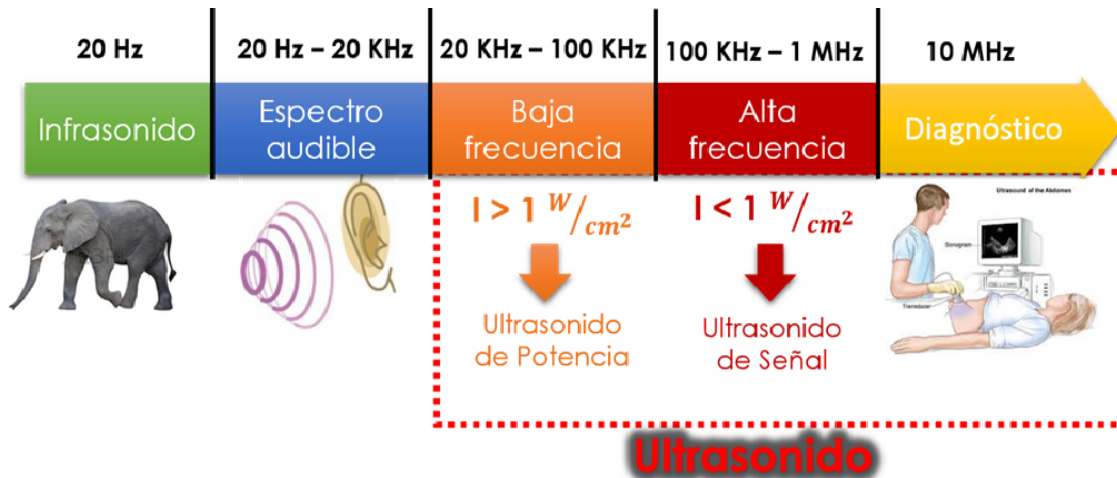


Figura 1.2. Clasificación del ultrasonido.  
(Corona Jiménez, 2013)

- Ultrasonido de baja intensidad, también llamado ultrasonido de alta frecuencia, por lo que se encuentran en un rango de 100 KHz a 1 MHz y tienen una baja potencia de  $I < 1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ . El ultrasonido de señal, se ha usado en diversos campos como en el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los alimentos, así como en la inspección de procesos o productos (Corona *et al.* , 2014; McClements, 1997)
- Ultrasonido de potencia o de alta intensidad, también conocido como de baja frecuencia, se encuentra en un rango de 20 KHz a 100 KHz y tienen una potencia de  $I < 1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Recientemente se ha empleado en el ramo alimenticio particularmente en extractos naturales de compuestos bioactivos. Su efecto depende primordialmente de la potencia ultrasónica que se aplique al medio y el tiempo de extracción (Corona-Jiménez *et al.* , 2016).

## 1.7. Ultrasonido de alta intensidad

En general el ultrasonido de alta intensidad, se ha utilizado para mejorar operaciones de transporte. Por ejemplo, en procesos de transferencia de calor, el ultrasonido de alta potencia puede mejorar el coeficiente de transferencia de calor

convectivo. Por su parte, en procesos de transporte de masa, el ultrasonido de alta potencia, se ha usado en diversos productos y procesos tales como el encurtido de carne y queso, el secado de arroz, zanahoria y cebolla, la deshidratación osmótica de manzanas y en muchos procesos de extracción (Mulet *et al.* , 2003).

El ultrasonido de alta frecuencia, se ve afectado por diversos parámetros como lo son la potencia ( $W$ ), frecuencia (KHz), la longitud de onda (cm), la intensidad ultrasónica ( $W \cdot cm^{-2}$ ), la velocidad de propagación y la atenuación (Pingret *et al.* , 2013).

1. Frecuencia ( $f$ ) es medida en Hertz y expresa el número de ciclos por segundo de una onda. Para procesos de extracción, la frecuencia más utilizada se encuentra en un rango de 20 a 50 KHz. El inverso de la frecuencia es el periodo ( $1/f$ ), así que es el tiempo del ciclo de una onda. Ambos, la frecuencia y el periodo, son determinadas sólo por la fuente ultrasónica.
2. Longitud de onda ( $\lambda$ ), representa la distancia de ciclo de onda, y es determinada por la frecuencia ultrasónica y el medio con una velocidad de propagación dada.
3. Amplitud ( $A$ ), representa la altura de una onda y comunmente es medida en pascales ( $Pa$ ). La amplitud tiene un efecto sobre la formación e implosión de las burbujas de cavitación.
4. Velocidad de propagación ( $C$ ), significa que tan rápido la onda se mueve en el medio de propagación. La velocidad de propagación del medio, está relacionada con la rigidez del medio, por lo tanto, los materiales más densos, tienen una velocidad de propagación más rápida.
5. Atenuación, es otro parámetro que debe ser considerado durante la aplicación del ultrasonido. La atenuación es inversamente proporcional a la frecuencia, aunque puede ser reducida por la elección de la forma apropiada del recipiente de reacción.
6. Intensidad ultrasónica ( $IU$ ), este parámetro está directamente correlacionado con la amplitud y el sonido de una onda y puede ser calculada por la Ecuación (1.1), donde  $IU$  es la intensidad ultrasónica ( $W \cdot cm^{-2}$ ),  $P$  es la potencia ( $W$ ) y  $D$  es el diámetro interno del reactor ultrasónico.

$$IU = \frac{P}{\pi D^2} \tag{1.1}$$

### 1.7.1. Fenómeno de cavitación

Cuando la onda sónica se introduce al medio líquido, se crean las regiones de compresión alterna y las ondas de expansión son inducidas en las moléculas del medio, generando el principal efecto del ultrasonido conocido como fenómeno de cavitación, el cual proviene del proceso físico que crea, agranda e implosiona micro burbujas de gas dispersas en el líquido (Pingret *et al.*, 2013). En un líquido, el ciclo de expansión de una onda produce presiones negativas que empujan a las moléculas una de la otra. Si la intensidad del ultrasonido es suficientemente alta, el ciclo de expansión puede crear burbujas o cavidades en el líquido. Los pasos comprendidos en la cavitación se muestran en la Figura 1.3 (Capote, 2007).

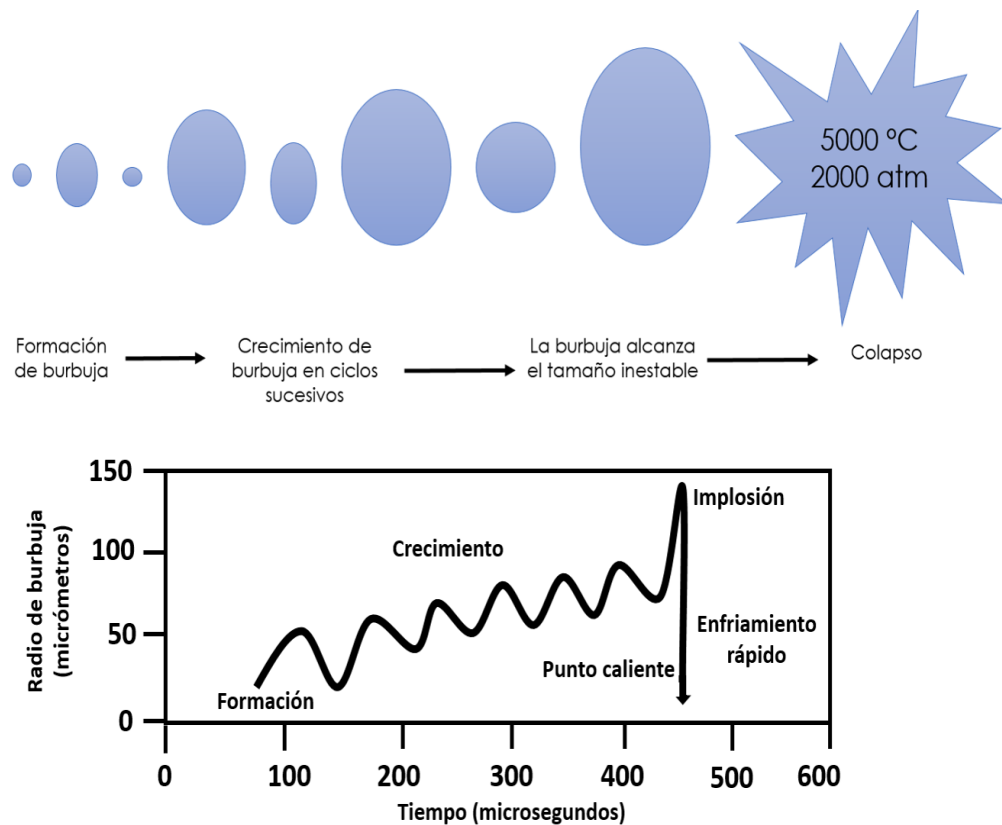


Figura 1.3. Representación del desarrollo y colapso de las burbujas de cavitación. (Capote, 2007)

Las burbujas de cavitación son capaces de crecer por difusión rectificada. Al alcanzar un punto crítico de tamaño, las burbujas colapsan en un ciclo de compresión y la temperatura y la presión en el momento del colapso se estima entre 5000 K y 2000 atm. Si estas burbujas colapsan en una superficie de un material sólido, la alta presión y temperatura liberada genera microjets y ondas de choque dirigidas hacia la superficie sólida. En la industria de alimentos, estos microjets pueden ser útiles para la extracción de compuestos, ya que las burbujas de cavitación generadas cerca de la superficie del material vegetal y/o frutal colapsan durante un ciclo de compresión. Por lo tanto, la significancia de la cavitación en la sonoquímica no es como se forman las burbujas, sino qué pasa cuando estas colapsan (Esclapez *et al.* , 2011; Mason, 1998).

### **1.7.2. Extracción de compuestos fenólicos asistida con ultrasonido**

A pesar de su utilización primaria en limpieza de superficies e instrumentos, el ultrasonido se ha desarrollado largamente en el campo de la industria alimentaria. Debido al amplio rango de potencia y frecuencias, el ultrasonido tiene diferentes efectos lo que permite que sea aplicado a diversos procesos, como lo son la inactivación de microorganismos y enzimas, homogenización y emulsificación, filtración, cristalización, secado, congelación, degasificación, oxidación y extracción. Cada aplicación tiene sus particularidades pero, en general, el principio del ultrasonido se basa en los efectos mecánicos y sonoquímicos que se presentan por la propagación de las ondas ultrasónicas (Zhang *et al.* , 2009).

Debido al enfoque de este proyecto y a que la extracción de antioxidantes asistida con ultrasonido ha sido aplicada eficientemente a numerosas matrices frutales y vegetales con grandes recuperaciones y actividades antioxidantes óptimas, en la Tabla 1.4 se han recopilado algunas aplicaciones del ultrasonido.

Albu *et al.* (2004) usaron el ultrasonido para incrementar la eficiencia de extracción de ácido carnósico a partir de la hierba de romero, usando diferentes solventes.

Tabla 1.4. Aplicaciones del ultrasonido en la extracción de compuestos fenólicos.

Condiciones de extracción						
Matriz frutal y/o vegetal	Disolvente	Tiempo de extracción (min)	Temperatura (°C)	Parámetros ultrasónicos	Compuestos Fenólicos	Referencia
Romero	Butanona, acetato etílico y etanol	15, 30 y 45	47-53	Baño ultrasónico (45 KHz)	Ácido carnósico	(Albu <i>et al.</i> , 2004)
Cáscara de naranja	Etanol-Agua	30	10, 25 y 40	Ultrasonido (25 KHz y 150 W)	Flavonolas	(Khan <i>et al.</i> , 2010)
Cáscara de cítricos (naranja, lima y toronja)	Metanol	30 y 90	40	Baño ultrasónico (60 KHz)	Flavonoides, hesperidina, neohesperidina, diosmina y tangeritina	(Londoño <i>et al.</i> , 2010)
Cáscara de guapurú (Myrciana cauliflora)	Etanol	120	40	Baño ultrasónico (40 KHz y 80 W)	-	(Santos <i>et al.</i> , 2010)
Cáscara de granada	Agua	2, 10, 20, 30, 60 y 90	25±2	Ultrasonido (20 KHz y varios niveles de intensidad)	-	(Pan <i>et al.</i> , 2011)

Realizaron sus extracciones con muestra seca y húmeda y observaron un mejor rendimiento del ácido carnósico en cortos tiempo de extracción. El mejor resultado que obtuvieron fue con el etanol y con muestra seca, atribuyendo las diferentes eficiencias a las polaridades de los solventes utilizados. En su trabajo, concluyeron que el incremento de la temperatura y los tiempos de extracción, enriquecen la extracción para todos los solventes y técnicas utilizadas. Afirmando así, que el proceso de sonicación hace más efectivo los procesos de extracción comparado con otros procesos térmicos.

Khan *et al.* (2010) reportaron la extracción de polifenoles especialmente flavononas, a partir de la cáscara de naranja, utilizando un diseño de superficie de respuesta para investigar las variables adecuadas en el proceso asistido con ultrasonido. Su análisis estadístico reveló que las condiciones óptimas de extracción fueron 40°C, potencia de 150 W y una relación etanol:agua 4:1 (v/v). Obtuvieron un alto contenido fenólico de 275.8 mg EAG/100 g m. s. con un rendimiento del 10.9%. Finalmente compararon el proceso de sonicación con procesos convencionales, demostrando que el ultrasonido tuvo mayor eficacia que los procesos convencionales en cuanto al contenido de fenoles antioxidantes en cáscara de naranja.

Por su parte, Londoño *et al.* (2010) analizaron fracciones de flavonoides obtenidos de cáscara de cítricos, logrando un alto rendimiento de extracción de  $40.25 \pm 12.09$  mg de fracción de flavonoides/g de cáscara. En sus análisis por HPLC, reportaron la presencia de hesperidina, neohesperidina, diosmina, nobiletina y tangeritina en la cáscara de naranja, siendo ésta, la fuente más compleja. La toronja, fue la muestra más simple y contenía hesperidina y neohesperidina.

Santos *et al.* (2010) compararon el proceso de extracción asistido con ultrasonido con la técnica por agitación con solvente y soxhlet en términos de rendimiento, composición y factibilidad económica. El método propuesto maximizó la extracción de compuestos fenólicos presentes en cáscara de guapurú. En su trabajo explican que el ultrasonido fue la mejor opción en términos de economía con respecto a la actividad antioxidante reportada.

Por último, Pan *et al.* (2011) estudiaron el rendimiento, comportamiento y cinéticas de extracción de antioxidantes en cáscara de granada con el uso del ultrasonido y compararon el proceso con una técnica convencional a una temperatura de  $25 \pm 2$  °C. Analizaron los parámetros de intensidad, tiempo de tratamiento y duración de pulso ultrasónico. Los resultados mostraron que todos los factores afectaron signi-

ficativamente el rendimiento antioxidante, pero sólo el tiempo de tratamiento tuvo un efecto significativo sobre la actividad antioxidante.

## **1.8. Propiedades termodinámicas**

En cualquier proceso de extracción sólido-líquido o de lixiviación, se presentan diversos fenómenos termodinámicos, los cuales son importantes de estudiar para conocer el comportamiento real de un sistema en particular. Entre estas propiedades termodinámicas cabe destacar la transferencia de masa y el equilibrio.

### **1.8.1. Transferencia de masa**

De acuerdo a lo descrito por Rodríguez-Jimenes *et al.* (2012), la extracción sólido-líquido es una operación de transferencia de masa en la que el material extraíble es transportado entre las dos fases de contacto:

1. Refinado. Medio sólido heterogéneo conocido comúnmente como matriz extraíble
2. Extracto. Medio líquido homogéneo compuesto principalmente por un solvente, donde el material extraíble es recuperado.

Además la transferencia de masa durante los procesos de extracción sólido-líquido, involucra cuatro fenómenos entre sus dos fases:

- La penetración del disolvente de extracción al medio sólido o matriz extraíble.
- La disolución del material extraíble a partir del medio sólido hacia el disolvente.
- La transferencia de masa por difusividad del material extraíble a través de la matriz sólida.
- La transferencia de masa desde la interface del medio sólido hacia la mayor parte del disolvente por convección.

Por ende, la difusividad del material extraíble dentro del refinado en un sistema general de coordenadas está dada por la segunda Ley de Fick (Ecuación 1.2)

$$\frac{\partial (\rho_{\beta}x_{\beta})}{\partial t} = D_{\beta}\nabla \cdot \nabla (\rho_{\beta}x_{\beta}) \quad \text{en } v_{\beta} \quad (1.2)$$

En la que la transferencia de masa en la interfase refinado-extracto en un sistema general de coordenadas está representada por

$$-n \cdot D_{\beta}\nabla (\rho_{\beta}x_{\beta i}) = k_c\rho_{\gamma} (x_{\gamma i} - x_{\gamma}) \quad \text{en } A_{\beta\gamma} \quad (1.3)$$

Finalmente, el balance de masa del material extraíble en el extracto se puede representar por

$$\frac{d(v_{\gamma}\rho_{\gamma}x_{\gamma})}{dt} = k_c\rho_{\gamma}A_{\beta\gamma} (x_{\gamma i} - x_{\gamma}) \quad \text{en } v_{\gamma} \quad (1.4)$$

Dentro de la literatura, existen numerosos estudios de modelaciones sobre cinéticas y procesos de extracción sólido-líquido. Veloso *et al.* (2005) modelaron matemáticamente un extractor industrial con flujo a contra corriente de aceite vegetal, considerando las propiedades de transferencia de masa entre la fase sólida y líquida. De la misma forma Carrín & Crapiste (2008), modelaron un extractor industrial de aceite vegetal usando una ecuación de flujo que considera coeficientes de transferencia de masa internos y externos en coordenadas cilíndricas. Estos dos modelos, necesitaron de información fundamental en las propiedades de transferencia de masa y equilibrio entre sus fases.

Por su parte, Linares *et al.* (2010) estudiaron las cinéticas de extracción de yerba mate, así como la influencia de la temperatura durante la extracción. Ellos asumieron, que las cinéticas de extracción en la fase sólida podrían ser representadas por combinación de un modelo de cinéticas de segundo orden para calcular el coeficiente de transferencia de masa externo.

