



**Universidad Nacional de Misiones. Facultad de Ciencias Exactas,
Químicas y Naturales. Secretaría de Investigación y Postgrado. Maestría
en Tecnología de los Alimentos**

Maestrando
Emiliano R. Neis

Parámetros cinéticos y de equilibrio de la extracción sólido-líquido del polvo de hojas de yerba mate

**Tesis de Maestría presentada para obtener el título de “Magíster
en Tecnología de los Alimentos”**

“Este documento es resultado del financiamiento otorgado por el Estado Nacional, por lo tanto
queda sujeto al cumplimiento de la Ley N° 26.899”.

Directora
Mgter. Griselda P. Scipioni
Co-Director
Dr. Miguel E. Schmalko

Posadas, Misiones, 2023



Esta obra está licenciado bajo Licencia Creative Commons (CC) Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional. <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>



UNIVERSIDAD NACIONAL DE MISIONES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, QUÍMICAS Y NATURALES

MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS

**Parámetros cinéticos y de equilibrio
de la extracción sólido-líquido
del polvo de hojas de yerba mate**

Emiliano R. Neis

Directora: Mgter. Griselda P. Scipioni

Co-director: Dr. Miguel E. Schmalko

2023

DICTAMEN

Dra. María Marcela Brousse
(FCEQyN - UNaM)

Fecha

Dr. Marcos Gabriel Maiocchi
(FACENA - UNNE)

Fecha

Dra. Sandra Liliana Hase
(FCEQyN - UNaM)

Fecha

Mgter. Griselda Patricia Scipioni
Directora

Fecha

Dr. Miguel Eduardo Schmalko
Co-director

Fecha

CALIFICACIÓN DE LA TESIS:

AGRADECIMIENTOS

A mis directores, Dr. Miguel Schmalko y Mgter. Patricia Scipioni, por sus consejos y por compartir su experiencia en forma desinteresada.

A la Mgter. Mónica Covinich, por compartir su tiempo y su ayuda en el trabajo y en la discusión de ideas.

Al Dr. Santiago Holowaty y a la Dra. Ana Thea, por sus consejos y su ayuda para enfocarme en lo que es importante.

A la secretaria de la Maestría, Jimena, por su apoyo y ánimos de siempre.

Y por sobre todo a Dios, que nunca me soltó la mano.

RESUMEN

La yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hilaire) es un cultivo industrial de gran importancia económica para la provincia de Misiones. Durante la industrialización de la yerba mate se generan grandes cantidades de polvo de hojas, que por su baja granulometría no son agregados en su totalidad al producto terminado. Dada la composición química de la yerba mate, este subproducto puede ser empleado como fuente de bajo costo para la obtención de extractos con alto contenido de compuestos bioactivos. En este sentido, el estudio del equilibrio de la extracción sólido-líquido constituye la base para el cálculo de sistemas de extracción en una y varias etapas. El objetivo de este trabajo fue estudiar el equilibrio de extracción acuosa del polvo de yerba mate a distintas temperaturas.

El polvo de hojas de yerba mate se caracterizó a partir de la determinación de la composición centesimal, de la distribución granulométrica y del contenido de sólidos solubles. La cinética de la extracción se determinó a distintas temperaturas para garantizar las condiciones de equilibrio, y los datos se ajustaron a tres modelos cinéticos. Los datos de equilibrio se estudiaron a distintas concentraciones a 35, 60 y 85 °C. En cada condición se determinaron el índice de retención y la composición del extracto y refinado en equilibrio. Los datos de equilibrio obtenidos se ajustaron a un modelo lineal y a una isoterma de sorción, y se emplearon para la construcción de diagramas de equilibrio triangulares y rectangulares.

El polvo de hojas de yerba mate presentó una composición centesimal similar a la de la yerba mate elaborada y un contenido de sólidos solubles del 45,6%. La determinación de la granulometría indicó que el 64,2% de la muestra quedó retenida entre los tamices de malla 40 y 60. El modelo de extracción en dos pasos fue el que mejor ajustó a los datos cinéticos. El equilibrio a distintas temperaturas se alcanzó entre los 18,6 y 20 minutos. El índice de retención mostró pequeñas variaciones con la temperatura y la concentración del extracto, con un valor promedio de 8,25 g de extracto retenido por g de inerte. Los datos de equilibrio se ajustaron correctamente al modelo lineal, sin diferencias significativas entre 60 y 85 °C. Los resultados encontrados pueden ser aplicados al cálculo analítico o gráfico de sistemas de extracción a distintas temperaturas.

