



CYTAL-ALACCTA 2019
Buenos Aires, 20 – 22 noviembre 2019

INFLUENCIA DE LA RELACIÓN DE SÓLIDO EN LA EXTRACCIÓN HIDROALCOHÓLICA DE COMPUESTOS FENÓLICOS A PARTIR DE HOJAS DE YERBA MATE ELABORADA

G.G. López; M.M. Brousse; A.M. González; N.E. Cruz; M.L. Vergara; A.R. Linares

Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. FCEQYN. Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552 Posadas - Misiones – Argentina

Email: g.gabriela.l@gmail.com

RESUMEN

La yerba mate (*Ilexparaguariensis*) es una fuente de fitoquímicos con elevada actividad antioxidante, por ello es de interés conocer el proceso de obtención de estos compuestos bioactivos. El objetivo del trabajo fue estudiar la cinética de extracción de los compuestos fenólicos de las hojas de yerba mate a una temperatura (40°C), un solvente hidroalcohólico al 50% y tres relaciones de hojas de yerba mate/solvente. Las corridas cinéticas se llevaron a cabo en un equipo de extracción termostatzado y con agitación, para promover la transferencia de compuestos fenólicos en la interfase sólido/líquido. Las relaciones de yerba mate/solvente que fueron utilizadas eran de 20, 25 y 30 g de hojas de yerba mate en 200 mL de solvente, en el rango de tiempo comprendido entre 0,5 y 60 minutos. El contenido de compuestos fenólicos totales se determinó espectrofotométricamente usando el ensayo de Folin-Ciocalteu. La cinética de extracción fue estudiada con el ajuste de los modelos cinéticos de pseudo primer orden, segundo orden y de dos mecanismos de transferencia de masa. La bondad del ajuste fue evaluada mediante la magnitud del coeficiente de determinación (R^2), del error porcentual (EP%) y de la raíz cuadrada del error medio cuadrático (RMSE). El ANOVA mostró que la relación de yerba mate fue significativa, observándose el aumento en la concentración final de equilibrio de los compuestos fenólicos al aumentar la relación hojas de yerba mate/solvente. Todos los modelos describieron adecuadamente el proceso de extracción, lográndose el mejor ajuste con el modelo cinético de dos mecanismos de transferencia de masa ($R^2 > 0,98$; EP < 10%; RMSE < 0,24). En el modelo de pseudo primer orden se encontró que la constante de velocidad k_{obs} ($p < 0,05$) aumentó conforme al aumento de la proporción de yerba mate en el solvente, sin embargo en el modelo de segundo orden se observó la disminución de las constantes de velocidades de extracción B_o ($p < 0,05$). En el ajuste del modelo cinético de dos mecanismos de transferencia de masa se observó que las velocidades iniciales del mecanismo de lavado R_o presentaron diferencias ($p < 0,05$) disminuyendo su valor con la mayor relación de yerba mate/solución hidroalcohólica; sin embargo, para el mecanismo difusivo, tanto la concentración y la

velocidad de extracción (c_{∞}^d, k_d) no fueron afectadas con las diferentes relaciones de sólido. En la optimización del proceso industrial de extracción, la proporción de hojas de yerba mate/solución hidroalcohólica es un factor a tener en cuenta si se desea la mayor concentración o la mayor velocidad de extracción de estos compuestos de interés tecnológico.

Palabras Claves: compuestos fenólicos, cinética, extracción hidroalcohólica, *Ilex paraguariensis*

1. Introducción

La yerba mate (*Ilex paraguariensis*) es una especie arbórea, autóctona de la Provincia de Misiones, con la cual se desarrollan las principales actividades agropecuarias de la región. Si bien en los últimos años se ha trabajado en el conocimiento científico de la yerba mate, aun es escaso el estudio y el desarrollo de tecnologías que potencien sus alternativas de uso y el avance de nuevos productos con mayor valor agregado, que aprovechen su valiosa composición fitoquímica.

Es de notar, que la importante actividad biológica de los extractos de yerba mate atrae el interés del sector alimenticio en el desarrollo de productos a partir de concentrados de yerba mate (Bracesco et al., 2011; Marques y Farah, 2009). La yerba mate es una fuente importante de compuestos fenólicos y flavonoides, en sus extractos el ácido clorogénico y sus derivados son considerados los polifenoles con mayor capacidad antioxidante (Berte et al., 2011).