A su vez, Spigno & De Faveri (2009) evaluaron los coeficientes de transferencia de masa en la fase líquida durante la extracción por microondas de fenoles en té negro,

mediante una regresión no lineal, destacando la difusividad de los fenoles a diferentes composiciones, obteniendo resultados diferentes, debido a las características de calentamiento del microondas.

Todos los reportes anteriores asumen un mecanismo dominante por el proceso de transferencia de masa. Sin embargo, García-Pérez *et al.* (2010) evaluaron la difusividad y el coeficiente de transferencia de masa externo sobre el proceso de extracción de antioxidantes en tallos de uva, mediante el ajuste no lineal de cinéticas experimentales en ambas fases. En otro trabajo, Espinoza-Pérez *et al.* (2007) demostraron que se puede obtener una solución analítica de las ecuaciones de transferencia de masa para una geometría simple. Su modelo derivó de un modelo mecánico expresado en dos ecuaciones algebraicas simultáneas, que pueden ser usadas para la evaluación de la difusividad en la fase sólida y del coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida.

Por último, Castillo-Santos *et al.* (2017) realizaron el análisis de las ecuaciones de transferencia de masa durante la extracción sólido-líquido y su aplicación en la modelación de cinéticas de extracción de vainillina, en el que su solución analítica dio como resultado mapas continuos y analíticos entre las fracciones másicas del soluto en el extracto con respecto al tiempo, los cuales fueron usados para la estimación de la difusividad del soluto y el proceso de modelación.

### **1.8.2. Equilibrio**

Cuando ya no hay transferencia de masa entre una fase y otra, es decir, entre el refinado y el extracto, en todas las operaciones sólido-líquido, se dice que el sistema está en equilibrio (Figura 1.4).

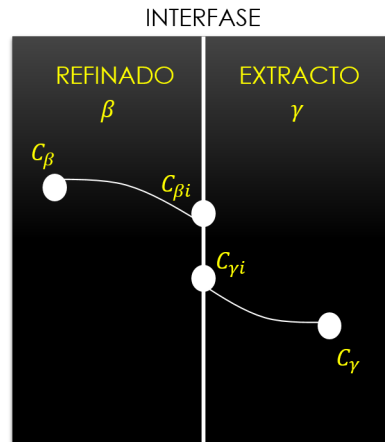


Figura 1.4. Transferencia de masa entre dos fases.

Al inicio, el soluto sólo se encuentra en la fase refinada, conforme se pone en contacto con la fase líquida, el soluto va migrando de la fase sólida a la fase líquida a una velocidad proporcional a la diferencia de concentraciones  $N_{\beta} = k_{c\beta} (C_{\beta} - C_{\beta i})$ . A medida que pasa el tiempo, el soluto que se encuentra en la fase líquida comienza a regresar a la fase sólida con una velocidad proporcional a la diferencia de sus concentraciones  $N_{\gamma} = k_{c\gamma} (C_{\gamma} - C_{\gamma i})$ . En algún momento sus velocidades se igualan ( $N_{\beta} = N_{\gamma}$ ) y no existe una transferencia de masa notable. Esto significa, que el equilibrio no se alcanza cuando las concentraciones entre sus fases son las mismas, sino cuando sus velocidades son las mismas.

Sin embargo, se sabe que la transferencia completa de sólidos extraíbles hacia el disolvente, implica una solubilidad infinita, la cual en muchos casos no se cumple necesariamente, ya que cuando se realiza un proceso de extracción sólido-líquido, es posible que no se esté obteniendo todo el material extraíble en una sola extracción, debido a la saturación que sufre el disolvente.

A su vez, dentro del sistema sólido-líquido, el refinado está constituido por inertes o sólidos no extraíbles, así como por sólidos extraíbles que no pudieron pasar a la fase líquida por saturación y además por la solución retenida. En este sentido, se puede declarar una relación de distribución termodinámica como lo establecen Castillo-Santos *et al.* (2016), la cual se muestra en la Ecuación (1.5), ya que la concentración del extracto está en función de los sólidos extraíbles presentes en la fase

sólida y no precisamente en el refinado.

$$x_{E_{\gamma i}} = f(x_{O_{\beta i}}) \quad (1.5)$$

Así entonces, la relación de equilibrio termodinámica se puede expresar como en la Ecuación (1.6)

$$x_{E_{\gamma i}} = K_{eq} x_{O_{\beta i}} \quad (1.6)$$

Además, es importante destacar que, si  $K_{eq} \rightarrow \infty$ , indica que  $x_{O_2} = 0$  y luego entonces  $x_{O_1} = 1$ . Debido a que es evidente la equidad de concentraciones entre el extracto y la solución retenida, ya que forman una fase líquida homogénea y a que el refinado contiene a la solución retenida y a la fase sólida, Castillo-Santos *et al.* (2016) determinan a la solución retenida como una propiedad de equilibrio importante de calcular, estableciendo que:

$$M = \frac{L}{F x_{F_1}} \quad (1.7)$$

donde  $M$  es la cantidad de solución retenida en (kg de solución retenida·kg<sup>-1</sup> de inerte),  $L$  es la cantidad de solución retenida (kg),  $F$  es la alimentación (kg) y  $x_{F_1}$  es la fracción másica de inertes en la alimentación.

Por último, la distribución entre la fase sólida y líquida se puede representar por la Ley de Nernst's (Ecuación 1.7), en la que  $K_{eq}^*$  es considerada como un coeficiente de distribución efectiva.

$$x_{E_{\gamma i}} = K_{eq}^* x_{R_{\beta i}} \quad (1.8)$$

## II.SÍNTESIS DE ANTECEDENTES

El estudio de las propiedades termodinámicas de un sistema ayuda a comprender el comportamiento real de un proceso en particular tal y como lo reportan Castillo-Santos *et al.* (2016), al determinar las propiedades termodinámicas de equilibrio y transporte de masa durante la extracción de vainillina a partir de vainas de vainilla. Por otra parte, cualquier proceso de extracción sólido-líquido o lixiviación, involucra fenómenos termodinámicos de equilibrio y transporte de masa importantes de conocer, como las constantes de equilibrio, la cantidad de solución retenida y la difusividad. En general, existen infinidad de procesos de lixiviación utilizados en la Ingeniería Química que han sido estudiados para mejorar y ganar ventajas sobre los procesos, lo que ha llevado a la investigación y análisis de nuevas tecnologías emergentes aplicadas particularmente como nuevas técnicas para la extracción de diversos biocomponentes. Un ejemplo de tecnología emergente es el ultrasonido de potencia que ha sido aplicado para desarrollar nuevos procesos e incrementar la eficiencia de éstos, así como lo estudiaron Corona-Jiménez *et al.* (2016) en la extracción de compuestos fenólicos en semilla de chía, donde la eficiencia de extracción asistida con ultrasonido aumentó con el tiempo y potencia de salida aplicada. De igual forma, García Pérez *et al.* (2007), utilizaron el ultrasonido de potencia como tecnología emergente para evaluar su influencia en el fenómeno de transferencia de masa durante el secado de zanahoria, caqui y cáscara de limón. Cuando nos referimos a biocomponentes, nos aludimos a diversos compuestos provenientes de productos orgánicos que ya se ha investigado su importancia debido a los beneficios que presentan a la salud humana. Por otra parte, dichos biocomponentes también se han encontrado en numerosas matrices de subproductos vegetales como en cáscara de granada, naranja, lima y toronja, así como lo reportan Khan *et al.* (2010); Londoño *et al.* (2010); Pan *et al.* (2011) y Pan *et al.* (2011).

Por ende, la importancia e interés de evaluar el efecto de la extracción de compuestos fenólicos en cáscara de tamarindo por medio del ultrasonido de potencia y la intervención de sus propiedades termodinámicas para crear un mejor entendimiento del sistema real en específico, intensificándose así el control del proceso a estudiar.

# III.OBJETIVOS

## 3.1. Objetivo General

Evaluar el efecto del ultrasonido de potencia en las propiedades de equilibrio y transporte de masa del sistema sólido-líquido en la extracción de compuestos fenólicos de cáscara de tamarindo.

## 3.2. Objetivos específicos

- Evaluar el efecto del ultrasonido de potencia en el proceso de extracción de compuestos fenólicos en cáscara de tamarindo a diferentes condiciones de proceso.
- Determinar las propiedades de transferencia de masa y equilibrio durante el proceso de extracción.
- Desarrollar un modelo de diseño-simulación que describa el comportamiento del proceso evaluado.

## IV.MATERIALES Y MÉTODOS

La metodología del presente trabajo se llevó a cabo mediante el seguimiento del plan de trabajo mostrado en la Figura 3.1. En la etapa preliminar se desarrolló todo lo relacionado con la puesta en marcha de metodologías y equipos usados, para la cuantificación de compuestos fenólicos y su capacidad antioxidante (Gao *et al.* , 2009), así como la preparación de la materia prima utilizada. Después se realizaron las respectivas cinéticas de extracción, determinando el tiempo de equilibrio alcanzado, para las dos técnicas de extracción estudiadas, las cuales fueron mediante un proceso convencional y extracción asistida con ultrasonido. También se caracterizaron los procesos de extracción, mediante una extracción exhaustiva, lo que llevó al conocimiento del total de inertes presentes en la muestra (cáscara de tamarindo). Por otra parte, mediante el uso de un modelo se calcularon las respectivas propiedades de equilibrio y transporte de masa, constantes de equilibrio, cantidad de solución retenida y difusividades para los dos procesos de extracción aplicados. Además, se realizó la validación de la capacidad del modelo para predecir la extracción sólido-líquido de los sistemas estudiados (Castillo-Santos *et al.* , 2016,1). Finalmente, se midió la calidad de los compuestos fenólicos extraídos mediante su capacidad y actividad antioxidante a través de dos diferentes métodos (Butkhup *et al.* , 2013; Fu *et al.* , 2011; Thaipong *et al.* , 2006; Villa-Rodríguez *et al.* , 2011).

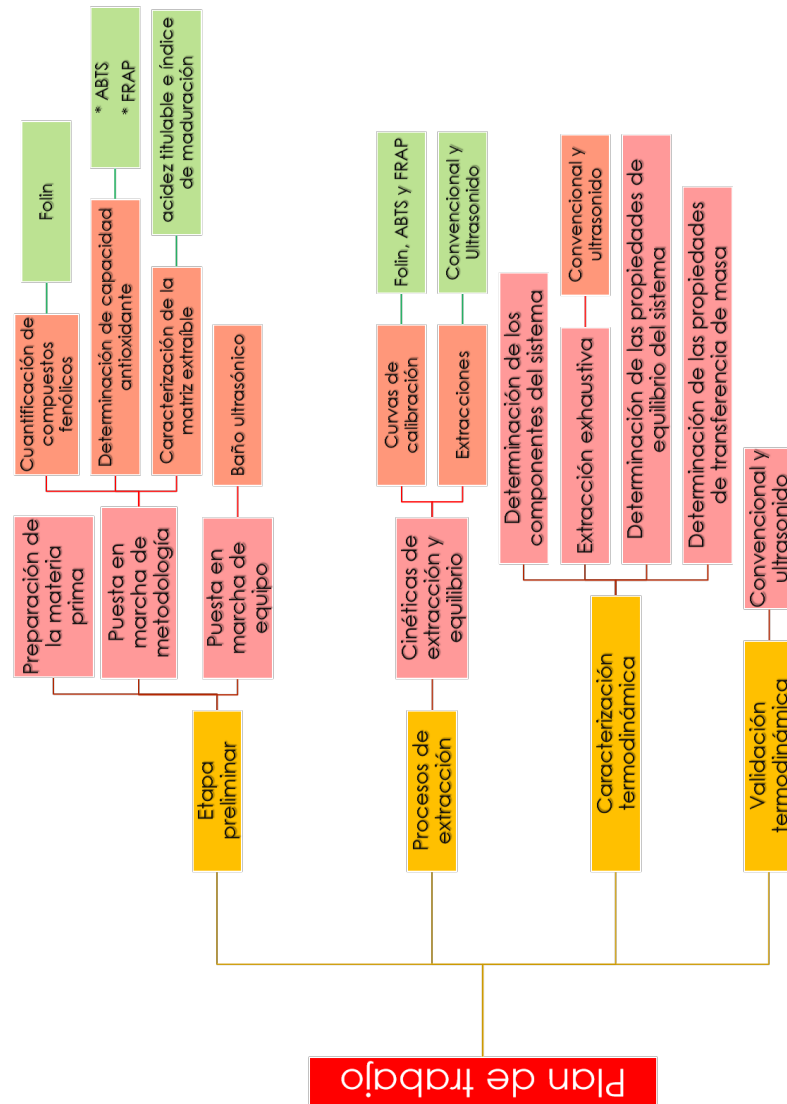


Figura 4.1. Plan de trabajo.

## 4.1. Materia prima

Se utilizó un sólo lote de cáscara de tamarindo (*Tamarindus indica* L.) que fue adquirido en la Central de Abastos de la ciudad de México.

### 4.1.1. Preparación de la materia prima

Para la preparación de la muestra, se realizó un lavado de la cáscara de tamarindo, después se sometió a un proceso de secado a 37°C (evitando la degradación y pérdida de los compuestos de interés) para eliminar el agua contenida en la muestra hasta peso constante, con la ayuda de un horno de flujo convectivo (RF 53-UL, Redline, Alemania). Una vez deshidratada la muestra, se redujo el tamaño de partícula por medio de un molino de cuchillas y un tamiz de 500 micras. Por último, la materia prima ya preparada se almacenó en oscuridad y a temperatura ambiente ( $20\pm 2^\circ\text{C}$ ) hasta su respectivo análisis. Una pequeña fracción del lote total de la cáscara de tamarindo fue la que se usó para los análisis de la caracterización.

### 4.1.2. Caracterización de la materia prima

La materia prima fue caracterizada debido a que puede recibir cambios físicos, químicos y fisiológicos durante todo el proceso hasta su utilización, los cuales pueden tener efecto en los resultados. Los análisis realizados sobre la materia prima fueron el porcentaje de acidez o acidez titulable (AT), sólidos solubles totales (SST) e índice de maduración (IM).

- Acidez titulable (AT): Se realizó mediante el procedimiento descrito por el método oficial de análisis 942.15 de la AOAC (AOAC, 2005). Se utilizó 1 g de muestra diluida en 10 mL de agua destilada, al que se le añadieron 4 gotas de fenolftaleína. La mezcla se tituló con NaOH (0.1N) hasta el vire de la fenolftaleína. El porcentaje de acidez se obtuvo mediante la Ecuación (4.1).

$$\%Acidez = \frac{(V_{NaOH}) (N_{NaOH}) (meq.ac.tartárico)}{V} * 10 \quad (4.1)$$

Donde:

$V_{NaOH}$ = Volumen de NaOH 0.1N usado para la titulación

$N_{NaOH}$ = Normalidad del NaOH

meq.ac.tartárico= miliequivalentes del ácido tartárico

V= volumen de la muestra

- Índice de maduración: El índice de maduración de la cáscara de tamarindo se determinó a partir de la Ecuación (4.2).

$$IM = \frac{SST}{Acidez} \quad (4.2)$$

donde SST son los sólidos solubles totales determinados con la ayuda de un refractómetro digital de mano (ATAGO *Pocket* PAL-Japón) y la acidez es el porcentaje ya calculado con la Ecuación (4.1).

## 4.2. Procesos de extracción

La extracción de compuestos fenólicos se realizó mediante dos metodologías distintas, una convencional por agitación y otra asistida con ultrasonido de potencia por baño ultrasónico, hasta alcanzar el tiempo de equilibrio de extracción. Cada una de las metodologías se describen en los puntos siguientes.

### 4.2.1. Método de extracción convencional por agitación (ECA)

Una vez preparada la muestra, ésta fue sometida al proceso de extracción convencional por agitación y en oscuridad, siendo el extracto obtenido mediante centrifugación a 1350xg (Centrífuga UNIVERSAL 320 R, Hettich Lab, Alemania). Los extractos fueron obtenidos estableciendo diferentes condiciones de extracción, las cuales se muestran en la Tabla 4.1. Cada experimento se realizó por triplicado y su almacenamiento se realizó a 4°C y en oscuridad

Tabla 4.1. Condiciones de la extracción convencional de compuestos fenólicos en cáscara de tamarindo.

Disolvente de extracción	Relación Muestra/Disolvente	Tiempos de agitación
Etanol-Agua (20 % p/p)	0.1 g/mL	5, 10, 90, 180, 300 minutos
	0.2 g/mL	
	0.3 g/mL	
Etanol-Agua (50 % p/p)	0.1 g/mL	5, 10, 90, 180, 300 minutos
	0.2 g/mL	
	0.3 g/mL	
Etanol-Agua (80 % p/p)	0.1 g/mL	5, 10, 90, 180, 300 minutos
	0.2 g/mL	
	0.3 g/mL	

#### 4.2.2. Método de extracción asistido con ultrasonido (EAU)

Para realizar la extracción con esta metodología, se utilizó un equipo de baño ultrasónico (Elmasonic P70 H multi-frecuencia, Alemania) como el que se muestra en la Figura 4.2. A causa del fenómeno de cavitación, el incremento de temperatura no es fácil de controlar para obtener una temperatura constante ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) durante todo el proceso de extracción, por lo que se utilizó un sistema de enfriamiento o baño recirculador (PolyScience AD07R-20-AA-1B, USA), donde circulaba agua manteniendo así la temperatura constante requerida.