Palabras clave: extracción sólido-líquido, equilibrio, yerba mate, *Ilex paraguariensis*.

ABSTRACT

Yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hilaire) is an industrial crop of great economic importance for the province of Misiones. During the industrialization of yerba mate, significant amounts of leaf powder are generated. Due to their low granulometry, this powder is not entirely added to the finished product. Given the chemical composition of yerba mate, this by-product could be used as a low-cost source for producing extracts with a high concentration of bioactive compounds. In this regard, solid-liquid extraction equilibrium provides the basis for calculating single-stage and multistage extraction systems. This work aimed to study the aqueous extraction equilibrium of yerba mate powder at different temperatures.

The yerba mate leaf powder was characterized by its centesimal composition, granulometric distribution, and soluble solids content. The extraction kinetics was determined to assure equilibrium conditions at different temperatures. Kinetic data were fitted to three models. Extraction equilibrium was studied at varying concentrations at 35, 60, and 85 °C. At each equilibrium condition, the retention index and the composition of the extract and raffinate were determined. Equilibrium data were fitted to a linear model and sorption isotherm and used for assembling triangular and rectangular diagrams.

Yerba mate leaf powder showed a similar centesimal composition to commercial yerba mate and a soluble solids content of 45.6%. The particle size analysis indicated that 64.2% of the sample was retained between the 40 and 60 mesh sieves. The two-step extraction model described the experimental kinetic data most accurately. The equilibrium at different temperatures was reached between 18.6 and 20 minutes. The retention index showed minor variations with both temperature and extract concentration, showing an average value of 8.25 g of retained extract per g of inert solid. The equilibrium data fitted the linear model adequately, with no significant differences between 60 and 85 °C. The results could be applied to analytical or graphical calculations of extraction systems at different temperatures.

Keywords: solid-liquid extraction, equilibrium, yerba mate, *Ilex paraguariensis*.

TABLA DE CONTENIDOS

Capítulo I – Introducción	1
I.1. Alcances y definición del problema de investigación	1
I.2. Objetivo general	2
I.3. Objetivos específicos.....	2
I.4. Justificación.....	2
Capítulo II – Antecedentes	3
II.1. Extracción sólido-líquido	3
II.2. Equilibrio en la extracción sólido-líquido.....	4
<i>II.2.1. Diagramas de equilibrio</i>	6
II.3. Cinética de la extracción sólido-líquido.....	8
<i>II.3.1. Modelos basados en leyes de velocidad</i>	10
<i>II.3.2. Modelo basado en la segunda ley de Fick</i>	11
II.4. Yerba mate	13
Capítulo III - Cuerpo del desarrollo del trabajo de investigación	16
III.1. Metodología de la investigación	16
III.2. Materiales y métodos	16
<i>III.2.1. Nomenclatura de las corrientes y de las composiciones</i>	16
<i>III.2.2. Obtención de las muestras de polvo de hojas de yerba mate</i>	17
<i>III.2.3. Caracterización del polvo de yerba mate</i>	17
<i>III.2.4. Diseño del estudio de equilibrio</i>	21
<i>III.2.5. Determinación de la cinética de extracción</i>	21
<i>III.2.6. Preparación de extractos y refinados de distintas concentraciones</i>	23
<i>III.2.7. Caracterización de extractos y refinados de distintas concentraciones</i> ...	25
<i>III.2.8. Ajuste de los datos de equilibrio</i>	26
<i>III.2.9. Construcción de diagramas de equilibrio</i>	27
III.3. Resultados y discusión.....	28
<i>III.3.1. Caracterización del polvo de hojas de yerba mate</i>	28
<i>III.3.2. Cinética de extracción sólido-líquido</i>	31
<i>III.3.3. Índice de retención</i>	37
<i>III.3.4. Relación de equilibrio</i>	39
<i>III.3.5. Diagramas de equilibrio</i>	44
III.4. Conclusiones	49
Capítulo IV – Propuesta de trabajos futuros	50
Referencias bibliográficas	51
Anexo I – Datos cinéticos de extracción sólido-líquido	60
Anexo II – Datos de equilibrio de extracción sólido-líquido	61