Se han reportado estudios que indican que factores como la temperatura de extracción (Wettasinghe y Shahidi, 1999), la relación sólido/solvente (Cacace y Mazza, 2003) y la polaridad del solvente (Turkmen y Sari, 2006), influyen en forma directa sobre la cinética de extracción de compuestos fenólicos en extractos vegetales; por lo tanto es necesario investigarlos para facilitar la optimización del proceso de extracción con una mejor utilización de energía, tiempo y disolvente (Bucic-Kojic et al., 2007; Amendola et al., 2010).

En investigaciones de la extracción de compuestos fenólicos, a partir de yerba mate, se han encontrado estudios que emplean varios solventes: agua (Dudonné et al., 2009; Markowicz Bastos et al., 2006; Schinella et al., 2000), acetona, metanol y disoluciones hidroalcohólicas (Pineda Rivelli et al., 2007). Hay evidencias que los solventes etanol, metanol absoluto y acetona resultaron más efectivos que el agua en los procesos de

extracción de polifenoles a partir de matrices vegetales: granos de soja (Jokić et al., 2010), té (Yao et al., 2006).

Si bien se ha estudiado el contenido de polifenoles totales presente en extractos de yerba mate en diferentes solventes, (Pagliosa et al., 2010; Turkmen y Sari, 2006, Hartwing et al., 2012), los datos en la literatura sobre la cinética de extracción de estos metabolitos y las variables que intervienen en el proceso son escasos. La necesidad de evaluar modelos matemáticos que describan la cinética de extracción con la finalidad de facilitar la optimización, diseño y control del proceso es un caso de estudio pendiente.

Spiro y Jago (1982) introducen una ecuación cinética de pseudo primer orden para modelar la velocidad de extracción de sustancias solubles en soluciones acuosas de té.

Linares et al. (2010) estudian la cinética de extracción de cafeína y solubles de yerba mate, desarrollando un modelo matemático que muestra la existencia de dos mecanismos diferentes de transferencia de masa desde la hoja hacia la solución durante la extracción. Bucić-Kojić et al. (2007) investigan el rendimiento de extracción de polifenoles totales en semillas de uva a diferentes temperaturas y relaciones de sólido-líquido al 50% de etanol acuoso, describiendo la cinética del proceso con el modelo de dos parámetros de Peleg. El objetivo del presente trabajo es el estudio de la cinética de extracción de los compuestos fenólicos a partir de hojas de yerba mate a una temperatura (40°C), en un solvente hidroalcohólico al 50% y tres relaciones de hojas de yerba mate/solvente hidroalcohólico, con el fin de evaluar cuál es la mejor relación de hojas de yerba mate para producir extractos con alto contenido de compuestos fenólicos.

2. Materiales y métodos

2.1. Yerba mate

La yerba mate fue provista por el Establecimiento Las Marías, de Virasoro, Corrientes, (Argentina), cosecha 2015. Se utilizó la fracción de hojas gruesas zapecadas, despaladas, molidas en un molidor de cuchillas a escala laboratorio, tamizadas (40 mesh) en donde se retiene las porciones consideradas como hojas de yerba mate.

2.2. Reactivos y disolventes

Para la determinación de los compuestos fenólicos se utilizaron los reactivos: ácido gálico anhidro (Biopack, Argentina), reactivo de Folin-Ciocalteu (Anedra, Argentina), carbonato de sodio anhidro (Merck, Germany), etanol (Bioalcohol, Argentina; 96°). El agua usado como solvente fue tratada por osmosis inversa (HIDROLIT, Argentina).