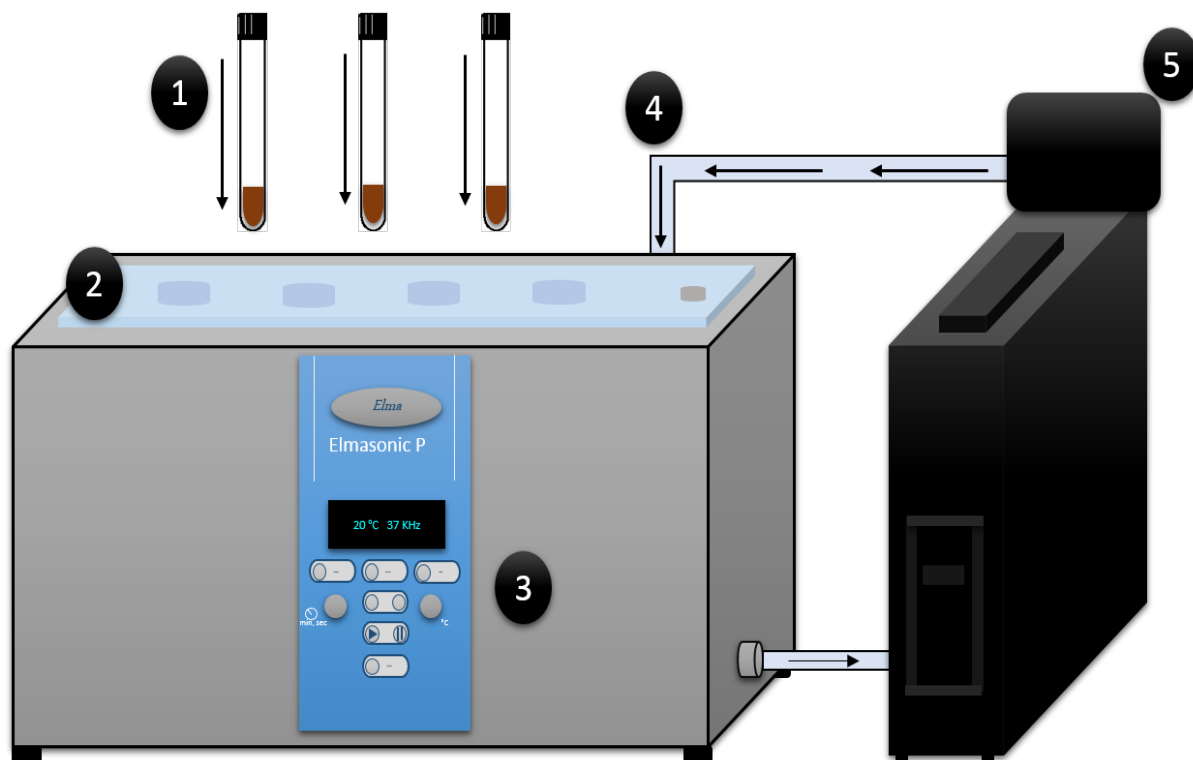


Figura 4.2. Equipo - Baño ultrasónico. 1. Muestra 2. Transductores. 3. Procesador de ultrasonido. 4. Sistema recirculador de agua 5. Sistema de enfriamiento

Cada una de las extracciones se realizaron de acuerdo a la metodología descrita por Kulkarni (2014) y Rao (2015), ya que el equipo esta conformado por cuatro transductores, así que se establecieron las mejores condiciones con respecto a la colocación de los tubos para extraer la mayor cantidad de compuestos fenólicos disponibles (Figura 4.3). Se determinó que la mejor posición para colocar los tubos fuera en medio de los transductores y la profundidad de colocación se asentó a 25.4 mm de distancia entre los transductores y el reactor contenedor de la muestra, todo esto en base a los mejores resultados obtenidos por las referencias antes mencionadas.

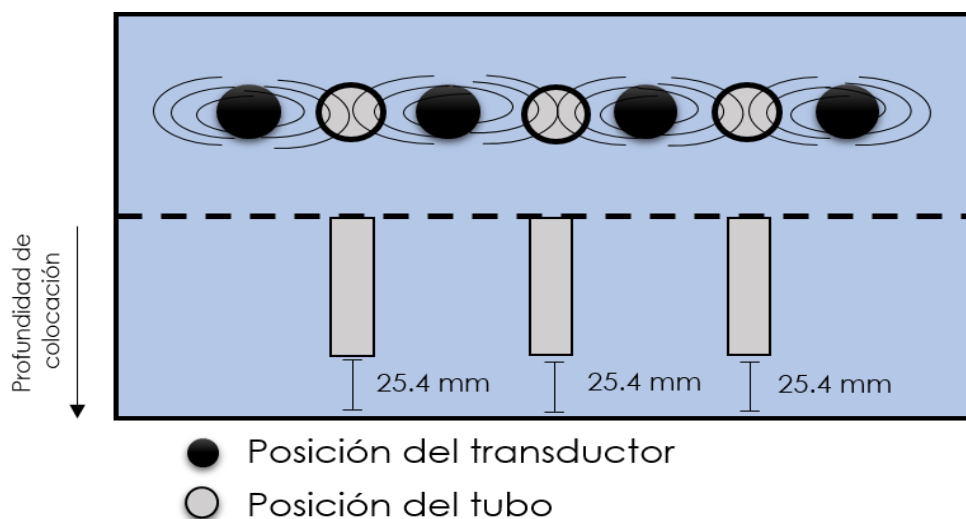


Figura 4.3. Representación esquemática de la colocación entre los transductores y el reactor contenedor de la muestra.

En cada extracción, el ultrasonido fue aplicado de forma continua, es decir 100 % de ciclo para la emisión del pulso, a una frecuencia de 37 KHz. Los tiempos de extracción aplicados fueron 5, 10, 30, 45 y 60 minutos, utilizando sólo el disolvente etanol-agua (50 % p/p). Una vez obtenidos los extractos, se sometieron a un proceso de centrifugación (1350 xg) durante 15 minutos, para su posterior almacenamiento en oscuridad a 4 °C hasta su respectivo análisis. Todas las extracciones se realizaron por triplicado.

#### 4.2.3. Cuantificación de compuestos fenólicos totales (CFT)

La cuantificación de los CFT se realizó por el método colorimétrico Folin-Ciocalteu descrito por Gao *et al.* (2009). En un tubo de ensaye se mezclaron 100  $\mu\text{L}$  de extracto con 200  $\mu\text{L}$  de reactivo Folin y 2 mL de agua desionizada. Esta mezcla se incubó durante 3 minutos a temperatura ambiente, después se le agregaron 1 mL de Carbonato de sodio al 20 % y se volvió a incubar durante una hora en oscuridad y a temperatura ambiente, para finalmente leer su absorbancia con espectrofotómetro (6405 UV/Vis, Jenway, Inglaterra) a un pico de absorbancia de 765 nm. Por último, la cuantificación de CFT se midió con respecto a una curva de calibración de ácido

gálico (AG) y los resultados fueron expresados en mg EAG/100 g de muestra seca (m.s). Todos los análisis se realizaron por triplicado.

#### 4.2.4. Determinación de la actividad antioxidante (AA)

En este proyecto, la AA se determinó a partir de los métodos ABTS y FRAP.

##### 4.2.4.1. Método ABTS

La AA se determinó por el método descrito por Butkhup *et al.* (2013), Fu *et al.* (2011) y Villa-Rodríguez *et al.* (2011). Como primer paso, se preparó ABTS (7 mM) diluyéndolo en agua desionizada para posteriormente formar el radical ABTS mezclándolo con persulfato de potasio (2.45 mM), una vez preparado el radical, este se incubó durante 18 horas a temperatura ambiente y en oscuridad para dejarlo reaccionar químicamente. Para su uso, el radical ABTS se diluyó en etanol hasta obtener una absorbancia entre 0.7 y 0.8 en un pico de 734 nm. Finalmente se leyeron las muestras a 734 nm, añadiendo 100  $\mu$ L de extracto y 900  $\mu$ L del radical ABTS. Todos los análisis se realizaron por triplicado y los resultados fueron expresados bajo una curva de calibración en mg de Trólox/100 g m. s.

##### 4.2.4.2. Método FRAP

Para determinar la AA a partir del método FRAP, se siguió la metodología descrita por Thaipong *et al.* (2006). Inicialmente se preparó el radical FRAP que consistió en elaborar tres reactivos, en primer lugar el acetato de sodio anhidro (0.3 M) con un pH entre 3.6 y 3.7; se pesó 0.310 g de acetato de sodio en 80 mL de agua, a esta mezcla se le ajustó el pH requerido con ácido acético y se enrazó a 100 mL. El segundo reactivo elaborado fue TPTZ, en el que se preparó una solución de HCl (40 mM), tomando 332.9  $\mu$ L de HCl al 37% aforado con agua destilada en un matraz de 100 mL; finalmente esta solución de HCl se usó para mezclarla con 0.312 g de TPTZ en un matraz de 100 mL. Por último, se preparó cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), para ello, se pesó 0.5433 g de  $\text{FeCl}_3$  y se aforó con agua destilada en un matraz de 100 mL. Los tres reactivos preparados, se mezclaron en la misma proporción y en el orden en que fueron mencionados para obtener el reactivo FRAP. Una vez teniendo este radical, en un tubo de ensaye se añadieron 30  $\mu$ L de agua destilada, 30  $\mu$ L de extracto

y 900  $\mu\text{L}$  del reactivo FRAP. El tubo con la mezcla se sometió a un baño con agua a 37 °C durante 30 min. Finalmente, las muestras se leyeron a un pico de absorbancia de 595 nm. Todos los análisis se realizaron por triplicado y los resultados fueron expresados en mg de Trólox/100 g m. s.

### 4.3. Caracterización termodinámica del sistema de extracción

#### 4.3.1. Determinación de los componentes del sistema

Antes de mencionar la metodología realizada, en la Figura 4.4, se muestra un diagrama sobre la descripción general del sistema de extracción que se estudió.

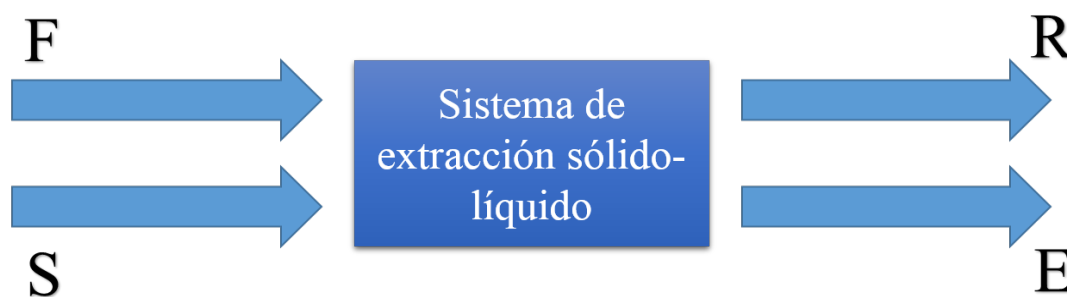


Figura 4.4. Representación general del sistema de extracción sólido-líquido. (F) alimentación, (S) Solvente (R) Refinado y (E) Extracto

De acuerdo a lo estudiado por Castillo-Santos *et al.* (2016), los componentes de un sistema de extracción sólido-líquido determinados en la alimentación (F) son aquellos que intervienen en el proceso, los cuales son:

1. Inertes.
2. Material extraíble (incluye todos los compuestos extraídos, no sólo compuestos fenólicos).
3. Agua.

#### 4. Etanol.

Una vez definidos los componentes del sistema, era necesario conocer la cantidad de cada uno de ellos en la materia prima antes de empezar la extracción, por lo que se realizó una extracción exhaustiva para conocer el total de material extraíble y; por lo tanto, de inertes que había en el polvo de cáscara de tamarindo. En cuanto a la cantidad de agua en la muestra, se sabe que durante su tratamiento se llevó a cabo un proceso de secado a peso constante, por lo que la fracción másica de agua en la alimentación, se determinó como  $x_{F_3} = 0$ , al inicio el polvo de cáscara de tamarindo no contiene disolvente, es decir que la fracción másica de etanol en la alimentación es  $x_{F_4} = 0$ .

#### 4.3.2. Extracción exhaustiva para el proceso convencional

Se llevó a cabo una extracción exhaustiva para determinar el total de material extraíble y de inertes presentes en el polvo de cáscara de tamarindo, parecida a la metodología descrita por Castillo-Santos *et al.* (2016). En la técnica de extracción convencional, la extracción exhaustiva se realizó mediante 3 lavados sucesivos con disolvente nuevo. Para la primera extracción, las tres relaciones peso:volumen (10, 20 y 30 g en 100 ml) se pusieron en contacto en un vaso de precipitado (250 ml) en etanol-agua (50 % p/p). Se dejaron 5 horas en agitación a temperatura constante ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ), cabe mencionar que los vasos se cubrieron y taparon bien para evitar la degradación de compuestos y la pérdida por evaporación. Una vez transcurridas las 5 horas, los extractos pasaron por una centrífuga a 1350 xg durante 15 minutos, para poder separar el extracto del refinado. Al refinado que quedó, se le volvió añadir 100 mL de disolvente nuevo y se dejó en agitación durante otras 5 horas, se volvieron a separar las fases y por última vez se volvió hacer la extracción bajo las mismas condiciones descritas anteriormente. Finalmente se pesó el refinado final obtenido y se colocó en una estufa de vacío a  $50^\circ\text{C}$  hasta lograr su peso constante. El experimento se llevó a cabo por triplicado y para las tres relaciones de peso/volumen mencionadas anteriormente. La cantidad de material extraíble total se determinó por diferencia de pesos entre la masa inicial (10 g, 20 g y 30 g) y el peso seco obtenido. Se dedujo que lo que se quedaba en el polvo de cáscara de tamarindo era el material inerte.

La fracción másica promedio de los sólidos inertes en la alimentación ( $\bar{x}_{F_1}$ ) se cal-

culó con la Ecuación (4.3)

$$\bar{x}_{F_1} = \sum_{i=1}^{n=3} \frac{(\text{peso inicial} - \text{peso final})}{\text{peso inicial}} \cdot \frac{1}{3} \quad (4.3)$$

Por lo tanto, la fracción del material extraíble en la alimentación, se calculó por diferencia por medio de la Ecuación (4.4)

$$x_{F_2} = 1 - x_{F_1} \quad (4.4)$$

### 4.3.3. Extracción exhaustiva para el proceso asistido con ultrasonido

Para determinar el total de material extraíble y de inertes mediante el proceso de ultrasonido, también se llevó a cabo una extracción exhaustiva por medio de 3 lavados sucesivos con disolvente nuevo. Durante la primera extracción, se pusieron en contacto en un tubo de ensaye 1 g de muestra en 10 mL de disolvente etanol-agua (50% p/p). Se dejó 30 minutos a temperatura constante ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) bajo el proceso de sonicación. Los tubos se taparon bien para evitar la pérdida por evaporación. Una vez transcurridos los 30 minutos, los extractos pasaron por una centrifuga a  $1350 \times g$  durante 15 minutos, para poder separar el extracto del refinado. Al refinado que quedó, se le volvió a añadir 10 mL de disolvente nuevo y se volvió a aplicar ultrasonido por otros 30 minutos, se volvieron a separar las fases y por última vez se volvió a hacer la extracción bajo las mismas condiciones ya descritas. Al final de todas las extracciones, se pesó el refinado final obtenido y se colocó en una estufa de vacío a  $50^\circ\text{C}$  hasta lograr su peso constante. El experimento se llevó a cabo por triplicado. La cantidad de material extraíble total se determinó por diferencia de pesos entre la masa inicial (1 g) y el peso seco obtenido. Se dedujo que lo que se quedaba en el polvo de cáscara de tamarindo era el material inerte. De igual forma que en la extracción exhaustiva por metodología convencional, se utilizaron las Ecuaciones (4.3) y (4.4), para determinar la fracción másica de inertes y extraíbles en la alimentación por medio de la extracción asistida con ultrasonido.

#### 4.3.4. Determinación de las propiedades de equilibrio del sistema mediante modelación

Además, para poder establecer los balances de masa, se recopilaron la mayor cantidad de datos experimentales obtenidos, los cuales se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Valores conocidos por la experimentación

Variable	Descripción
$F$	g de polvo de tamarindo fresco.
$S$	g de disolvente (etanol-agua 50 % p/p).
$E$	g de extracto.
$D$	g de residuo seco (contiene solución retenida, obtenido del refinado).
$R_s$	g de refinado (sin solución retenida, después del secado).
$R$	g de refinado
$x_{F_1}$	fracción másica de inertes en $F$
$x_{F_2}$	fracción másica de extraíbles en $F$
$x_{F_3}$	fracción másica de agua en $F$ (igual a 0)

Para determinar la relación de equilibrio termodinámica del sistema (Ecuación 1.6), se obtuvieron extractos, a partir de extracciones realizadas para los dos procesos de extracción aplicados (convencional y ultrasonido) y por triplicado cada una al tiempo de equilibrio establecido, en tres relaciones peso:volumen, 0.1 g/mL, 0.2 g/mL y 0.3 g/mL. Para el proceso convencional, se aplicó agitación continua durante 5 horas a temperatura ambiente; y para la extracción asistida con ultrasonido, se utilizó un baño ultrasónico, con un tiempo máximo de extracción de 60 minutos a temperatura ambiente. En la técnica convencional, con la relación 0.1 g/mL se pesaron 10 g de polvo de tamarindo con 100 mL de disolvente etanol-agua (50 % p/p), en un vaso de precipitado de 250 mL, cubierto y tapado. Para la relación 0.1 g/mL, en el proceso de sonicación, se pesó 1 g de polvo de tamarindo con 10 mL de disolvente etanol-agua (50 % p/p) en un tubo de ensaye tapado. Después del tiempo de extracción bajo las condiciones ya mencionadas, se separaron las fases de la misma forma que en la extracción exhaustiva pero, esta vez, se pesaron tanto el refinado

como el extracto obtenido. El refinado, se colocó en una charola (previamente puesta a peso constante) y se metió a un horno de secado a 40°C, una vez que llegó a peso constante, se registró el peso. Se realizó el mismo procedimiento para las otras dos relaciones restantes, 20 y 30 g en 100 mL de disolvente (para convencional) y 2 y 3 g en 10 mL (para ultrasonido).