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Compuestos bioactivos extraídos a partir de residuos agroindustriales	5
Tabla 2. Ensayos para la evaluación de la influencia del espesor de la torta de filtración sobre el índice de retención	23
Tabla 3. Fracciones másicas de los componentes para la extracción en el polvo de hojas de yerba mate	29
Tabla 4. Composición centesimal del polvo de hojas de yerba mate	30
Tabla 5. Parámetros cinéticos para el modelo de primer orden.....	31
Tabla 6. Parámetros cinéticos para el modelo de extracción en dos pasos.....	33
Tabla 7. Parámetros cinéticos para el modelo basado en la ley de Fick.....	35
Tabla 8. Variación del índice de retención (r) con el espesor de la torta de filtración ..	37
Tabla 9. Influencia de la concentración del extracto y de la temperatura en el índice de retención.....	38
Tabla 10. Validación experimental de la estimación teórica de X_{SR}	39
Tabla 11. Ajuste de los datos de equilibrio al modelo lineal	41
Tabla 12. Ajuste de los datos de equilibrio al modelo de BET modificado	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama triangular ideal con índice de retención constante	7
Figura 2. Diagrama rectangular ideal con índice de retención constante	8
Figura 3. Curva cinética de extracción típica	9
Figura 4. Proceso de producción de la yerba mate elaborada.....	14
Figura 5. Sistema de extracción en etapa simple	16
Figura 6. Polvo de hojas de yerba mate	17
Figura 7. Izquierda: baño termostático con Erlenmeyer para la extracción. Derecha: disposición empleada para la filtración de la mezcla en equilibrio	24
Figura 8. Distribución granulométrica diferencial (barras) y acumulada (línea) del polvo de hojas de yerba mate.....	29
Figura 9. Datos cinéticos experimentales (puntos) obtenidos a 35 °C y ajustados (línea) al modelo de primer orden	33
Figura 10. Datos cinéticos experimentales (puntos) obtenidos a 35 °C y ajustados (línea) al modelo de extracción en dos pasos	34
Figura 11. Datos cinéticos experimentales (puntos) a 35 °C y ajustados (línea) al modelo basado en la ley de Fick.....	36
Figura 12. Datos de equilibrio obtenidos a 35 °C (×), 60 °C (+) y 85 °C (●).....	40
Figura 13. Ajuste de datos de equilibrio obtenidos a 60 °C al modelo lineal	42
Figura 14. Ajuste de datos de equilibrio obtenidos a 60 °C al modelo de BET modificado	43
Figura 15. Diagrama rectangular obtenido a 60 °C	44
Figura 16. Diagrama rectangular obtenido a 35 °C	45
Figura 17. Diagrama rectangular obtenido a 85 °C	46
Figura 18. Diagrama triangular obtenido a 60 °C.....	46
Figura 19. Diagrama triangular completo a 60°C.....	47
Figura 20. Diagrama triangular obtenido a 35 °C.....	48
Figura 21. Diagrama triangular obtenido a 85°C.....	48

NOMENCLATURA

ANOVA: análisis de varianza

B: término de ajuste en las ecuaciones *II.11*, *II.12* y *II.13*

b: término independiente de la ecuación *III.15*

c_E : concentración de soluto en el extracto fuera del equilibrio ($g\ g^{-1}$)

c_R : concentración de soluto en el refinado fuera del equilibrio ($g\ g^{-1}$)

D: solvente de extracción

D_0 : coeficiente de difusión o difusividad a temperatura de referencia ($m^2\ s^{-1}$)

D_e : coeficiente de difusión efectivo o difusividad efectiva ($m^2\ s^{-1}$)

E: extracto

E_a : energía de activación ($kJ\ mol^{-1}$)

F: alimentación o sólido a extraer

f: fracción de soluto que se extrae en la fase de lavado

F_c : contenido de fibra cruda en base seca ($g/100\ g$)

K_1 : constante de equilibrio de adsorción en la monocapa (ecuación *III.10*)

k_1 : constante de velocidad de extracción de primer orden (min^{-1} o s^{-1})

K_2 : constante de equilibrio de adsorción en multicapas (ecuación *III.10*)

k_d : constante de velocidad de extracción en la fase de difusión (min^{-1} o s^{-1})

K_r : constante de reparto de soluto entre el extracto y el refinado en equilibrio.