2.3. Extracción batch

Las corridas cinéticas se llevaron a cabo a 40°C, temperatura alejada de los puntos de ebullición normales del etanol y el agua. Los tiempos de contacto de la extracción cubrieron el rango 0,5 – 60 minutos. Las relaciones de yerba mate utilizadas fueron de 20, 25 y 30 g de hojas de yerba mate en 200 ml de solvente hidroalcohólico (50:50). Se utilizó un baño termostático marca SCHOTT GERATE, modelo CT1150, con sistema de control de temperatura ($\pm 0,1$ °C), que permitió recircular el agua a un recipiente. La agitación se realizó con un agitador de hélice y se usó un vaso precipitado de 600 ml utilizado como reactor de extracción. A tiempo cero se agregó la yerba mate, y se dejó en contacto con la solución hidroalcohólica durante el tiempo de extracción correspondiente. Los extractos obtenidos se filtraron, centrifugaron (2500 rpm) y utilizaron para la determinación de compuestos fenólicos totales. Los resultados están basados en un promedio de tres experiencias independientes para cada relación yerba/solvente hidroalcohólico.

2.4. Determinación de compuestos fenólicos totales

Los compuestos fenólicos se cuantificaron por el ensayo de Folin-Ciocalteu siguiendo la metodología descrita en la norma ISO 14502. Se transfirió 1 ml del extracto diluido a un matraz aforado de 100 ml, y se enrasó con agua destilada. Posteriormente se añadió 5 ml de Reactivo de Folin-Ciocalteu al 10%. Después de 8 minutos se añadió 4 ml de carbonato sódico al 7,5%. Se procedió a la lectura de absorbancia utilizando un espectrofotómetro UV-visible (SHIMADZU, modelo 2250) a una longitud de onda de 765 nm. Se realizó una curva patrón con ácido gálico anhidro. La concentración final se expresó como g GAE/100g yerba seca.

2.5. Modelado matemático de la cinética de extracción

2.5.1 Cinética de pseudo primer orden Spiro y Jago (1982)

Las ecuaciones (1) y (2) representan la expresión cinética de pseudo primer orden (Spiro y Jago, 1982).

$$\frac{dc}{dt} = k_{obs}(c_{\infty} - c) \quad (1) \quad \text{integrando} \quad \ln \frac{c_{\infty}}{(c_{\infty} - c)} = k_{obs} \cdot t + a \quad (2)$$

En (1) el término del lado izquierdo representa la tasa de acumulación del soluto y en la derecha, la tasa neta desde la fase sólida hasta la fase líquida, c es la concentración al tiempo t (g/L), c_{∞} es la concentración de equilibrio tiempo infinito (g/L), k_{obs} es la constante de velocidad (min^{-1}) y “a” es la intercepción de la curva con la ordenada.

La ecuación (2) representa una línea recta con una pendiente igual a k_{obs} y una intersección con el eje y de valor “a”.

2.5.2 Cinética de segundo orden Peleg (1988)

Debido a la similitud de las curvas de extracción (concentración de compuestos fenólicos frente al tiempo) con las curvas de sorción (contenido de humedad frente al tiempo), estas curvas podrían describirse con el modelo propuesto por Peleg (1988) ecuación (3) modificado por Bucic-Kojic et al. (2007) ecuación (4) para un proceso de extracción.

$$c(t) = c_0 + \frac{t}{K_1 + K_2 \cdot t} \quad (3)$$

Donde $c(t)$ es la concentración de compuestos fenólicos totales en el tiempo t (g GAE /100 g), t el tiempo de extracción (min), c_0 es el valor inicial de concentración de compuestos fenólicos totales en el tiempo $t = 0$ (g GAE /100 g yerba), K_1 es la constante de velocidad de segundo orden (min. 100g/g GAE) y K_2 (100g/g GAE) es la constante de capacidad de segundo orden.

$$c(t) = \frac{t}{K_1 + K_2 \cdot t} \quad (4)$$

La velocidad de extracción B_0 en ($t = t_0$) $B_0 = \frac{1}{K_1}$ (5)

El máximo rendimiento de extracción (C_e) $c|_{t \rightarrow \infty} = c_e = \frac{1}{K_2}$ (6)

2.5.3 Modelo Linares et al. (2010)

Este modelo describe el proceso de extracción mediante dos mecanismos tratados por separado: una primera parte es el mecanismo de lavado e hinchazón y una segunda parte es el mecanismo de difusión (ec.7).

$$c = \frac{c_{\infty}^w \cdot t}{T_{w(1/2)} + t} + c_{\infty}^d (1 - \exp(-k_d t)) \quad (7)$$