Para determinar las propiedades de equilibrio del sistema estudiado mediante modelación, se siguió el modelo propuesto por Castillo-Santos *et al.* (2016), estableciendo que el residuo seco obtenido del refinado ( $D$ ) contiene la fase sólida ( $O$ ) y los sólidos extraíbles con solución retenida que aún permanecen en el refinado, asumiendo que la solución retenida ( $L$ ) tiene la misma concentración de extracto ( $Lx_{E_2}$ ).

Para calcular el material extraíble total que pasó al extracto (en g), se utilizó la Ecuación (4.5)

$$Ex_{E_2} = Fx_{F_{1,2}} - D \quad (4.5)$$

donde

$$Fx_{F_{1,2}} = F(x_{F_1} + x_{F_2}) \quad (4.6)$$

y como  $E$  es conocido por el peso del extracto, la composición de extraíbles en el extracto ( $x_{E_2}$ ), pudo ser calculada. Luego entonces, se afirmó que

$$D = O + Lx_{E_2} \quad (4.7)$$

y que el refinado ( $R$ ) estaba constituido por la fase sólida ( $O$ ) y la solución retenida ( $L$ ), quedando establecida la Ecuación (4.8)

$$R = O + L \quad (4.8)$$

Además, la fase sólida ( $O$ ), contiene los sólidos no extraíbles ( $Fx_{F_1}$ ) y los sólidos que no pudieron ser transferidos al extracto por la distribución de equilibrio ( $Ox_{O_2}$ ),

por lo que la fase sólida queda descrita por la Ecuación (4.9)

$$O = Fx_{F_1} + Ox_{O_2} \quad (4.9)$$

Así, combinando las Ecuaciones (4.7) y (4.8), la cantidad de solución retenida (en g), se determinó por la Ecuación (4.10)

$$L = \frac{R - D}{1 - x_{E_2}} \quad (4.10)$$

Y  $O$  y  $x_{O_2}$  se pudieron calcular fácilmente a partir de las Ecuaciones (4.7), (4.8) y (4.9).

Por último, sabiendo  $x_{E_2}$  y  $x_{O_2}$  a diferentes concentraciones ya mencionadas anteriormente, fue posible estimar la relación de equilibrio termodinámica.

La solución retenida específica por kg de inerte a diferentes concentraciones, pudo ser calculada por medio de la Ecuación (4.11)

$$M = \frac{L}{Fx_{F_1}} \quad (4.11)$$

Finalmente, se realizó el cálculo de la relación de equilibrio efectiva (Ecuación 1.5) a partir de la fracción másica de compuestos fenólicos en el extracto ( $x_{E_{21}}$ ) y la fracción másica de compuestos fenólicos en el refinado ( $x_{R_{21}}$ ). Debido a que la cuantificación de compuestos fenólicos se realizó en equivalentes a ácido gálico por mililitro ( $\text{EAG} \cdot \text{mL}^{-1}$ ), se establecieron las siguientes consideraciones:

- Una densidad del disolvente de extracción etanol-agua al 50 %  $\rho = 0.970 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , para que a partir de la masa de  $E$ , se pudiera calcular el volumen del extracto ( $VE$ ), asumiendo que la densidad no varía con respecto a los compuestos fenólicos extraídos, debido a que la composición del disolvente es mayor.
- Debido a los datos obtenidos, se asumió que en el balance de masa los equivalentes a ácido gálico se tomaran como unidades de masa
- Para calcular el total de compuestos fenólicos en la alimentación ( $Fx_{F_{21}}$ ), se

realizaron tres extracciones sucesivas con disolvente de extracción nuevo entre cada una a las condiciones ya establecidas.

#### 4.3.5. Determinación de las propiedades de transferencia de masa

A partir de los análisis dimensionales y la solución analítica de la ecuación de transferencia de masa, se estimó la difusividad del soluto y el modelo para los procesos de extracción aplicados, tal y como lo realizan Castillo-Santos *et al.* (2017) aplicado a extractos de vainilla. Luego entonces, la extracción sólido-líquido involucra la difusividad del material extraíble en el refinado con un volumen finito de una solución bien mezclada o mejor conocido como extracto.

La difusividad del material extraíble dentro del refinado en un sistema general de coordenadas esta representada por la Ecuación (4.12)

$$\frac{\partial (\rho_{\beta} x_{\beta})}{\partial t} = D_{\beta} \nabla \cdot \nabla (\rho_{\beta} x_{\beta}) \quad \text{en } v_{\beta} \quad (4.12)$$

La transferencia de masa en la interfase refinado-extracto en un sistema general de coordenadas esta dada por la Ecuación (4.13)

$$-n \cdot D_{\beta} \nabla (\rho_{\beta} x_{\beta i}) = Kc \rho_{\gamma} (x_{\gamma i} - x_{\gamma}) \quad \text{en } A_{\beta\gamma} \quad (4.13)$$

En el que el material extraíble debe estar en equilibrio y puede ser representado por la Ley de Nernst, representada en la Ecuación (4.14)

$$x_{\gamma i} = Keq^* x_{\beta i} \quad (4.14)$$

Por otra parte, la relación de equilibrio también puede ser representada por las isoterms de Langmuir y Freundlich. La elección de una u otra isoterma dependen de los resultados experimentales obtenidos para un producto en específico.

Finalmente, el balance de masa del material extraíble presente en el extracto está descrito por la Ecuación (4.15)

$$\frac{d(v_{\gamma}\rho_{\gamma}x_{\gamma})}{dt} = Kc\rho_{\gamma}A_{\beta\gamma}(x_{\gamma i} - x_{\gamma}) \quad \text{en } v_{\gamma} \quad (4.15)$$

El área de transferencia ( $A_{\beta\gamma}$ ) en términos de volumen refinado ( $v_{\beta}$ ) está dada por la Ecuación (4.16)

$$A_{\beta\gamma} = \frac{nv_{\beta}}{l} \quad (4.16)$$

donde si las formas particulares de la Ecuación (4.16) son una placa plana infinita con transferencia de masa en ambos lados,  $l$  es medio espesor y  $n = 1$ ; un cilindro infinito con radio  $l$  y  $n = 2$  y una esfera con un radio de  $l$  y  $n = 3$ . Además el volumen de la solución ( $v_{\gamma}$ ) y el volumen del medio ( $v_{\beta}$ ) pueden ser representados como una fracción del volumen total del sistema ( $v = v_{\gamma} + v_{\beta}$ ) y luego entonces:

$$v_{\gamma} = \varepsilon v \quad \text{y} \quad v_{\beta} = (1 - \varepsilon) v \quad (4.17)$$

El balance total de todo el sistema (refinado + extracto) entre los estados iniciales y de equilibrio, es representado por la Ecuación (4.18)

$$\frac{m_{\gamma 0}x_{\gamma 0} - m_{\gamma e}x_{\gamma e}}{m_{\beta 0}x_{\beta 0} - m_{\beta e}x_{\beta e}} = -1 \quad (4.18)$$

#### 4.3.6. Validación termodinámica

La validación se realizó con respecto al seguimiento de la metodología establecida por Castillo-Santos *et al.* (2017), en el que se realizaron cinéticas de extracción en una relación de 0.4 g/mL. Las cinéticas de extracción se realizaron para las dos técnicas extracción establecidas (ECA y EAU). Se pesaron 40 g de muestra de cáscara de tamarindo en 100 mL de disolvente (50 % p/p etanol-agua) a temperatura ambiente y se realizó la extracción. Los extractos obtenidos se analizaron por la metodología de Folin-Ciocalteu para cuantificar los compuestos fenólicos y realizar sus respectivas cinéticas. Todos los análisis se realizaron por triplicado.

#### 4.4. Análisis estadístico

En el presente trabajo cada experimento fue realizado por triplicado ( $n = 3$ ) y cada dato fue reportado con su valor promedio  $\pm$  desviación estándar (D.E). El análisis de la varianza multifactorial con intervalos LSD (Least Significant Difference) fue realizado con el fin de evaluar estadísticamente las variables. El análisis estadístico se realizó utilizando como herramienta estadística el software Statgraphics Centurion XVI (Statistical Graphics Corp., Herdon, USA). Para la evaluar la relación entre la CFT y la CA, se determinó el coeficiente de correlación de Pearson al 95 % de confianza, utilizando el software de Excel.

# V.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 5.1. Caracterización de la materia prima

Los resultados de los análisis para la caracterización de la materia prima se muestran en la Tabla 5.1, los cuales se compararon con datos reportados en la literatura de la pulpa de tamarindo, ya que aún no existen reportes sobre la caracterización de la cáscara de tamarindo.

Tabla 5.1. Caracterización de la cáscara de tamarindo

Análisis	Valor	Referencia
pH	$3.9 \pm 0.05$	4.5 *
SST (°Brix)	$0.76 \pm 0.0057$	54-69.9 *
Acidez titulable (AT)	$0.095 \pm 0.009$ (ácido tartárico)	0.8 **
Índice de maduración (IM)	$8.065 \pm 0.607$	19.3 **

\*Siddig *et al.* (2000), \*\*Villalba *et al.* (2006)

Según lo reportado por Navarro *et al.* (2006) y Repo de Carrasco & Encina Zelada (2008), el índice de maduración está relacionado con la cantidad de antioxidantes y de igual forma con la actividad antioxidante presente en las frutas. Por lo que un fruto alcanza su alto contenido y actividad antioxidante cuando ha alcanzado su maduración. En este caso, los resultados obtenidos sobre la cáscara de tamarindo se relacionan con los reportados por la literatura de su pulpa, observándose que a medida que transcurre el tiempo de maduración el porcentaje de acidez disminuye y por lo tanto aumenta su pH, favoreciendo de igual forma al crecimiento del contenido total y capacidad antioxidante de los compuestos fenólicos.

## 5.2. Condiciones de operación

De acuerdo a lo descrito por Khan *et al.* (2010) y Antolovich *et al.* (2000), la extracción de compuestos fenólicos depende de diversos factores, destacando principalmente la proporción etanol-agua, el tamaño de partícula de la matriz a estudiar,

el tiempo de extracción y la temperatura. De igual manera, la solubilidad de los compuestos fenólicos se rige por la naturaleza química de la matriz frutal, así como también de la polaridad de los disolventes utilizados (Dai & Mumper, 2010). Por consiguiente, se establecieron tres proporciones del disolvente etanol-agua ya mencionadas en el apartado de materiales y métodos, por lo que se compararon los tres disolventes usados en la extracción convencional de CFT (Figura 5.1), para analizar su eficiencia de extracción.

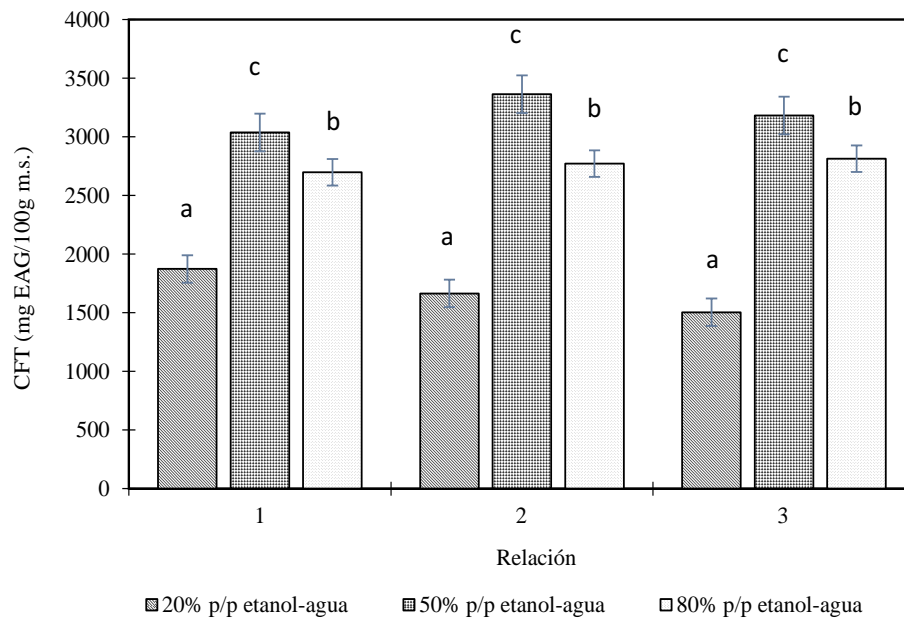


Figura 5.1. Comparación de la eficiencia de disolventes en la extracción de CFT a diferentes concentraciones por extracción convencional. Relación peso/volumen (1) 0.1, (2) 0.2 y (3) 0.3 g/mL de disolvente. Las barras verticales representan la desviación estándar para cada punto. Las letras a, b y c muestran diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) en cada extracto para una misma relación.

En la Figura 5.1, las concentraciones de todos los extractos analizados pertenecen a un mismo tiempo de extracción (24 h). Para una misma relación peso/volumen utilizada, el contenido de CFT presente en la cáscara de tamarindo en cada disolven-

te siguió el orden 50 % p/p etanol-agua >80 % p/p etanol-agua >20 % p/p etanol-agua. Los valores de CFT variaron desde 1504.46 mg EAG/100g m.s. ( para el disolvente 20 % p/p etanol-agua y la relación 0.3 g/mL) hasta 3364.36 mg EAG/100 g m.s. ( para el disolvente 50 % p/p etanol-agua y la relación 0.2 g/mL). Todos estos datos demostraron que la mezcla de etanol-agua a diferentes concentraciones tuvieron diferencia significativa ( $p < 0.05$ ) con respecto al contenido de CFT presentes en la cáscara de tamarindo.

Por ello, cabe mencionar que Zhao *et al.* (2006) realizaron investigaciones sobre la AA y la cantidad de CFT presentes en extractos de cebada de diferentes mezclas de disolventes, en el que mencionan que es difícil comparar diferentes datos dentro de la literatura, ya que existen diferentes métodos de evaluación de CFT y su comportamiento varía dependiendo de los disolventes usados por los investigadores. Recientemente no se han encontrado gran cantidad de reportes sobre extractos de cáscara de tamarindo obtenidos con diferentes disolventes; sin embargo, Razali *et al.* (2012) compararon la eficiencia de extractos de diferentes disolventes en hoja, cáscara, semilla y venas de tamarindo, donde utilizaron tres disolventes orgánicos (metanol, acetato etílico y hexano) y obtuvieron un mayor rendimiento con el metanol en el extracto de cáscara de tamarindo.

A todo esto, se puede concluir que no está claro con que disolvente resultaría más efectiva la extracción de compuestos fenólicos de cualquier matriz frutal o vegetal. Además de que muy poco se sabe sobre el contenido de CFT y la AA de la cáscara de tamarindo, de lo que si se tiene idea es que el uso de sistemas con disolventes orgánicos y sus diferentes polaridades e inclusive las mezclas entre ellos favorece la extracción debido a la sinergia que se genera entre disolventes beneficiando así al contenido de compuestos fenólicos (Turkmen *et al.* , 2006).

Una vez analizados estos resultados, se prosiguió a utilizar un sólo disolvente etanol-agua (50 % p/p) en los extractos de compuestos fenólicos de cáscara de tamarindo.

## 5.3. Caracterización termodinámica del sistema de extracción

### 5.3.1. Extracción exhaustiva

Como se mencionó anteriormente, la extracción exhaustiva se realizó para determinar el contenido total de extraíbles e inertes presentes en la matriz estudiada (cáscara de tamarindo) por consiguiente, en la Tabla 5.2 se enlista la caracterización experimental de la cáscara de tamarindo usada para la extracción de compuestos fenólicos con etanol-agua (50 % p/p) a 20 °C.

Tabla 5.2. Fracciones iniciales de material extraíble e inerte de la muestra de polvo de cáscara de tamarindo.

Proceso	Componente	Fracción másica en la alimentación
Convencional	Sólidos inertes	$0.825 \pm 0.011^a (x_{F_1})$
	Sólidos extraíbles <sup>b</sup>	$0.175 (x_{F_2})$
Ultrasonido	Sólidos inertes	$0.754 \pm 0.013^a (x_{F_1})$
	Sólidos extraíbles <sup>b</sup>	$0.246 (x_{F_2})$

<sup>a</sup>Desviación estándar

<sup>b</sup>Calculada por diferencia  $x_{F_2} = 1 - x_{F_1}$

Como se puede analizar, en la Tabla 5.2 la extracción exhaustiva por técnica convencional resultó tener el 82.5 % de material inerte, prediciendo que el resto eran sólidos extraíbles, aunque no precisamente todos fueran compuestos fenólicos. Por otra parte, en la extracción asistida con ultrasonido se obtuvo menor cantidad de material inerte comparado con la técnica convencional, obteniendo un porcentaje de material inerte promedio de 75.4 % y concluyendo también que el resto fuera material extraíble asumiendo además, que la extracción asistida por ultrasonido de potencia favorecería la extracción de compuestos fenólicos presentes en la muestra.

### 5.3.2. Prueba de equilibrio

Una vez realizada la extracción exhaustiva, fueron calculadas las dos propiedades de equilibrio ya nombradas en el Capítulo 4 a partir de la extracción sólido-líquido hasta alcanzar el equilibrio, donde se usaron tres relaciones peso/volumen como ya fue descrito anteriormente. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 5.2, 5.3 y 5.4.