K_w : constante de velocidad de extracción en la fase de lavado (min^{-1} o s^{-1})

M: retención de solvente, masa de solvente retenido por unidad de masa de inerte ($g\ g^{-1}$)

MAPE: error absoluto medio porcentual (%)

N_j : fracción másica de inerte en base libre de inerte en la corriente *j*

\emptyset : diámetro de la partícula sólida (*m*)

\emptyset_A : diámetro medio aritmético (*m*)

p: contenido de palo en 100 gramos (*g*)

q_m : capacidad de adsorción de la monocapa en el modelo de BET modificado (ecuación *III.10*)

r: índice de retención, masa de extracto retenido por unidad de masa de inerte ($g\ g^{-1}$)

R: refinado

R^2 : coeficiente de determinación

t: tiempo (*s* o *min*)

$V_{i\epsilon}$: dato determinado experimentalmente

$V_{i(t)}$: dato estimado según un modelo

X_{ij} : fracción másica del componente i en la corriente j (alimentación o refinado)

X'_{ij} : fracción másica del componente i en base libre de inerte en la corriente j (alimentación o refinado)

Y_{ij} : fracción másica del componente i en la corriente j (solvente o extracto)

Y'_{ij} : fracción másica del componente i en base libre de inerte en la corriente j (solvente o extracto)

Γ : posición desde el centro de la partícula esférica (m)

Subíndices:

∞ : equilibrio

d : etapa de difusión

D : solvente

E : extracto

F : alimentación o sólido a extraer

I : sólidos inertes

R : refinado

S : soluto

w : etapa de lavado

CAPÍTULO I – INTRODUCCIÓN

I.1. ALCANCES Y DEFINICIÓN DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

En los últimos años existe un interés creciente por los compuestos antioxidantes, debido a que han sido asociados a la prevención de enfermedades crónicas no transmisibles, como la diabetes, el cáncer y las enfermedades neurodegenerativas (Caban y Lewandowska, 2022; Liczbiński y Bukowska, 2022). Las hojas de la yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hilaire) tienen un alto contenido de compuestos bioactivos con actividad antioxidante, principalmente del grupo de los polifenoles (Mateos et al., 2018; Panzl et al., 2022). Otros compuestos de interés presentes en la planta son las metilxantinas y las saponinas (Hegel et al., 2021; Mateos et al., 2017).

Durante la industrialización de la yerba mate se realiza una operación de molienda fina, donde se generan grandes cantidades de polvo de hojas de baja granulometría. Una parte del polvo generado es agregado a la yerba mate elaborada. La legislación argentina no establece un límite máximo para el contenido de polvo en este alimento, pero la cantidad que se agrega al producto terminado es limitada, ya que compromete la calidad organoléptica del mismo. Otra parte del polvo es utilizado para producir yerba mate en saquitos. Sin embargo, la porción de menor granulometría es descartada y constituye un subproducto de la industria yerbatera. De esta manera, el polvo de hojas generado en el procesamiento podría emplearse como una fuente de bajo costo para la obtención de extractos de yerba mate.

En este sentido, es de interés el estudio de la extracción sólido-líquido aplicada a la obtención de extractos de yerba mate. En la bibliografía existe una gran cantidad de trabajos destinados a la optimización de las condiciones de operación para la extracción de distintas matrices alimentarias (Muthusamy et al., 2019; Shi et al., 2022; Tan et al., 2020). Sin embargo, en la mayoría de estos trabajos se investiga la operación en una etapa, y los trabajos que estudian la operación en varias etapas son escasos (Bessa et al., 2017; Castillo-Santos et al., 2016; Vázquez-León et al., 2019). Las operaciones en varias etapas en contracorriente resultan de particular interés, ya que maximizan la eficiencia de la operación (Ibarz y Barbosa-Cánovas, 2005).