Donde c es la concentración a tiempo t (g/L), c_{∞}^w es la concentración cuando $t \rightarrow \infty$ para el mecanismo de lavado (g/L), c_{∞}^d es la concentración cuando $t \rightarrow \infty$ para el proceso difusivo (g/L), k_w (min^{-1}) y k_d (min^{-1}) son las constantes cinéticas para el lavado y la difusión respectivamente, $T_{w(1/2)}$ es el tiempo medio de extracción para los sólidos extraídos en el lavado. La velocidad inicial correspondiente al mecanismo de lavado mediante la ecuación:

$$R_0^w = \frac{c_{\infty}^w}{T_{w(1/2)}} \quad (8)$$

La concentración cuando $t \rightarrow \infty$ debido al mecanismo de lavado, difusión y total se expresa:

$$c_{\infty} = c_{\infty}^w + c_{\infty}^d \quad (9)$$

2.6. Análisis estadístico

El análisis estadístico se realizó con los software Statgraphics Plus para DOS, versión 7.0 (Manugistics, Inc., USA) y Graph Pad Prism, versión 5.04 para Windows (GraphPad Software, Inc., La Jolla, CA, USA). Los valores obtenidos se analizaron por método estadístico de análisis de varianza (ANOVA) y regresión no lineal usando modelos matemáticos y comparando los resultados con un nivel de confianza al 95%. La bondad del ajuste fue evaluada con los parámetros RMSE (raíz cuadrada del error medio cuadrático), MBE (error del desvío medio), EP % (error porcentual).

3. Resultado y discusión

El modelo de Spiro y Jago (1982), y los modelos propuestos por Peleg (modificado por Bucić-Kojić et al., 2007), y Linares et al. (2010) fueron ajustados a los datos experimentales. Los resultados se reportan en las Tablas 1, 2, 3, 4, 5 y 6.

El modelo de pseudo primer orden de Spiro y Jago (1982) no presentó un buen ajuste como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1: Constantes cinéticas de la ecuación de pseudo primer orden de Spiro y Jago (1982), para la relaciones de 20, 25, 30 g de hojas de yerba mate/0,2L de solvente hidroalcohólico al 50% a 40° C (valor promedio \pm error estándar).

| Relación S/L (g/0,2 L) | k_{obs} (min^{-1}) | a | c_{∞} | Bondad del ajuste | | | |
|---------------------------|---------------------------------|-----------------|------------------|-------------------|------|--------|--------|
| | | | | R^2 | RMSE | MBE | EP (%) |
| 20 | $0,041 \pm 0,004^a$ | $1,0 \pm 0,1^a$ | $10,4 \pm 0,2^a$ | 0,79 | 0,24 | -0,109 | 11,85 |
| 25 | $0,046 \pm 0,003^a$ | $0,7 \pm 0,1^a$ | $11,4 \pm 0,1^b$ | 0,89 | 0,20 | -0,080 | 11,48 |
| 30 | $0,063 \pm 0,004^b$ | $0,7 \pm 0,1^a$ | $13,4 \pm 0,1^c$ | 0,93 | 0,26 | -0,073 | 17,90 |

El análisis estadístico (ANOVA) mostró que el tiempo y la relación yerba mate/ solvente hidroalcohólico influyeron significativamente sobre la concentración de compuestos fenólicos ($p < 0,05$).

En la figura 1 se presentan los datos experimentales y el ajuste al modelo de segundo orden propuesto por Peleg (modificado por Bucić-Kojić et al., 2007) para la extracción de compuestos fenólicos a la relación de 20, 25 y 30 g de hojas de yerba mate/0,2L de solvente hidroalcohólico a 40° C. Las curvas obtenidas mostraron que la concentración aumenta con el tiempo de extracción con un rápido ascenso inicial durante los primeros minutos y luego con aproximación asintótica al valor de la concentración de equilibrio.