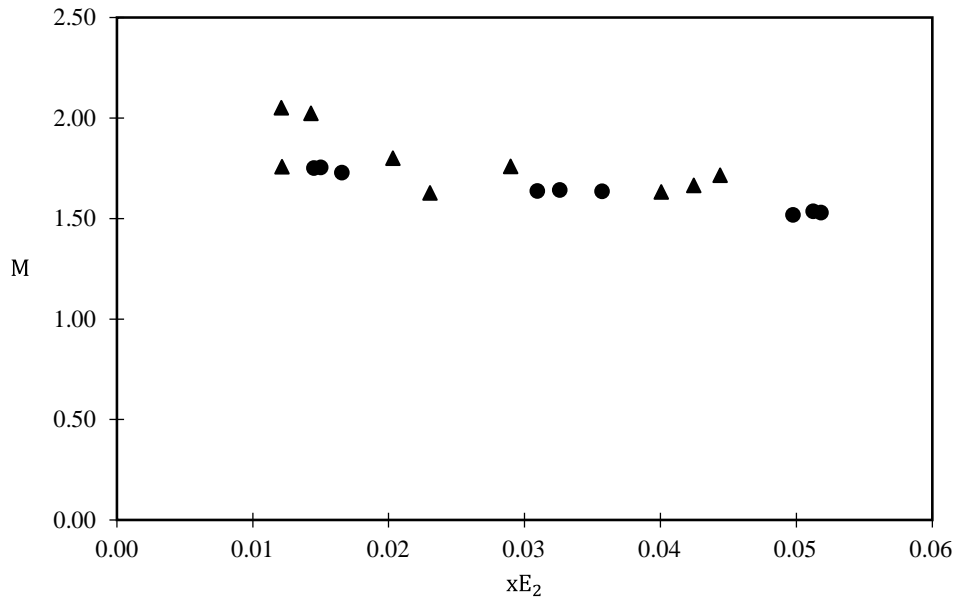


Figura 5.2. Solución retenida específica  $M$  (kg de solución retenida por kg de inerte) obtenida experimentalmente por extractos de cáscara de tamarindo (0.1, 0.2 y 0.3 g/mL) con disolvente etanol-agua (50 % p/p) a 20 °C por las dos técnicas de extracción utilizadas Convencional (●) y Ultrasonido (▲).

Por un lado, se puede asumir a través de la Figura 5.2 que la propiedad de equilibrio de la solución retenida específica es constante para las dos técnicas de extracción utilizadas bajo las condiciones de las concentraciones de extracto estudiadas, en un valor de  $M=1.637$  (kg de solución retenida)/(kg de inerte) $\pm 0.094$  para el proceso convencional y  $M=1.781$  (kg de solución retenida)/(kg de inerte) $\pm 0.157$  para el proceso asistido con ultrasonido, no obstante se sabe que la solución retenida

específica depende principalmente de la naturaleza del alimento que se esté estudiando. En un estudio realizado por Castillo-Santos *et al.* (2017), también estudiaron la cantidad de solución retenida en extractos de vaina de vainilla en soluciones etanol-agua (60 % p/p), asumiendo ésta también como una propiedad de equilibrio constante con un valor de  $M=2.8$  (kg de solución retenida)/(kg de inerte) $\pm 0.215$ .

Por otro lado, la distribución de equilibrio termodinámica de los compuestos extraíbles se muestra en la Figura 5.3.

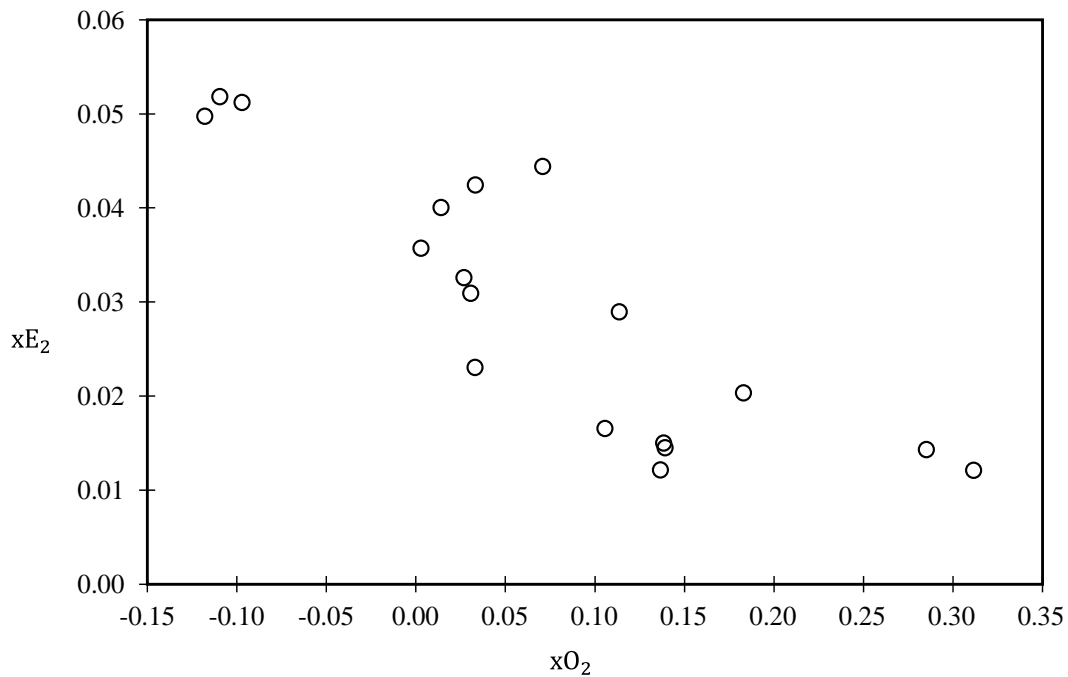


Figura 5.3. Distribución de equilibrio termodinámico del material extraíble presente en extractos de cáscara de tamarindo para las dos técnicas de extracción aplicadas.

Como se puede observar en la Figura 5.3, el comportamiento de los resultados experimentales infieren una dilución infinita para ambas técnicas de extracción, es decir,  $K_{eq} \rightarrow \infty$ , considerando que todos los puntos se encuentran en valores cercanos a cero e inclusive se pueden percibir valores negativos. Asumiendo entonces que, la fracción másica de extraíbles en la fase sólida es igual a 0 y que la fracción

másica de inertes en la fase sólida es igual a 1. Sin embargo, los datos cuyos valores presentan las más bajas distribuciones de equilibrio extraíble pertenecen a los obtenidos mediante la técnica del ultrasonido, esto es debido a que las cantidades de muestra utilizadas por este método fueron pequeñas en comparación con la extracción convencional; y entre más pequeña sea la cantidad de material usado se vuelve más inexacto el valor debido a que se potencian los errores de pesado.

Por último en la Figura 5.4, la línea sólida muestra el ajuste de la ley de distribución de Nernst's (Ecuación 4.14) utilizada para la relación de distribución efectiva aparente sobre los resultados experimentales de la extracción de los compuestos de interés (compuestos fenólicos) en las dos técnicas de extracción aplicadas, resultando una  $K_{eq} = 1.2416$ , misma que se usó posteriormente para el cálculo de la difusividad.

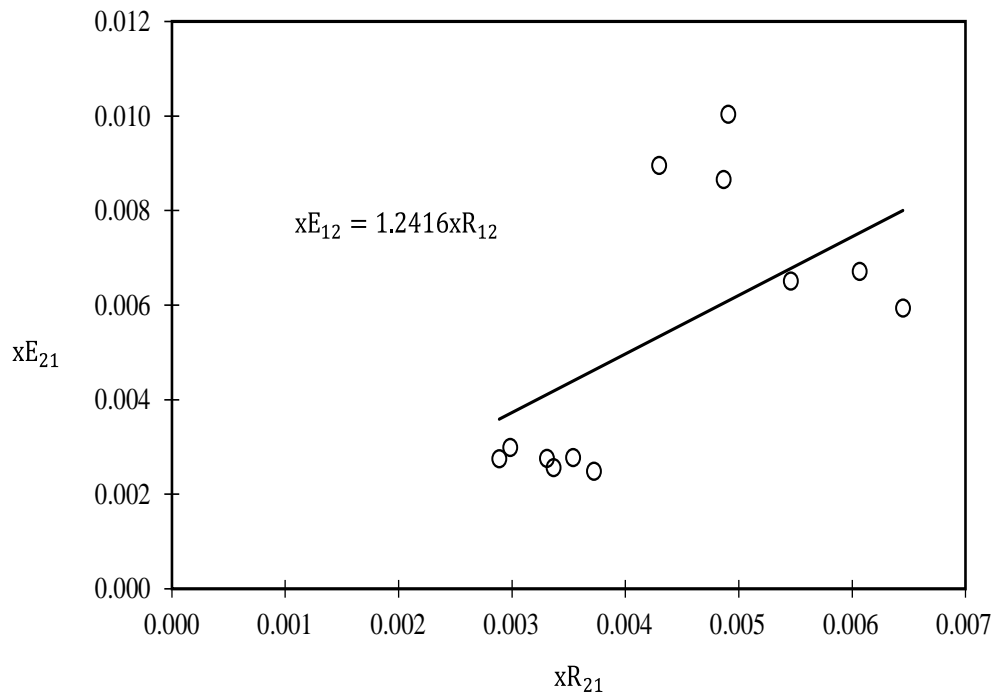


Figura 5.4. Relación de equilibrio efectiva aparente de compuestos fenólicos, obtenida experimentalmente para los dos métodos de extracción aplicados.

Para determinar el tiempo de equilibrio, se realizaron cinéticas experimentales de los extractos obtenidos de cáscara de tamarindo, mismas que se muestran en las Figuras 5.5 y 5.6.

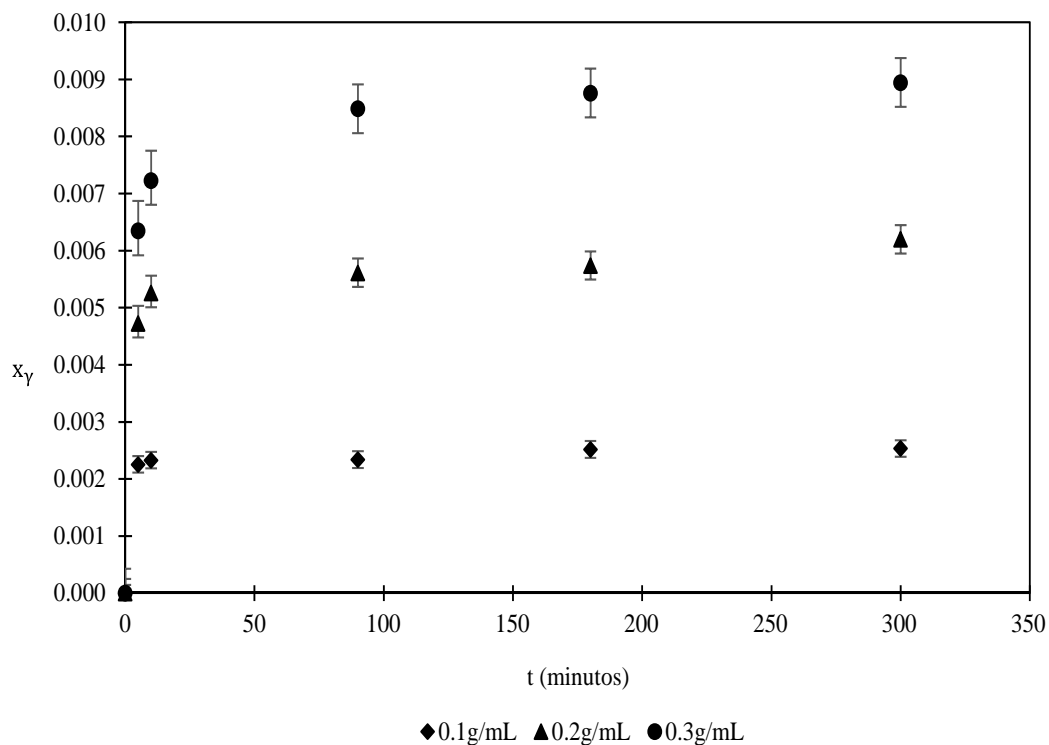


Figura 5.5. Cinéticas de extracción convencional de extractos de cáscara de tamarindo obtenidas mediante agitación con disolvente etanol-agua (50 % p/p) a 20°C y tres diferentes relaciones peso/volumen (0.1, 0.2 y 0.3 g/mL). Media e intervalos LSD ( $p < 0.05$ ).

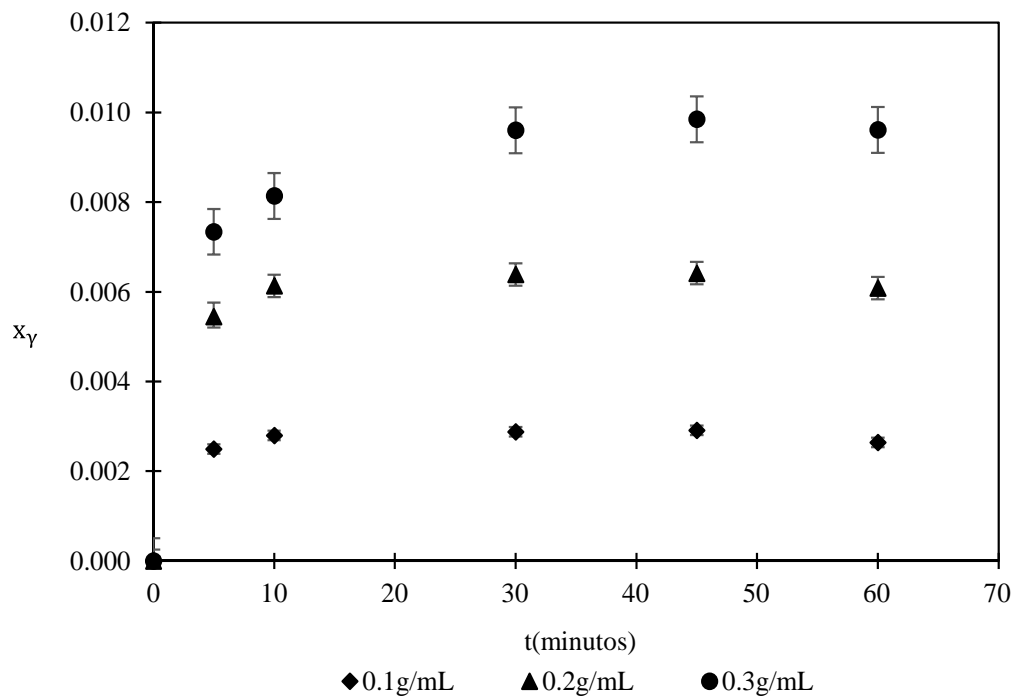


Figura 5.6. Cinéticas de extracción asistida con ultrasonido de extractos de cáscara de tamarindo obtenidas con disolvente etanol-agua (50 % p/p) a 20°C y tres diferentes relaciones peso/volumen (0.1, 0.2 y 0.3 g/mL). Media e intervalos LSD ( $p < 0.05$ ).

Todas las cinéticas de extracción obtenidas, se efectuaron con el disolvente etanol-agua (50 % p/p) a las diferentes relaciones peso/volumen utilizadas para las dos técnicas de extracción aplicadas, extracción con metodología convencional (Figura 5.5) y extracción asistida con ultrasonido (Figura 5.6). Se puede analizar que en ambos sistemas de extracción empleados, conforme se aumentó la relación peso/volumen, también incrementó la fracción de extraíbles en el extracto. Por otra parte, con respecto al tiempo de extracción, se puede observar que desde los tiempos cortos de extracción se alcanzó una cantidad considerable de compuestos fenólicos.

Además, en este apartado, cabe destacar que la extracción de compuestos fenólicos depende de la proporción etanol-agua, el tamaño de partícula, el tiempo de

extracción, la temperatura, la naturaleza química de la matriz frutal, así como también de la polaridad de los disolventes utilizados (Antolovich *et al.* , 2000; Dai & Mumper, 2010; Khan *et al.* , 2010).

La mejora de la solubilización de compuestos fenólicos por la aplicación de ultrasonido es uno de los principales objetivos de varios autores que han evaluado esta tecnología (Roselló-Soto *et al.* , 2015). Por ejemplo, ya se estudió el efecto del ultrasonido en pulpa de manzana, en el que Viot *et al.* (2010) observaron que los parámetros de temperatura y tiempo aumentaron el rendimiento de polifenoles, mientras que la potencia ultrasónica contribuyó muy poco sobre el contenido de polifenoles. De igual manera, en otro estudio, se compararon los efectos de diferentes técnicas de extracción de fenoles en pulpa de manzana, donde se reportó un incremento significativo mayor del 30 % durante la extracción asistida por ultrasonido que en la extracción convencional por agitación (Pingret *et al.* , 2012). Esto debido también a la presencia del fenómeno de cavitación que ocasiona la intervención de la onda sónica en la pared celular de la muestra estudiada, promoviendo a su vez una rápida transferencia de masa de los compuestos de interés.

Sin embargo, Zhang *et al.* (2015) enuncia que los parámetros ultrasónicos tienen efecto definido sobre la degradación de antioxidantes durante la extracción ultrasónica. Esto observado en la Figura 5.6, ya que se presenta una ligera degradación de los compuestos de interés a partir de los 45 minutos durante la extracción asistida con ultrasonido de potencia, atribuyendo esto a lo ya reportado por Sutkar & Gogate (2009), Zhang *et al.* (2015) y Cárcel *et al.* (2007) que como se sabe la alta intensidad de las ondas genera el crecimiento y colapso de burbujas (cavitación), estas burbujas pueden generar implosiones asimétricas cerca de la superficie del sólido, produciendo microjets en la dirección de la superficie y originando radicales libres altamente activos, los cuales conllevan a la degradación de los compuestos. Los radicales libres son formados durante el proceso debido a la disociación de vapor atrapado en las burbujas de cavitación que resulta ya sea de la intensificación de reacciones químicas o de la propagación de ciertas reacciones bajo condiciones ambientales, de tal manera que en algunas ocasiones se ve limitada la transferencia de masa (Gogate, 2008).

## 5.4. Transferencia de masa

### 5.4.1. Solución analítica

Para calcular las propiedades de transferencia de masa a partir de un modelo dinámico, se obtuvo la solución analítica correspondiente. Se consideró un sistema en coordenadas esféricas debido al tratamiento que se le dio a la partícula de la muestra antes de analizarla.