El cálculo de sistemas de extracción de una o varias etapas puede realizarse tanto en forma analítica como gráfica. Ambos métodos de cálculo se basan en dos parámetros de equilibrio: el índice de retención y la relación de equilibrio, que describe la composición

de las fases a distintas concentraciones (Green y Perry, 2008). En este sentido, para el cálculo de operaciones de extracción en una y varias etapas es necesario un estudio previo del comportamiento de equilibrio del sistema. Este estudio debe iniciarse con la determinación de la cinética de extracción, de modo de garantizar que el sistema se encuentre en dicha condición de equilibrio (Faggion et al., 2016; Sampaio Neto et al., 2020).

I.2. OBJETIVO GENERAL

Determinar el comportamiento de equilibrio de la extracción acuosa del polvo de hojas de yerba mate a distintas temperaturas.

I.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar el polvo de hojas de yerba mate mediante la determinación de la distribución granulométrica y la composición centesimal.
- Determinar el tiempo para alcanzar el equilibrio mediante el estudio de la cinética de extracción acuosa del polvo de hojas de yerba mate, para garantizar las condiciones de equilibrio a distintas temperaturas.
- Determinar el índice de retención y las composiciones de las fases en equilibrio a distintas concentraciones y temperaturas.
- Construir diagramas como los usados en la bibliografía para representar gráficamente los datos de equilibrio obtenidos.

I.4. JUSTIFICACIÓN

El polvo de hojas de yerba mate tiene escasa aplicación industrial, por lo que la obtención de extractos a partir de este subproducto es una forma de agregar valor a la cadena productiva de la yerba mate. El estudio del equilibrio de la extracción sólido-líquido constituye el fundamento de las operaciones de una y varias etapas, dado que se realizan considerando etapas de equilibrio y no en un estado dependiente del tiempo (Green y Perry, 2008). En este sentido, el estudio cinético de la extracción es necesario para garantizar que el sistema en estudio se encuentre en equilibrio en las condiciones de operación estudiadas.

CAPÍTULO II – ANTECEDENTES

II.1. EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO

La extracción sólido-líquido es una operación unitaria que implica la transferencia de uno o más componentes contenidos en una matriz sólida a una fase líquida. En la bibliografía se utilizan diferentes nombres para referirse a esta operación: extracción con solventes, lixiviación, maceración y percolación, entre otros (Ibarz y Barbosa-Cánovas, 2005). En todos los casos, un sólido se pone en contacto con un solvente en condiciones de operación determinadas. En la ingeniería de alimentos se ha estudiado en forma más extendida la extracción sólido-líquido de matrices vegetales, empleando diferentes partes de la planta como hojas, tallos, cortezas, frutos, flores y semillas (Aguirre Calvo et al., 2018; Cassol et al., 2019; Liu et al., 2019; Mosca et al., 2018).

Desde el punto de vista operativo, en un sistema de extracción se consideran tres componentes: el soluto, el solvente y los sólidos inertes. Aunque el objetivo de una operación de extracción puede ser un único compuesto o un grupo de compuestos, el soluto es una mezcla compleja de todas las especies presentes en el sólido que son solubles en el solvente. Por el contrario, los inertes corresponden a la fracción del sólido que es insoluble en el solvente seleccionado. De esta manera, el sólido a extraer contiene al menos dos componentes: soluto y sólidos inertes. Cuando el solvente de extracción es agua o una solución acuosa, el sólido a extraer puede contener también cierta cantidad de solvente (Vázquez-León et al., 2019).

Luego de la extracción se separan dos corrientes: el extracto y el refinado. El extracto es una solución del soluto en el solvente. Dependiendo de la eficiencia de la separación de las corrientes, el extracto puede tener también una fracción de sólidos inertes. Sin embargo, es habitual suponer que la separación es completa y que el contenido de inertes en el extracto es despreciable (Faggion et al., 2016; Meullemiestre et al., 2016). Dependiendo del objetivo del proceso, el extracto separado puede ser sometido a operaciones de concentración, clarificación, purificación, encapsulación y/o secado (Bindes et al., 2019; Gerke et al., 2017; Sarabandi et al., 2019). Por su parte, el refinado es una mezcla de los tres componentes en el sistema: soluto, solvente y sólidos inertes.