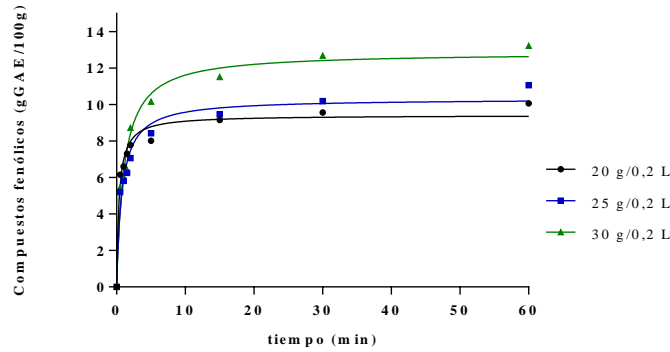


Figura 1 Datos experimentales y modelo de segundo orden propuesto por Peleg (modificado por Bucic-Kojić et al., 2007) para la extracción de compuestos fenólicos a la relación de 20, 25 y 30 g de hojas de yerba mate/0,2L solvente hidroalcohólico al 50% a 40° C.

A partir del modelo propuesto por Peleg (modificado por Bucic-Kojić et al., 2007), se obtuvieron las constantes K_1 y K_2 , que se encuentran relacionadas con los valores de B_0 y c_e (ec. 5 y 6) (Tabla 2 y 3).

Se observó que con el aumento de la relación yerba mate/solvente hidroalcohólico, la velocidad inicial B_0 disminuyó, encontrándose diferencia significativa entre la relación de 20 g de hojas de yerba mate y las otras dos relaciones ensayadas. En tanto la concentración final de equilibrio c_e de los compuestos fenólicos aumentó significativamente con el aumento de la relación de yerba mate/solvente hidroalcohólico ($p < 0,05$).

El ajuste del modelo propuesto por Peleg (modificado por Bucic-Kojić et al., 2007), a los valores experimentales de la cinética de extracción de compuestos fenólicos fue bueno, como lo demuestran los valores de R^2 , RSME, MBE y EP %; los valores negativos de MBE permiten inferir que los valores que el modelo predice, están subestimados respecto a los valores experimentales.

Tabla 2: Constantes K_1 y K_2 y bondad del ajuste del modelo de segundo orden propuesto por Peleg (modificado por Bucic-Kojić et al., 2007) en la extracción de compuestos fenólicos a las relaciones de 20, 25, 30 g de hojas de yerba mate/0,2L y solvente hidroalcohólico al 50% a 40° C, (valor promedio \pm error estándar).

| Relación S/L (g/0,2 L) | K_1 (min.100g/g GAE) | K_2 (100g/g GAE) | R^2 | Bondad del ajuste | | |
|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------------------|-------|--------|
| | | | | RMSE | MBE | EP (%) |
| 20 | 0,038 \pm 0,004 ^a | 0,106 \pm 0,002 ^a | 0,97 | 0,45 | -0,01 | 4,6 |
| 25 | 0,074 \pm 0,006 ^b | 0,096 \pm 0,002 ^b | 0,97 | 0,57 | -0,03 | 6,2 |
| 30 | 0,080 \pm 0,010 ^b | 0,077 \pm 0,002 ^c | 0,97 | 0,67 | -0,05 | 7,1 |

Tabla 3: Velocidad inicial B_0 , concentración de equilibrio c_e del modelo segundo orden propuesto por Peleg (modificado por Bucic-Kojić et al., 2007) en la extracción de compuestos fenólicos a las relaciones de 20, 25, 30 g de hojas de yerba mate/0,2L de agua y solvente hidroalcohólico al 50% a 40° C, (valor promedio \pm error estándar).

| Relación S/L (g/0,2 L) | $B_0=(1/K_1)$ (g GAE/100g min) | $c_e= 1/K_2$ (g GAE/100g) | R^2 | Bondad del ajuste | | |
|---------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-------|-------------------|-------|--------|
| | | | | RMSE | MBE | EP (%) |
| 20 | 26,000 \pm 0,004 ^a | 9,416 \pm 0,002 ^a | 0,97 | 0,45 | -0,01 | 4,6 |
| 25 | 13,40 \pm 0,01 ^b | 10,322 \pm 0,002 ^b | 0,97 | 0,57 | -0,03 | 6,2 |
| 30 | 12,00 \pm 0,01 ^b | 12,860 \pm 0,002 ^c | 0,97 | 0,67 | -0,05 | 7,1 |

En la figura 2 se muestran los datos experimentales y predichos por el modelo propuesto por Linares et al., 2010, donde se observan la etapa rápida (lavado), seguida de una etapa lenta (difusión).