Para tomar en cuenta las diferencias entre las fases inicial y de equilibrio, se introdujeron las variables dimensionales descritas en la Ecuación (5.1)

$$\Psi_{\beta} = \frac{m_{\beta e}x_{\beta} - m_{\beta e}x_{\beta e}}{m_{\beta 0}x_{\beta 0} - m_{\beta e}x_{\beta e}} \quad \text{y} \quad \Psi_{\gamma} = \frac{m_{\gamma e}x_{\gamma} - m_{\gamma e}x_{\gamma e}}{m_{\gamma 0}x_{\gamma 0} - m_{\gamma e}x_{\gamma e}} \quad (5.1)$$

En caso de un soluto con distribución de equilibrio entre las fases (Ley de Nernst's) el número de Biot másico es definido como en la Ecuación (5.2) (Córdova-Quiroz & García-Alvarado, 1996)

$$Bi = \frac{k_{c\gamma}l \rho_{\gamma}K_{eq}}{D_{\beta} \rho_{\beta}} \quad (5.2)$$

Las Ecuaciones (5.1) y (5.2) pueden ser escritas en términos de coordenadas esféricas con radio  $l$  como se muestra en la Ecuación (5.3)

$$\frac{\partial \Psi_{\beta}}{\partial Fo} = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi^2 \frac{\partial \Psi_{\beta}}{\partial \xi} \right) \quad \text{para } 0 \leq \xi \leq 1 \text{ y } Fo > 0 \quad (5.3)$$

donde  $\xi = \frac{r}{l}$

Asimismo, la condición de frontera en la interfase queda descrita por la Ecuación (5.4)

$$-\frac{\partial \Psi_{\beta}}{\partial \xi} = Bi \Psi_{Bi} + \frac{Bi}{\alpha} \Psi_{\gamma} \quad \text{para } \xi = 1 \text{ y } Fo > 0 \quad (5.4)$$

Tomando en cuenta la fracción másica homogénea ( $\Psi_\beta = 1$  y  $\Psi_\gamma = 1$ ) a  $\tau = 0$  y aplicando la transformada de Laplace con respecto a  $\tau$ , la Ecuación (5.3) queda

$$\Psi_\beta(s, \zeta) = C_1 i_0(\sqrt{s}\zeta) + C_2 k_0(\sqrt{s}\zeta) + \frac{1}{s} \quad (5.5)$$

donde  $\Psi_\beta(s, \zeta)$  es la transformada de Laplace de  $\Psi_\beta(\tau, \zeta)$  y  $C_1$  y  $C_2$  son funciones esféricas modificadas de Bessel de primer y segunda clase, de orden 0. Por simetría la Ecuación (5.3) y por el valor finito en  $\zeta = 0$ ;  $C_2 = 0$ , es evidente que

$$-\frac{1}{m} \frac{\partial \Psi_\gamma}{\partial Fo} = -\frac{\partial \Psi_\beta}{\partial \zeta} \quad (5.6)$$

Aplicando la transformada de Laplace en

$$-\frac{1}{m} \frac{\partial \Psi_\gamma}{\partial Fo} = Bi \Psi_{Bi} + \frac{Bi}{\alpha} \Psi_\gamma \quad (5.7)$$

$$\Psi_\gamma(s) = \frac{1}{s} + \frac{3C_1 i_1(\sqrt{s}\zeta)}{\sqrt{s}} \quad (5.8)$$

Si se combinan las Ecuaciones (5.6), (5.8) y (5.5), resulta la Ecuación (5.9)

$$C_1 = \frac{\alpha + 1}{\alpha} \frac{1}{su(s)} \quad (5.9)$$

donde

$$u(s) = -\frac{\sqrt{si_1}(\sqrt{s})}{Bi} - i_0(\sqrt{s}) - \frac{3i_1(\sqrt{s})}{\alpha\sqrt{s}} \quad (5.10)$$

Aplicando el teorema residual de Cauchy

$$\Psi_\beta(Fo, \zeta) = 1 + \lim_{s \rightarrow 0} \frac{s(1+\alpha) i_0(\sqrt{s}\zeta) e^{sFo}}{\alpha su(s)} + \sum_{n=1}^{\infty} \lim_{s \rightarrow s_n} \frac{(s-s_n)(1+\alpha) i_0(\sqrt{s}\zeta) e^{sFo}}{u \alpha s}$$

(5.11)

donde  $s_n$  son las raíces de

$$\frac{-\sqrt{s_n} i_1(\sqrt{s_n})}{Bi} - i_0(\sqrt{s_n}) - \frac{3i_1(\sqrt{s_n})}{\alpha\sqrt{s_n}} = 0 \quad \text{para } n = 1, 2, \dots, \infty \quad (5.12)$$

Considerando que  $\lim_{x \rightarrow 0} i_0(x) \rightarrow 1$  y  $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{i_1(x)}{x} \rightarrow \frac{1}{3}$  y aplicando la regla de l'Hôpital

$$\Psi_\beta(Fo, \tilde{\zeta}) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 + \alpha) i_0(\sqrt{s_n} \tilde{\zeta}) e^{s_n Fo}}{u'(s_n) \alpha s_n} \quad (5.13)$$

Definiendo  $\sqrt{s} = i\lambda$  y considerando que  $\sinh(iz) = i\sin(z)$  y  $\cosh(iz) = \cos(z)$

$$\Psi_\beta(Fo, \tilde{\zeta}) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(\lambda_n \tilde{\zeta}) (1 + \alpha) e^{\lambda_n^2 Fo}}{\lambda_n \tilde{\zeta} u(\lambda_n) \alpha \lambda_n^2} \quad (5.14)$$

donde  $\lambda_n$  son los valores propios generados por las raíces de la Ecuación (5.15)

$$\frac{1}{Bi} \left( \cos(\lambda_n) - \frac{\text{sen}(\lambda_n)}{\lambda_n} \right) + \frac{\text{sen}(\lambda_n)}{\lambda_n} + \frac{3}{\alpha} \left( -\frac{\cos(\lambda_n)}{\lambda_n^2} + \frac{\text{sen}(\lambda_n)}{\lambda_n^3} \right) = 0 \quad (5.15)$$

y

$$u'(\lambda_n) = \frac{1}{Bi} \left( \frac{\text{sen}(\lambda_n)}{\lambda_n} + \frac{\cos(\lambda_n)}{\lambda_n^2} - \frac{\text{sen}(\lambda_n)}{\lambda_n^3} \right) - \frac{1}{\lambda_n^2} \left( \cos(\lambda_n) - \frac{\text{sen}(\lambda_n)}{\lambda_n} \right) \quad (5.16)$$

$$+ \frac{1}{\alpha} \left( -\frac{3\text{sen}(\lambda_n)}{\lambda_n^3} - \frac{9\cos(\lambda_n)}{\lambda_n^4} + \frac{9\text{sen}(\lambda_n)}{\lambda_n^5} \right)$$

Entonces, la solución promedio es obtenida a partir de

$$\Psi_{\beta}(Fo) = \frac{\int_0^1 \xi^{m-1} \Psi_{\beta}(\xi, Fo) d\xi}{\int_0^1 \xi^{m-1} d\xi} \quad (5.17)$$

Luego entonces, en coordenadas esféricas

$$\Psi_{\beta}(Fo) = 6 \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{\text{sen}(\lambda_n)}{\lambda_n^2} - \frac{\text{cos}(\lambda_n)}{\lambda_n} \right) \frac{(1 + \alpha) e^{-\lambda_n^2 Fo}}{\alpha u'(\lambda_n) \lambda_n^3} \quad (5.18)$$

Finalmente, aplicando transformada de Laplace de la Ecuación (5.18)

$$\Psi_{\beta}(s) = \frac{\int_0^1 \left( C_{3i0}(\sqrt{s}\xi) + \frac{1}{s} \right) \xi^2 d\xi}{\int_0^1 \xi^2 d\xi} = \frac{1}{s} + \frac{3C_{3i1}(\sqrt{s})}{\sqrt{s}} \quad (5.19)$$

La cual demuestra, a partir de la Ecuación (5.8) que  $\Psi_{\gamma}(s) = \bar{\Psi}_{\beta}(s)$ . Por lo tanto,  $\Psi_{\gamma}(Fo) = \bar{\Psi}_{\beta}(Fo)$  y la solución analítica está completa, misma que se utiliza para el cálculo de la difusividad por medio del método inverso.

$$\Psi_{\gamma}(Fo) = 6 \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{\text{sen}(\lambda_n)}{\lambda_n^2} - \frac{\text{cos}(\lambda_n)}{\lambda_n} \right) \frac{(1 + \alpha) e^{-\lambda_n^2 Fo}}{\alpha u'(\lambda_n) \lambda_n^3} \quad (5.20)$$

#### 5.4.2. Estimación de la difusividad efectiva mediante el método inverso

Para aplicar el modelo dinámico (obtenido en la sección anterior) en las cinéticas experimentales de extracción, primero fue necesaria la estimación de una constante de distribución aparente ( $K_{eq}^* = 1.2416$ ) de solutos entre las fases (Figura 5.4). Esta distribución constante fue estimada a partir de las extracciones experimentales con disolvente etanol-agua (50 % p/p) hasta alcanzar el equilibrio a diferentes proporciones (peso/volumen) y con las dos técnicas de extracción aplicadas.

La Ecuación (5.20), puede ser representada en términos del primer valor propio ( $\lambda_1$ ) y es válida cuando la gráfica de  $\ln(\psi_{\gamma}(Fo))$  vs  $t$  es lineal.

$$\ln(\Psi_\gamma(Fo)) = \left( \frac{6\text{sen}(\lambda_1)}{\lambda_1^2} - \frac{\text{cos}(\lambda_1)}{\lambda_1} \right) \frac{(1 + \alpha)}{\alpha u'(\lambda_1) \lambda_1^3} - \frac{\lambda_1^2 D_\beta t}{l^2} \quad (5.21)$$

Las cinéticas de los sólidos extraíbles en el extracto con relación de 0.1 g/mL en conjunto con el ajuste de la Ecuación (5.21), se presentan en la Figura 5.7.

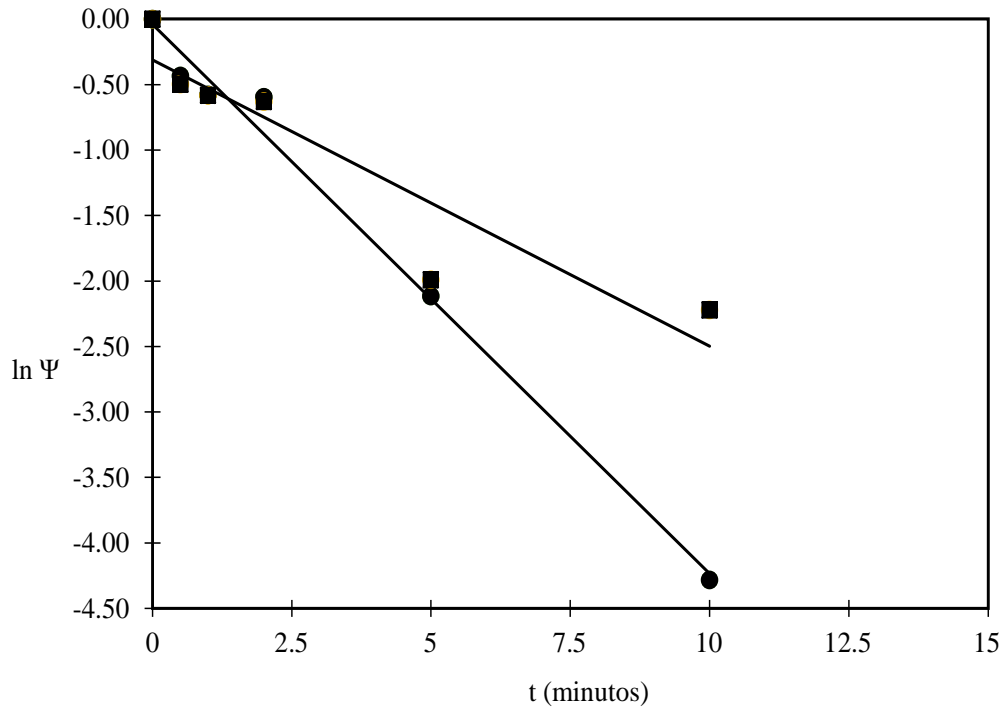


Figura 5.7. Cinéticas de extracción sólido-líquido de CF con disolvente etanol-agua (50 % p/p). Puntos experimentales (●) ultrasonido y (■) convencional. La línea sólida representa el ajuste de la Ecuación (5.21).

Asimismo, en el dominio de la Ecuación (5.21), la difusividad efectiva del soluto en el refinado  $D_\beta$  se calculó por el ajuste de la regresión lineal de la Ecuación (5.21) sobre las cinéticas experimentales de concentración sin dimensiones de soluto en el extracto. Las difusividades fueron calculadas con la Ecuación (5.22).

$$D_{\beta} = \frac{\delta r^2}{\lambda_1^2} \quad (5.22)$$

donde  $\delta$  es la pendiente de la Ecuación (5.21) ajustada a los resultados experimentales y  $r$  es el radio de la partícula tomada como  $1 \times 10^{-4}$ m.

Conociendo la constante de distribución aparente y considerando un número de Biot másico infinito, las relaciones de transferencia de masa obtenidas se enlistan en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Características de la transferencia de masa en las cinéticas de extracción sólido-líquido en extractos de cáscara de tamarindo.

Método	g/mL	T(°C)	$m_{\beta 0}$ (g)	$m_{\gamma 0}$ (g)	$m_{\beta e}$ (g)	$m_{\gamma e}$ (g)	$\alpha$	$\lambda_1$	$D_{\gamma}$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )
ECA	0.1	20±2	10.004	91.22	22.99	80.649	4.35	3.33	1.97 x 10 <sup>-10</sup>
EAU	0.1	20±2	1.003	8.86	2.36	7.741	4.00	3.35	3.75 x 10 <sup>-10</sup>

Para el presente sistema, el número de Biot másico fue considerado como  $Bi \rightarrow \infty$  y los valores de  $\alpha$  fueron calculados con la Ecuación (5.23)

$$\alpha = \frac{m_{\gamma e} K_{eq}}{m_{\beta e}} \quad (5.23)$$

En la Tabla 5.3 se reportan los valores obtenidos para las difusividades en las dos técnicas de extracción aplicadas, donde se logra observar que la difusividad es ligeramente mayor en la extracción asistida con ultrasonido que en la extracción convencional por agitación, obteniendo los valores de 1.969 y  $3.748 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> respectivamente, verificando una vez más que la EAU si favorece la extracción de CF en cáscara de tamarindo a través del fenómeno de transferencia de masa y de difusividad. Por otra parte, ya se han reportado varios datos de difusividad en distintos alimentos y técnicas de extracción, como lo hicieron Cárcel *et al.* (2007) al evaluar la influencia de la intensidad del ultrasonido en la transferencia de masa en manzana sumergida en una solución de sacarosa, en el que obtuvieron datos de

difusividad de agua y de materia seca de 4.73 y  $1.84 \times 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  respectivamente. Sin embargo, aún no se han encontrado reportes sobre la difusividad de compuestos fenólicos a partir de la obtención de extractos de cáscara de tamarindo por ultrasonido de potencia.

## **5.5. Validación**

Por último, la validación de la capacidad del modelo para la predicción de la extracción sólido-líquido de los sistemas estudiados se muestra en la Figura 5.8.

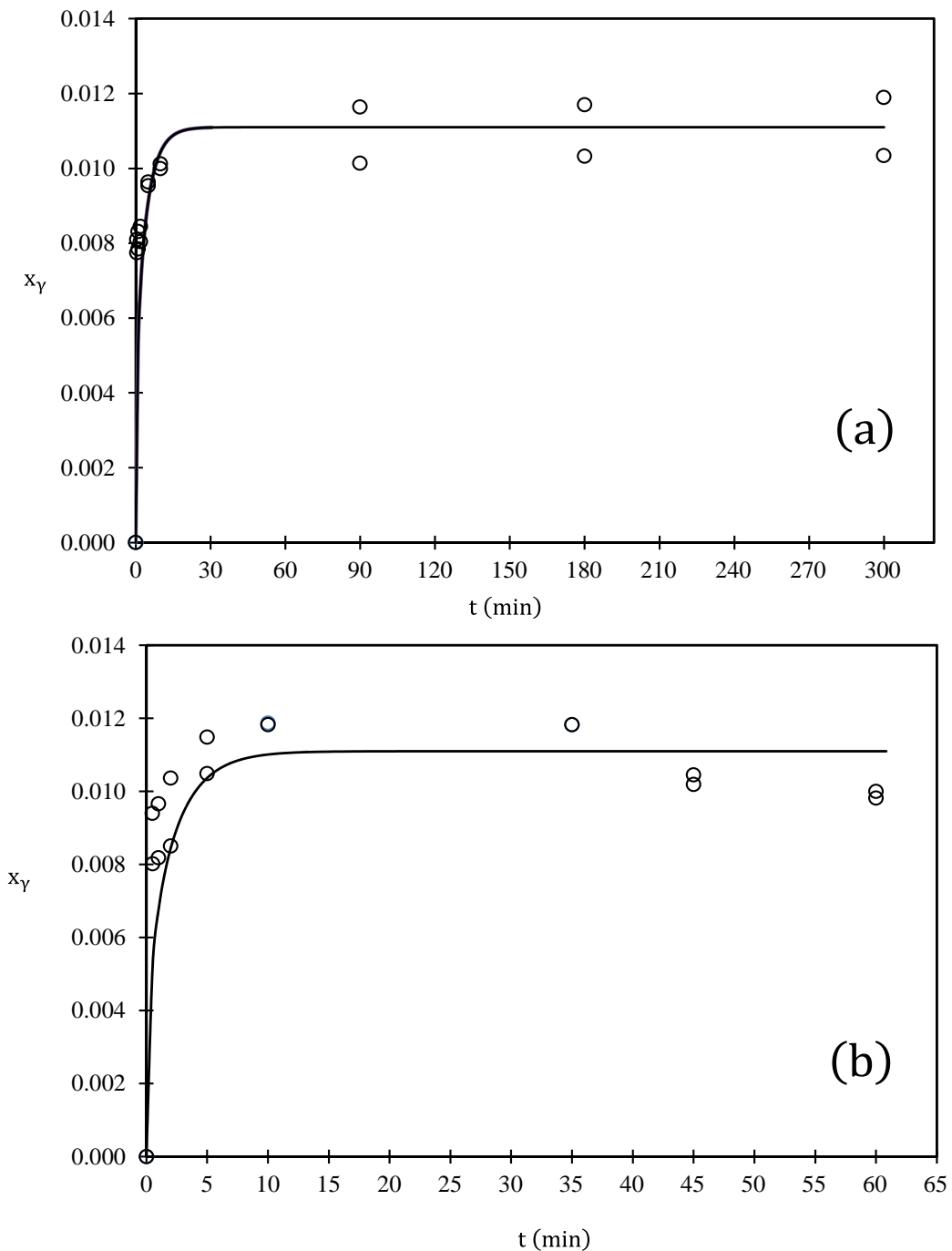


Figura 5.8. Validación del modelo. Cinéticas de extracción experimentales (o). La línea continua representa la cinética simulada (a) convencional y (b) ultrasonido.