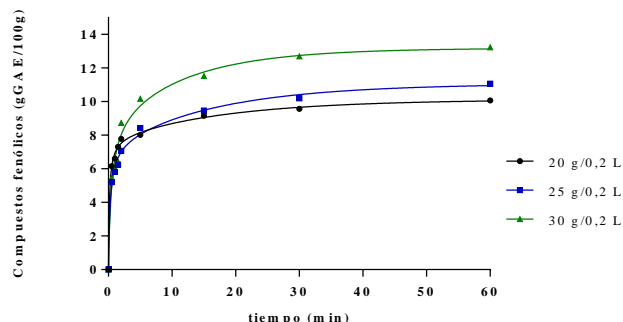


Figura 2 Datos experimentales y modelo de Linares et al. para la extracción de compuestos fenólicos a la relación de 20, 25 y 30 g de hojas de yerba mate/0,2L de agua y solvente hidroalcohólico al 50% a 40° C.

Los valores de las constantes obtenidos de la ec. 7, se muestran en las Tablas 4 y 5.

Tabla 4: Constantes cinéticas del modelo cinético de Linares et al., 2010, a las relaciones de 20, 25, 30 g de hojas de yerba mate/0,2L de agua y solvente hidroalcohólico al 50% a 40° C, (valor promedio \pm error estándar).

| Relación S/L (g/0,2 L) | c_{∞}^w (g GAE/ 100g) | c_{∞}^d (g GAE/ 100g) | c_{∞} (g GAE/ 100g) | Bondad del ajuste | | | |
|---------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-------------------|------|--------|--------|
| | | | | R ² | RMSE | MBE | EP (%) |
| 20 | 7,8 \pm 0,2 ^a | 2,3 \pm 0,2 ^a | 10,1 \pm 0,3 ^a | 0,99 | 0,15 | -0,001 | 1,57 |
| 25 | 7,5 \pm 0,3 ^a | 3,6 \pm 0,3 ^a | 11,0 \pm 0,6 ^a | 0,99 | 0,24 | -0,002 | 2,79 |
| 30 | 9,2 \pm 1,1 ^a | 4,1 \pm 0,9 ^a | 13,2 \pm 1,9 ^a | 0,98 | 0,51 | -0,008 | 5,59 |

Tabla 5: Constantes cinéticas del modelo cinético de Linares et al., 2010, a las relaciones de 20, 25, 30 g de hojas de yerba mate/0,2L de agua y solvente hidroalcohólico al 50% a 40° C, (valor promedio \pm error estándar).

| Relación S/L (g/0,2 L) | $T_w^{(1/2)}$ (min ⁻¹) | k_d (min ⁻¹) | Bondad del ajuste | | | |
|---------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------|------|--------|--------|
| | | | R ² | RMSE | MBE | EP (%) |
| 20 | 0,15 \pm 0,02 ^a | 0,06 \pm 0,01 ^a | 0,99 | 0,15 | -0,001 | 1,57 |
| 25 | 0,28 \pm 0,05 ^a | 0,06 \pm 0,01 ^a | 0,99 | 0,24 | -0,002 | 2,79 |
| 30 | 0,5 \pm 0,1 ^a | 0,08 \pm 0,03 ^a | 0,98 | 0,51 | -0,008 | 5,59 |

El ANOVA indicó que la variación de las relaciones yerba mate/solvente hidroalcohólico no influyó sobre los valores de los parámetros, c_{∞}^w , c_{∞}^d y c_{∞} , por lo que podría seleccionarse la menor relación de yerba mate/solvente hidroalcohólico, para la optimización del proceso de extracción de compuestos fenólicos.

Linares (2007), habiendo estudiado la cinética de extracción acuosa de cafeína a partir de yerba mate, reporta menores valores de estos parámetros, indicando que la relación yerba mate/agua influye significativamente en las concentraciones en equilibrio c_{∞} .

Wang y Fengyu (2017) estudiaron la cinética de extracción hidroalcohólica de flavonoides totales a partir de *Scutellaria baicalensis* e informaron un aumento en la concentración de estos metabolitos con la relación de sólido/solvente.

En la tabla 6 se muestra que la velocidad inicial del mecanismo de lavado R_0^w no presentó diferencias significativas para las relaciones de 25 y 30 g, presentando diferencia con 20 g de hojas de yerba mate ($p < 0,05$). La mayor velocidad inicial presentó la menor relación de hojas de yerba mate/solvente hidroalcohólico ensayada.

Tabla 6: Velocidad inicial del mecanismo de lavado y relación de concentración de equilibrio de lavado respecto de concentración de equilibrio total, modelo de Linares et al., 2010, a las relaciones de 20, 25, 30 g de hojas de yerba mate/0,2L de agua y solvente hidroalcohólico al 50% a 40° C, (valor promedio \pm error estándar).

| Relación S/L (g/0,2 L) | R_0 (g GAE/100g) min^{-1} | $\frac{c_\infty^w}{c_\infty}$ |
|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 20 | 51 ± 8^a | $0,77 \pm 0,04^a$ |
| 25 | 27 ± 6^b | $0,68 \pm 0,06^a$ |
| 30 | 19 ± 8^b | $0,69 \pm 0,17^a$ |

Similar comportamiento en la velocidad inicial de extracción se ha reportado en estudios cinéticos de extracción de compuestos fenólicos a partir de semillas trituradas de uva (Bucić-Kojić et al. (2007).

La concentración final de compuestos fenólicos de la primera etapa de extracción (mecanismo de transferencia de masa de lavado), se encuentra en el rango del 68 al 77% de la concentración total en el equilibrio (c_∞), indicando que la mayor extracción de compuestos fenólicos se produce en esta etapa.

4. Conclusiones

El estudio de la cinética de extracción de compuestos fenólicos a partir de diferentes relaciones de hojas de yerba mate a una temperatura (40°C) en un solvente hidroalcohólico, presentó buenos ajustes con los modelos de segundo orden propuestos por Peleg (modificado por Bucic-Kojic et al., 2007) y el modelo de Linares. El modelo de Spiro y Jago (1982) no ajustó adecuadamente a los datos experimentales.

La relación yerba mate/solución hidroalcohólica influyó en los valores de velocidades de extracción iniciales (B_0) y (R_0^w) de los modelos de Peleg (modificado por Bucic-Kojic et al., 2007) y de Linares (2010), respectivamente, dando la mayor velocidad inicial para menor relación experimentada.

Esto nos permite concluir que para una optimización a nivel industrial de extracción hidroalcohólica, la menor relación de hojas de yerba mate/solución hidroalcohólica

empleada en esta investigación, sería la óptima para lograr la mayor velocidad inicial de extracción a la temperatura de 40 °C, obteniéndose también una concentración de equilibrio de compuestos fenólicos totales máximo para estas experiencias.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero provisto por la Universidad Nacional de Misiones y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