Para realizar la validación se usaron los datos de difusividad, fracción másica en el equilibrio ( $x_{\gamma e}$ ) y la relación másica adimensional ( $\alpha$ ) ya obtenidos y mostrados en la Tabla 5.3. La relación másica adimensional que se usó fue de 4.354 para ambos procesos, aunque el valor de  $\alpha$  es ligeramente pequeño en la extracción asistida con ultrasonido, los valores correspondientes a la fracción másica reducida ( $\Psi$ ) y tiempo ( $\tau$ ) no varían y por consiguiente no existe una alteración sobre los resultados, así que se tomó la misma para las dos técnicas de extracción estudiadas. Los resultados experimentales y simulados resultantes para las dos técnicas de extracción aplicadas, convencional (Figura 5.8a) y ultrasonido (Figura 5.8b) evidencian que el modelo reproduce las cinéticas experimentales con una adecuada aproximación. Aunque en la Figura 5.8b no se logra observar un ajuste aproximado de la validación sobre los datos experimentales, esto se debe a que en la extracción asistida por ultrasonido se produjo la degradación de los compuestos de interés a partir de los 45 minutos de extracción, tomando en cuenta que el modelo no realiza esta aproximación de la degradación, aún así se considera una validación adecuada del sistema.

## 5.6. Capacidad antioxidante

Finalmente para evaluar la calidad de los compuestos fenólicos extraídos mediante las dos técnicas de extracción estudiadas, se midió la AA presente en la cáscara de tamarindo por dos métodos distintos ya descritos en el Capítulo 4.

En cuanto a la capacidad antioxidante por el método FRAP, en la Figura 5.9 se muestran los resultados obtenidos para las dos técnicas de extracción aplicadas, a las condiciones expuestas.

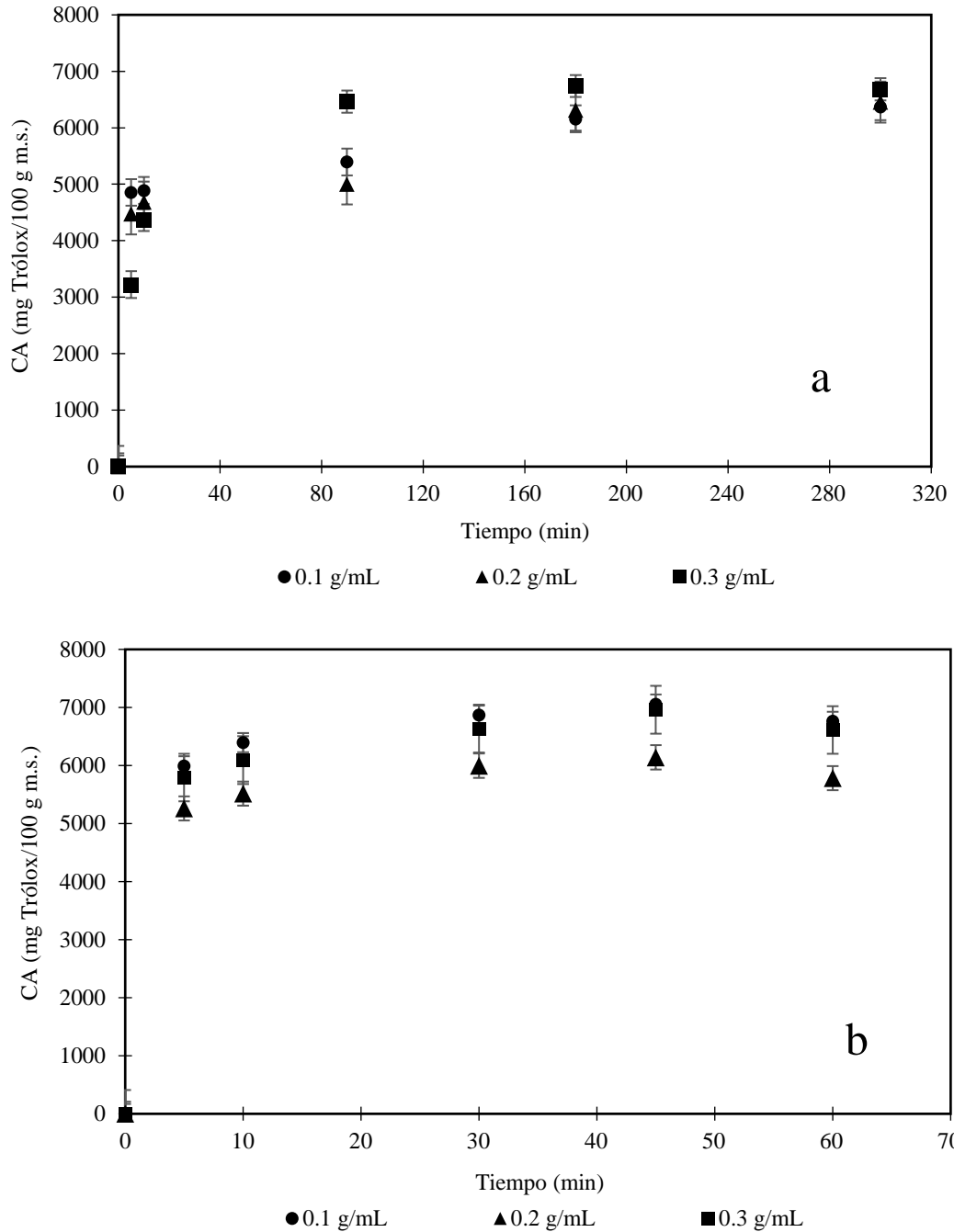


Figura 5.9. Capacidad antioxidante evaluada por el método FRAP para las tres relaciones peso/volumen trabajadas. (a) convencional y (b) ultrasonido. Media e intervalos LSD ( $p < 0.05$ ).

La capacidad antioxidante de los compuestos fenólicos puede variar y depender de la matriz sólida estudiada y de la tecnología aplicada. Como se puede observar en la Figura 5.9a se reporta una máxima capacidad antioxidante de 6739.30 mg Trólox/100 g m.s. para la relación 0.3 g/mL a un tiempo de 180 minutos, por otro lado, en la Figura 5.9b, la máxima capacidad antioxidante obtenida se presenta a los 45 minutos de extracción para una relación de 0.3 g/mL, la cual fue de 6960.88 mg Trólox/100 g m.s. Comparando la capacidad antioxidante sobre las dos técnicas de extracción, podemos decir que la máxima eficiencia del ultrasonido en cuanto a su CA se determinó en tiempos de extracción más cortos que en los empleados en la extracción convencional por agitación, esto inferido una vez más a que el ultrasonido intensifica los procesos de transferencia de masa a través de la pared celular gracias al fenómeno de cavitación. No obstante, también se muestra una degradación de la CA por ultrasonido de potencia después de los 45 minutos de extracción, atribuido a la presencia de sonólisis, que causa la pérdida de estos compuestos activos.

Muchos estudios se han enfocado en investigar si la extracción asistida con ultrasonido puede mejorar la capacidad antioxidante de distintos alimentos (Virost *et al.*, 2010). Alessandro *et al.* (2012) encontraron una buena relación entre la cantidad de compuestos fenólicos y su capacidad antioxidante después de aplicar el ultrasonido de potencia en cáscara de granada, comprobando la alta efectividad del ultrasonido sobre extractos de plantas ricas en antioxidantes. De igual forma, la correlación entre el contenido de fenoles y la capacidad antioxidante fue comprobada en otro estudio hecho por González-Centeno *et al.* (2015) en pulpa de uva. Por su parte, Khan *et al.* (2010) evaluaron el efecto de la extracción asistida con ultrasonido en cáscara de naranja sobre su capacidad antioxidante (DPPH y ORAC), donde obtuvieron un incremento significativo de la misma, comparada con una extracción convencional por agitación, además encontraron una fuerte relación entre el rendimiento de polifenoles extraídos y la capacidad antioxidante medida. En otro estudio, sobre cáscara de granada, también se alcanzó un mayor rendimiento (22-24 %) en su capacidad antioxidante. En el presente trabajo, no se encontró una correlación ( $p < 0.05$ ) entre el contenido de compuestos fenólicos y su capacidad antioxidante, por lo que se obtuvo un coeficiente de correlación de Pearson de  $r = 0,301$  entre ambas variables.

Debido a que la capacidad antioxidante de un producto de origen vegetal se debe a la actividad antioxidante de sus diferentes compuestos, en la Tabla 5.4 se expresan los resultados obtenidos de la actividad antioxidante evaluada por el radical ABTS.

Los datos mostrados en la Tabla 5.4 muestran diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) para los dos procesos de extracción aplicados entre los tiempos de extracción y su relación peso/volumen, alcanzando porcentajes de inhibición más altos en la técnica de extracción por ultrasonido que en la extracción convencional, comprobando una vez más que la extracción asistida con ultrasonido también favorece la calidad de los CF por medio de su actividad antioxidante presente en el extracto.

Tabla 5.4. Actividad antioxidante presente en la cáscara de tamarindo.

Técnica de Extracción	Actividad Antioxidante			
	Tiempo de extracción (min)	0.1 g/mL	0.2 g/mL	0.3 g/mL
% de inhibición				
Relación peso:volumen				
ECA	5	66.62 ± 4.03 <sup>ab</sup>	58.32 ± 1.49 <sup>aA</sup>	57.11 ± 2.54 <sup>aA</sup>
	10	67.97 ± 2.27 <sup>aA</sup>	63.83 ± 2.58 <sup>bA</sup>	66.24 ± 1.51 <sup>bA</sup>
	90	82.77 ± 1.98 <sup>bc</sup>	70.46 ± 0.81 <sup>cA</sup>	75.70 ± 0.80 <sup>dB</sup>
	180	89.31 ± 0.59 <sup>cB</sup>	80.88 ± 3.06 <sup>dA</sup>	80.43 ± 4.23 <sup>eA</sup>
	300	90.03 ± 1.09 <sup>cC</sup>	81.1 ± 1.0 <sup>dB</sup>	70.70 ± 3.74 <sup>cA</sup>
EAU	5	71.80 ± 2.59 <sup>aC</sup>	64.79 ± 3.97 <sup>aB</sup>	56.44 ± 2.05 <sup>aA</sup>
	10	75.96 ± 0.54 <sup>bC</sup>	67.98 ± 2.21 <sup>bB</sup>	62.52 ± 1.41 <sup>bA</sup>
	30	87.16 ± 0.75 <sup>cC</sup>	75.70 ± 2.00 <sup>cB</sup>	71.35 ± 0.97 <sup>cA</sup>
	45	86.62 ± 2.02 <sup>cC</sup>	79.58 ± 4.81 <sup>cB</sup>	72.57 ± 0.62 <sup>cA</sup>
	60	78.96 ± 2.83 <sup>bC</sup>	63.26 ± 5.09 <sup>aA</sup>	71.30 ± 3.61 <sup>cB</sup>

Valores promedio ± desviación estándar (n=3). Letras minúsculas (a, b, c, d y e) en la misma columna, muestran diferencias significativas (p < 0.05) a los distintos tiempos de extracción en una misma relación para cada técnica de extracción. Letras mayúsculas (A, B y C) en la misma fila, muestran diferencias significativas (p < 0.05) para las diferentes relaciones peso:volumen en un mismo tiempo de extracción en las dos técnicas de extracción.

## VI. CONCLUSIONES

- Se lograron determinar las propiedades de equilibrio, la constante de distribución efectiva y termodinámica, más la solución retenida durante la extracción de compuestos fenólicos por las dos técnicas de extracción, concluyendo que la EAU alcanza mucho más rápido el equilibrio que la ECA, por lo que la eficiencia de la extracción por ultrasonido es mayor que la convencional.
- Las relaciones matemáticas desarrolladas fueron aplicadas correctamente como modelo de mecanismo para la estimación de la difusividad, la cual describió que la EAU favoreció la rapidez de la transferencia de los compuestos fenólicos hacia el medio de extracción (disolvente etanol-agua 50 % p/p).
- Con respecto a la validación del modelo estudiado a partir de la extracción de compuestos fenólicos presentes en cáscara de tamarindo, se pudo concluir que el modelo resultó confiable y adecuado al proceso, ya que ajustó adecuadamente a los datos obtenidos en las cinéticas experimentales elaboradas con la relación 0.4 g/mL.
- La composición del medio de extracción afecta la eficiencia de la misma en el contenido de compuestos fenólicos totales, así como también su actividad antioxidante.
- De acuerdo a los resultados obtenidos en las condiciones de operación, el disolvente etanol-agua (50 %, p/p) extrajo un contenido total de compuestos fenólicos estadísticamente significativo, siendo mayores los valores de ésta. La eficiencia de extracción puede ser atribuidas a sus diferentes polaridades, propiedades físicas, sinergia, fuerzas intermoleculares y de la selectividad del disolvente.
- En cuanto a la calidad antioxidante evaluada en la cáscara de tamarindo, no se presentó una correlación entre el CFT y la CA no obstante, se presentó una alta CA y AA en los extractos de cáscara de tamarindo obtenidos por ultrasonido en tiempos cortos de extracción comparados con la técnica convencional por

agitación, la cual requirió de un mayor tiempo de extracción para alcanzar una CA y AA elevada.

- Al estudiar químicamente un subproducto de origen vegetal, en este caso cáscara de tamarindo, se está alcanzando un mayor valor agregado sobre estos productos, ya que además de usar la pulpa de las frutas, se está aprovechando la cáscara, un residuo potencial, para obtener ciertos biocomponentes que benefician a la salud humana.

## VII.RECOMENDACIONES

- En el caso de la extracción de compuestos fenólicos asistida con ultrasonido de potencia, se ha sugerido tomar en cuenta la degradación de los compuestos fenólicos en el modelo de transferencia de masa, para tener mayor precisión sobre el comportamiento termodinámico del proceso estudiado.
- Debido a que los errores de pesado se potencializan más en medidas pequeñas, se sugiere elaborar una metodología para la extracción asistida con ultrasonido donde se puedan usar cantidades mayores de muestra a evaluar.
- En el caso de la fracción másica de extraíbles en el extracto, se recomienda hacer una evaporación del disolvente para comprobar la cantidad real de extraíbles en el extracto.
- Realizar estudios sobre otras técnicas de extracción de compuestos fenólicos y su influencia sobre las propiedades de equilibrio y transferencia de masa.

# REFERENCIAS

- Ahmad-Qasem, M. H., Cánovas, J., Barrajon-Catalán, E., Micol, V., Cárcel, J.A, & García-Pérez, J.V. 2013. Kinetic and compositional study of phenolic extraction from olive leaves (var. Serrana) by using power ultrasound. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, **17**, 120–129.
- Ahn, J., Grün, I. U., & Mustapha, A. 2004. Antimicrobial and antioxidant activities of natural extracts in vitro and in ground beef. *Journal of Food Protection*, **67**(1), 148–155.
- Albu, S., Joyce, E., Paniwnyk, L., Lorimer, J. P., & Mason, T. J. 2004. Potential for the use of ultrasound in the extraction of antioxidants from *Rosmarinus officinalis* for the food and pharmaceutical industry. *Ultrasonics Sonochemistry*, **11**, 261–265.
- Alessandro, L. G., Kriaa, K., Nikov, I., & Dimitrov, K. 2012. Ultrasound assisted extraction of polyphenols from black chokeberry. *Separation and purification technology*, **93**, 42–47.
- Allothman, M., Bhat, R., & Karim, A.A. 2009. Antioxidant capacity and phenolic content of selected tropical fruits from Malaysia, extracted with different solvents. *Food Chemistry*, **115**(3), 785–788.
- Antolovich, M., Prenzler, P., Robards, K., & Ryan, D. 2000. Sample preparation in the determination of phenolic compounds in fruits. *Analyst*, **125**(5), 989–1009.
- AOAC. 2005. *Acidity (Titratable) of Fruit Products. Official method of Analysis of AOAC International*.
- Arnao, M. B. 2000. Some methodological problems in the determination of antioxidant activity using chromogen radicals: a practical case. *Food Science and Technology*, **11**, 419–421.
- Awad, T.S., Moharram, H.A., Shaltout, O.E., Asker, D., & Youssef, M.M. 2012. Applications of ultrasound in analysis, processing and quality control of food: A review. *Food Research International*, **48**, 410–427.
- Barlow, M. Susan. 1990. *Toxicological Aspects of Antioxidants used as Food Additives*. Springer Netherlands.
- Bhebhe, M., Chipurura, B., & Muchuweti, M. 2015. Determination and comparison of phenolic compound content and antioxidant activity of selected local Zim-