6. Referencias

1. Amendola, D., De Faveri, D.M. y Spigno D.F. (2010). Grape marc phenolics: extraction kinetics, quality and stability of extracts. *J. Food Eng*, 97, 384–392.
2. Berté, K.A.S., Beurx, M.R., Spada, P.K.D.S., Slavador, M., Hoffmann-Ribani R.(2011).Chemical composition and antioxidant activity of yerba-mate (*Ilex paraguariensis* A.St.-Hil., Aquifoliaceae) extract as obtained by spray drying.*Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59 (10), 5523-5527.
3. Bracesco, N., Sanchez, A. G., Contreras, V., Menini, T. y Gugliucci, A. (2011). Recent advances on *Ilex paraguariensis* research: Minireview,*J. of Ethnopharmacology.Elsevier Ireland Ltd*, 136(3), 378–384.
4. Bucic-Kojic', A.,Planinic', M.,Tomas, S., Bilic', M. yVelic', D. (2007). Study of liquid–solid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds. *J. FoodEng*, 81, 236–242.
5. Dudonné, S., Vitrac, X., Coutière, P.,Woillez, M., Mérillon, J. M. (2009). Comparativestudy of antioxidant properties and total phenolic content of 30 plant extracts of industrialinterest using DPPH, ABTS, FRAP, SOD and ORAC assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 1768-1774.
6. Hartwig, V.G, Brumovsky, L. A, Fretes, M.R. A. (2012)Total Polyphenol Content of Mate (*Ilex paraguariensis*) and Other Plants-derived Beverages. *Journal of Food Research1*, (3), 58-67.
7. ISO (International Organization for Standardization). Norma 14502-1. Determination of total polyphenols in tea-colorimetric method using Folin-Ciocalteau reagent. Part 1. 2004.
8. Jokić S.,Velić D., Bilić M., Bucić-Kojić A., PlaninićM.y Tomas S. (2010). Modelling of the Process of Solid-Liquid Extraction of Total Polyphenols from Soybeans.*Czech J. of Food Sciences*, 28, 3: 206–212.
9. Linares, R. A., Hase L. S., Vergara M. L., Resnik S. L. (2010). Modeling Yerba Mate Aqueous Extraction Kinetics : Influence of Temperature. *Journal of Food Engineering* 97 (4), 471–77.
10. Linares, R. (2007). Estudio del equilibrio y la cinetica de la extraccionacuosa de los componentes solubles de yerba mate elaborada(*Tesis doctoral*). Universidad de Buenos Aires. Argentina.
11. Markowicz Bastos, D. H., Ishimoto, E. Y., Ortiz, M.; Marques, M., Ferri A. F.,Torres, E. (2006). Essential oil and antioxidant activity of green mate and mate tea (*Ilex paraguariensis*) infusions. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19, 538-543.
12. Marques, V. y Farah, A. (2009). Chlorogenic acids and related compounds in medicinal plants and infusions. *Food Chemistry. Elsevier Ltd*, 113(4), 1370–1376.
13. Pagliosa, C. M., Vieira, M. A., Podestá, R.; Maraschin, M., BertelloZeni, A. L., Amante, E. R.; Dias de Mello CastanhoAmboni, R. 2010. Methylxantines, phenolic composition, and antioxidant activity of bark from residues from mate tree harvesting (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.). *Food Chemistry*, 122, 173-178.
14. Peleg, M. (1988) An empirical model for the description of moisture sorption curves. *Journal of FoodScience*, 53 (4), 1216- 1217.
15. Pineda Rivelli, D.; Vitoriano Da Silva, V., DislichRopke, C.; Varella, D., Leite Almeida, R.; HigashiSawada, T.; Berlanga de Moraes Barros, S. 2007. Simultaneous determination of chlorogenic acid, caffeic acid and caffeine in hydroalcoholic and aqueous extracts of *Ilex paraguariensis* by HPLC and correlation with antioxidant capacity of the extracts by DPPH• reduction. *Brazilian J. of P. Sciences*, 43, 215-222.
16. Price W.E., Spitzer J. C. (1994). The kinetics of extraction of individual flavanols and caffeine from Japanese green tea (Sen Cha UjiTsuyu) as a function of temperature. *Food Chemistry*, 50, 19- 23
17. Spiro, M., Jago, D. S. (1982). Kinetics and equilibrium of tea infusion. Part 3. Rotating-disc experiments interpreted by a steady-state model. *Journal of Chemical Society, Faraday Transaction*, 1, 295-305.
18. Schinella, G. R., Troiani, G., Dávila, V., Buschiazzo, P. M., Tournier, H. A. (2000). Antioxidant effects of an aqueous extract of *Ilex paraguariensis*. *Biochemical and Biophysical R. Communications*, 269, 357-360.
19. Turkmen, N., Sari, F. (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, 835-841.
20. Wettasinghe M, Shahidi F. (1999). Antioxidant and free radical-scavenging properties of ethanolic extracts of defatted borage (*Boragoofficinalis* L.) sedes. *Food Chemistry*,67(4), 399-414.
21. Yao, L. H., Jiang, Y. M., Caffin, N.; D'Arcy, B., Datta, N., Liu, X. (2006). Phenolic compounds in tea from Australian supermarkets. *Food Chemistry*, 96, 614-620.