- babwean herbal teas with exotic *Aspalathus linearis*. *South Africa Journal of Botany*, **100**, 213–215.
- Boots, A. W., Haenen, G. R. M. M., & Bast, A. 2008. Health effects of quercetin: From antioxidant to nutraceutical. *European Journal of Pharmacology*, **585**, 325–337.
- Butkhup, Luchai, Samappito, Wannee, & Samappito, Supachai. 2013. Phenolic composition and antioxidant activity of white mulberry (*Morus alba* L.) fruits. *International Journal of Food Science & Technology*, **48**(5), 934–940.
- Cantú-González, R. N., Palomo-Ligas, L., Nery-Flores, S. D., I., López-López Ll., & L., Barajas-Bermúdez. 2012. Naftoquinonas: de simples pigmentos a moléculas terapéuticas. *Biológicas*, **14**(2), 48–56.
- Capote, F. P. & de Castro, M. L. 2007. *Analytical applications of ultrasound*. Vol. 26.
- Carrín, M. E., & Crapiste, G. H. 2008. Mathematical modeling of vegetable oil solvent extraction in a multistage horizontal extractor. *Journal of Food Engineering*, **85**(3), 418–425.
- Castillo-Santos, K., Aguirre-Alonso, R. O., Rodríguez-Jimenes, G. C., Robles-Olvera, V. J., Salgado-Cervantes, M. A., & García-Alvarado, M. A. 2016. An optimization based algorithm for solving design problems of counter-current multistage batch solid-liquid extractors for complex systems: application to vanilla extract. *Computers & Chemical Engineering*, **89**, 53–61.
- Castillo-Santos, K., Ruiz-López, I. I., Rodríguez-Jiménes, G. C., Carrillo-Ahumada, J., & García-Alvarado, M. A. 2017. Analysis of mass transfer equations during solid-liquid extraction and its application for vanilla extraction kinetics modeling. *Journal of Food Engineering*, **192**, 36–44.
- Corona, E., García-Pérez, J. V., Santacatalina, J. V., Ventanas, S., & Benedito, J. 2014. Ultrasonic characterization of pork fat crystallization during cold storage. *Journal of Food Science*, **79**(5), E828–E838.
- Corona Jiménez, E. 2013. *Caracterización de la calidad de productos cárnicos crudos curados mediante ultrasonidos de señal*. Ph.D. thesis.
- Corona-Jiménez, E., Martínez-Navarrete, N., Ruiz-Espinosa, H., & Carranza-Concha, J. 2016. Ultrasound-assisted extraction of phenolics compounds from chia (*Salvia hispanica* L.) seeds and their antioxidant activity. *Agrociencia*, **50**(4), 403–412.
- Cárcel, J.A, Benedito, J., Rosselló, C., & Mulet, A. 2007. Influence of ultrasound intensity on mass transfer in apple immersed in a sucrose solution. *Journal of*

- Food Engineering*, **78**(2), 472–479.
- Córdova-Quiroz, V. A. and Ruíz-Cabrera, M. A., & García-Alvarado, M.A. 1996. Analytical solution of mass transfer equation with interfacial resistance in food drying. *Drying Technology*, **14**(7), 1815–1826.
- Creus, E. G. 2004. Compuestos fenólicos: Un análisis de sus beneficios para su salud. *Ámbito farmacéutico: Nutrición*, **23**(6), 80–84.
- Dai, J., & Mumper, R. J. 2010. Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. *Molecules*, **15**(10), 7313–7352.
- Dubie, J., Stancik, A., Morra, M., & Nindo, C. 2013. Antioxidant extraction from mustard (*Brassica juncea*) seed meal using high- intensity ultrasound. *Journal of Food Science*, **78**(4), E542–E548.
- El-Siddig, K., Ganasena, H. P. M., Prasad, B. A., Pushpakumara, D. K. N. G., Ramona, K. V. R., Vijayanand, D., & Williams, J. T. 2000. *Tamarind (Tamarindus indica L.)*. International Centre from Underutilised Crops University of Southampton.
- Esclapez, M.D., García-Pérez, J.V., Mulet, A., & Cárcel, J.A. 2011. Ultrasound-assisted extraction of natural products. *Food Engineering Reviews*, **3**(2), 108–120.
- Espinoza-Pérez, J.D., Vargas, A., Robles-Olvera, V.J., Rodríguez-Jimenes, G.C., & García-Alvarado, M.A. 2007. Mathematical modeling of caffeine kinetic during solid-liquid extraction of coffee beans. *Journal of Food Engineering*, **81**, 72–78.
- Fu, Li, Xu, Bo-Tao, Xu, Xiang-Rong, Gan, Ren-You, Zhang, Yuan, Xia, En-Qin, & Hua-Bin, Hua-Bin Li. 2011. Antioxidant capacities and total phenolic contents of 62 fruits. *Food Chemistry*, **129**(2), 345–350.
- Gao, Y., Nagy, B., Liu, X., Simándi, B., & Wang, Q. 2009. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of lutein esters from marigold (*Tagetes erecta* L.) enhanced by ultrasound. *The Journal of Supercritical Fluids*, **49**(3), 345–350.
- García Pérez, J. V., Cárcel, J. A., Benedito, J., & Mulet, A. 2007. Power ultrasound mass transfer enhancement in food drying. *Food and Bioproducts Processing*, **85**(3), 247–254.
- García-Pérez, J.V., García-Alvarado, M.A., Cárcel, J.A, & Mulet, A. 2010. Extraction kinetics modeling of antioxidants from grape stalk (*Vitis vinifera* var. Bobal): Influence of drying conditions. *Journal of Food Engineering*, **101**(1), 49–58.

- García-Salas, P., Morales-Soto, A., Segura-Carretero, A., & A., Fernández-Gutiérrez. 2010. Phenolic-compound-extraction systems for fruit and vegetable samples. *Molecules*, **15**(12), 8813–8826.
- Gülçin, I. 2012. Antioxidant activity of food constituents: an overview. *Archives of Toxicology*, **86**(3), 345–391.
- Gogate, P. R. 2008. Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications: A critical review. *Chemical Engineering & Processing*, **47**, 515–527.
- González-Centeno, M.R., Comas-Serra, F., Femenia, A., Rosselló, C., & Simal, S. 2015. Effect of power ultrasound application on aqueous extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity from grape pomace (*Vitis vinifera* L.): Experimental kinetics and modeling. *Ultrasonics Sonochemistry*, **22**, 506–514.
- Halliwell, B., R., Aeschbach, J., & Aruoma, O. I. 1995. The characterization of antioxidants. *Food and Chemical Toxicology*, **33**(7), 601–617.
- Haminiuk, C. W. I., Plata-Oviedo, M. S. V., de Mattos, G., Carpes, S. T., & Branco, I. G. 2014. Extraction and quantification of phenolic acids flavonols from *Eugenia pyriiformis* using different solvents. *Journal of Food Science and Technology*, **51**(10), 2862–2866.
- Kahkonen, M. P., Hopia, A. I., Vuorela, H. J., Rauha, J., Pihlaja, K., Kujala, T. S., & Heinonen, M. 1999. Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. *Food Chemistry*, **47**, 3954–3962.
- Khan, M. K., Abert-Vian, M., Fabiano-Tixier, A. S., Dangles, O., & Chemat, F. 2010. Ultrasound-assisted extraction of polyphenols (flavanone glycosides) from orange (*Citrus sinensis* L.) peel. *Food Chemistry*, **119**(2), 851–858.
- Kulkarni, V. M. & Rathod, V. K. 2014. Mapping of an ultrasonic bath for ultrasound assisted extraction of mangiferin from *Mangifera indica* leaves. *Ultrasonics Sonochemistry*, **21**, 606–611.
- Linares, A. R., Hase, S. L., Vergara, M. L., & Resnik, S. L. 2010. Modeling yerba mate aqueous extraction kinetics: influence of temperature. *Journal of Food Engineering*, **97**(4), 471–477.
- Londoño, J., Rodrigues, V., Lara, O, Gil, A., Crecsynski, T. B., Arango, G. J., & Ramirez, J. R. 2010. Clean recovery of antioxidant flavonoids from citrus peel: Optimizing an aqueous ultrasound-assisted extraction method. *Food Chemistry*,

- 119, 81–87.
- Luengthanaphol, S., Mongkholkhajornsilp, D., Douglas, S., Douglas, P. L., Pengso-pa, L., & Pongamphai, S. 2004. Extraction of antioxidants from sweet Thai tamarind seed coat: preliminary experiments. *Journal of Food Engineering*, **63**, 247–252.
- Mason, T. 1998. Power ultrasound in food processing-the way. *Ultrasound in Food Processing*, **105**.
- Materska, M. 2008. Quercetin and its derivatives: Chemical structure and bioactivity- A review. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, **58**(4), 407–413.
- McClements, D. J. & Gunasekaran, S. 1997. Ultrasonic characterization of foods and drinks: principles, methods, and applications. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, **37**(1), 1–46.
- Moo-Huchin, V., Moo-Huchin, M., Estrada-León, R., Cuevas-Glory, L., Estrada-Mota, I., Ortiz-Vázquez, E., Betancur-Ancona, D., & Sauri-Duch, E. 2015. Antioxidant compounds, antioxidant activity and phenolic content in peel from three tropical fruits from Yucatan, Mexico. *Food Chemistry*, **166**, 17–22.
- Mulero, J., Martínez, G., Oliva, J., Cermeño, S., Cayuela, J.M., Zafrilla, P., Martínez-Cachá, A., & Barba, A. 2015. Phenolic compounds and antioxidant activity of red wine made from grapes treated with different fungicides. *Food Chemistry*, **180**, 25–31.
- Mulet, A., Carcel, J. A., Sanjuan, N., & Bon, J. 2003. New food drying technologies- Use of ultrasound. *Food Science and Technology International*, **9**(3), 215–221.
- Naczka, M., & Shahidi F. 2004. Extraction and analysis of phenolics in food. *Journal of Chromatography*, **1054**(1), 95–111.
- Navarro, J. M, Flores, P., Garrido, C., & Martínez, V. 2006. Changes in the content antioxidant compounds in pepper fruits at different ripening stages, as affected by salinity. *Food Chemistry*, **96**(1), 66–73.
- Nushrat, Y., & Nazrul, I. 2015. Ethanol as a solvent and hot extraction technique preserved the antioxidant properties of tamarind (*Tamarindus indica*) seed. *Journal of Advanced Veterinary and Animal Research*, **2**(3), 332–337.
- Onyeagba, R. A., Ugbogu, O. C., Okeke, C. U., & Iroakasi, O. 2005. Studies on the antimicrobial effects of garlic (*Allium sativum* Linn), ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) and lime (*Citrus aurantifolia* Linn). *African Journal of Biotechnology*, **3**(10), 552–554.

- Pan, Z., Qu, W., Ma, H., Atungulu, G. G., & McHugh, T. H. 2011. Continuous and pulsed ultrasound-assisted extractions of antioxidants from pomegranate peel. *Ultrasonics Sonochemistry*, **18**(5), 1249–1257.
- Paz, M., Gúllon, P., Barroso, M. F., Carvalho, A. P., Domingues, V. F., Gomes, A. M., & Delere-Matos, C. 2015. Brazilian fruit pulps as functional foods and additives: Evaluation of bioactive compounds. *Food Chemistry*, **172**, 462–468.
- Pingret, D., Fabiano-Tixier, A. S., Le Bourvellec, C., Renard, C. M., & Chemat, F. 2012. Lab and pilot-scale ultrasound-assisted water extraction of polyphenols from apple pomace. *Journal of Food Engineering*, **111**(1), 73–81.
- Pingret, D., Tixier-Fabiano, A. S., & Chemat, F. 2013. *Ultrasound-assisted extraction. Natural product extraction: principles and applications*. Londres: RSC Publishing.
- Rahman, S. and Parvez, A. K., Islam, R., & Khan, M. H. 2011. Antibacterial activity of natural spices on multiple drug resistant *Escherichia coli* isolated from drinking water, Bangladesh. *Annals of Clinical Microbiology and Antimicrobials*, **10**(1), 1.
- Rao, P. R. & Rathod, V. K. 2015. Mapping study of an ultrasonic bath for the extraction of andrographolide from *Andrographis paniculata* using ultrasound. *Industrial Crops and Products*, **66**, 312–318.
- Razali, N., Mat-Junit, S., Abdul-Muthalib, A. F., Subramaniam, S., & Abdul-Aziz, A. 2012. Effects of various solvents on the extraction of antioxidant phenolics from the leaves, seeds, veins and skins of *Tamarindus indica* L.. *Food Chemistry*, **131**, 441–448.
- Repo de Carrasco, R., & Encina Zelada, C. R. 2008. Determinación de la capacidad antioxidante y compuestos bioactivos de frutas nativas peruanas. *Revista de la sociedad química de Perú*, **74**(2), 108–124.
- Rey, A. I., Hopia, A. and Kivikari, R., & Kahkonen, M. 2005. Use of natural food/plant extracts: cloudberry (*Rubus Chamaemorus*), beetroot (*Beta Vulgaris*) or willow herb (*Epilobium angustifolium*) to reduce lipid oxidation of cooked pork patties. *Food Science and Technology*, **38**(4), 363–370.
- Robbins, R. J. 2003. Phenolic acids in foods: an overview of analytical methodology. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **51**(10), 2866–2887.
- Rodríguez-Jimenes, G. C., Vargas-García, A., Espinoza-Pérez, D. J., Salgado-Cervantes, M. A., Robles-Olvera, V. J., & A. García-Alvarado, M. 2012. Mass transfer during vanilla pods solid liquid extraction: Effect of extraction met-

- hod. *Food Bioprocess Technol.*
- Roselló-Soto, E., Galanakis, C. M., Brncic, M., Orliend, V., Trujillo, F. J., Mawson, R., Knoerzer, K., Tiwari, B. K., & Barba, F. J. 2015. Clean recovery of antioxidant compounds from plant foods, byproducts and algae assisted by ultrasound processing. Modeling approaches to optimize processing conditions. *Food Science and Technology*, 134–149.
- SAGARPA, SIAP. 2014. *Servicio de información Agroalimentaria y Pesquera*.
- Santos, D. T., Veggi, P. C., & A., Meireles M. 2010. Extraction of antioxidant compounds from Jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) skins: Yield, composition and economical evaluation. *Journal of Food Engineering*, **101**, 23–31.
- Siddhuraju, P. 2007. Antioxidant activity of polyphenolic compounds extracted from defatted raw and dry heated *Tamarindus indica* seed coat. *Food Science and Technology*, **40**(6), 982–990.
- Siddig, K. El., Ganasena, H. P. M., Prasad, B. A., Pushpakumara, D. K. N. G., Ramona, K. V. R., Vijayanand, D., & Williams, J. T. 2000. *Tamarind (Tamarindus indica L.)*. International Centre from Underutilised Crops University of Southampton.
- Spigno, G., & De Faveri, D. M. 2009. Microwave-assisted extraction of tea phenols: A phenomenological study. *Journal of Food Engineering*, **93**(2), 210–217.
- Sudjaroen, Y., Haubner, R., Würtele, G., Hull, W. E., Erben, G., Spiegelhalder, B., Changbumrung, S., Bartsch, H., & Owen, R. W. 2005. Isolation and structure elucidation of phenolic antioxidants from Tamarind (*Tamarindus indica* L.) seeds and pericarp. *Food and Chemical Toxicology*, **43**, 1673–1682.
- Sun, B., & Spranger, M. I. 2005. Review: Quantitative extraction and analysis of grape and wine proanthocyanidins and stilbenes. *Ciencia Tec. Vitiv.*, **20**(2), 59–89.
- Sutkar, V. S., & Gogate, P. R. 2009. Design aspects of sonochemical reactors: techniques for understanding cavitation activity distribution and effect of operating parameters. *Chemical Engineering Journal*, **155**(1), 26–36.
- Thaipong, K., Boonprakob, U., Crosby, K., Cisneros-Zevallos, L., & Byrne, D. H. 2006. Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts. *Journal of Food Composition and Analysis*, **19**(6), 669–675.
- Treybal, R.E. 1988. *Operaciones de transferencia de masa*. McGraw-Hill.

- Tsai, C.C., Chou, C. H., Liu, Y. C., & Hsieh, C.W. 2014. Ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from *Phyllanthus emblica* L. and evaluation of antioxidant activities. *International Journal of Cosmetic Science*, **36**(5), 471–476.
- Turkmen, N., Sari, F., & Velioglu, Y. S. 2006. Effects of extraction solvents on concentration and antioxidant activity of black and black mate tea polyphenols determined by ferrous tartrate and Folin-Ciocalteu methods. *Food chemistry*, **99**(4), 835–841.
- Velioglu, Y. S., Mazza, G., Gao, L., & Oomah, B. D. 1998. Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables and grain products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **46**(10), 4113–4117.
- Veloso, G. O., Krioukov, V. G., & Vielmo, H. A. 2005. Mathematical modeling of vegetable oil extraction in a counter-current crossed flow horizontal extractor. *Journal of Food Engineering*, **66**(4), 477–486.
- Vermerris, W., & Nicholson, R. 2007. *Phenolic Compound Biochemistry*. Springer Science & Business Media.
- Villa-Rodríguez, Jose A, Molina-Corral, F Javier, Ayala-Zavala, J Fernando, I., Olivas Guadalupe, & González-Aguilar, Gustavo A. 2011. Effect of maturity stage on the content of fatty acids and antioxidant activity of Hass avocado. *Food Research International*, **44**(5), 1231–1237.
- Villalba, M., M., Yepes I., & Arrázola, G. 2006. Caracterización fisicoquímica de frutas de la zona de Sinu para su industrialización. *Temas Agrarios*, **11**(1).
- Virost, M., Tomao, V., Le Bourvellec, C. and Renard, C. M., & Chemat, F. 2010. Towards the industrial production of antioxidants from food processing by-products with ultrasound-assisted extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*, **17**(6), 1066–1074.
- Zhang, Q. A., Zhang, Z. Q., Yue, X. F., Fan, X. H., Li, T., & Chen, S. F. 2009. Response surface optimization of ultrasound-assisted oil extraction from autoclaved almond powder. *Food Chemistry*, **116**, 513–518.
- Zhang, Q. A., Shen, H., Fan, X. H., Shen, Y., Wang, X., & Song, Y. 2015. Changes of gallic acid mediated by ultrasound in a model extraction solution. *Ultrasonics Sonochemistry*, **22**, 149–154.
- Zhao, H., Dong, J., Lu, J., Chen, J., Li, Y., Shan, L., & Gu, G. 2006. Effects of extraction solvent mixtures on antioxidant activity evaluation and their extraction capacity and selectivity for free phenolic compounds in barley (*Hordeum vulgare*

L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **54**(19), 7277–7286.