La extracción sólido-líquido es una operación ampliamente utilizada en la industria de alimentos. Varios procesos involucran operaciones de extracción sólido-líquido que se realizan a gran escala, como la producción de azúcar de remolacha, de aceite de semillas

oleaginosas o de productos instantáneos como el té o el café (Ibarz y Barbosa-Cánovas, 2005). En la literatura académica, existe una gran cantidad de trabajos sobre la extracción de varios componentes de matrices vegetales. Algunos trabajos se centran en recuperar como soluto un compuesto en particular, como proteínas, pectinas o pigmentos (Accoroni et al., 2020; Derrien et al., 2017; Mao et al., 2021). Otros trabajos se centran en la extracción de los sólidos solubles en general, utilizando cultivos industriales como el café, el té y la moringa (Bindes et al., 2019; Moroney et al., 2015; Vázquez-León et al., 2019).

Sin embargo, la mayor parte de los trabajos actuales de investigación en extracción sólido-líquido se centran en la obtención de compuestos bioactivos, donde los compuestos antioxidantes y en especial los polifenoles son los de mayor interés. En particular, la extracción de compuestos bioactivos a partir de residuos agroindustriales de origen vegetal representa una fuente de bajo costo para la obtención de estos compuestos. Estos residuos habitualmente son descartados o utilizados como alimento para animales, por lo que la extracción de solutos de interés comercial tiene un impacto económico y ambiental positivo en la industria alimentaria (Bonfigli et al., 2017; Gómez-Mejía et al., 2019; Kaderides et al., 2019). En la Tabla 1 se presenta un resumen de varios trabajos que abordan la extracción de diferentes compuestos bioactivos de interés a partir de estos residuos.

II.2. EQUILIBRIO EN LA EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO

El cálculo de las operaciones de transferencia de masa está basado en el conocimiento del comportamiento de equilibrio del sistema en cuestión. Por ejemplo, en la destilación binaria se utilizan curvas de equilibrio líquido-vapor que representan cómo se reparten los componentes de una mezcla entre las fases inmiscibles (líquido y vapor) en distintas condiciones. Por su parte, en la extracción líquido-líquido se utilizan diagramas que describen la distribución de uno o más solutos entre dos fases líquidas inmiscibles (McCabe et al., 2007; Treybal, 1984). Sin embargo, en la extracción sólido-líquido la consideración de equilibrio no es la misma, dado que el extracto y el refinado no son verdaderas fases inmiscibles (Green y Perry, 2008). Esto se debe a que en el refinado necesariamente queda cierta cantidad de extracto retenido, dado que no es posible la separación perfecta de las dos corrientes. En este sentido, el término “*corriente*” es más apropiado para designar al extracto y al refinado. Sin embargo, el uso del término “*fase*” está ampliamente extendido en la literatura, y es el que se usa en este trabajo.

Tabla 1. Compuestos bioactivos extraídos a partir de residuos agroindustriales

Fuente	Planta	Soluto	Referencia
Pieles y cáscaras	Granada (<i>Punica granatum</i>)	Polifenoles	Kaderides et al. (2019)
	Cítricos	Polifenoles	Gómez-Mejía et al. (2019)
	Uvas (<i>Vitis vinifera</i>)	Antocianinas	Tan et al. (2020)
	Berenjena (<i>Solanum melongena</i>)	Polifenoles y pigmentos	Sarabandi et al. (2019)
Semillas	Aguacate (<i>Persea gratissima</i>)	Polifenoles	Segovia et al. (2016)
	Mango (<i>Mangifera indica</i>)	Polifenoles	Torres-León et al. (2017)
	Aceituna (<i>Olea europea</i>)	Péptidos bioactivos	Esteve et al. (2015)
Orujo	Uva (<i>Vitis vinifera</i>)	Antocianinas	González et al. (2020)
		Polifenoles	Tao et al. (2014)
	<i>Aronia melanocarpa</i>	Antocianinas	Galván D'Alessandro et al. (2014)
	Acerola (<i>Malpighia emarginata</i>)	Polifenoles, carotenoides y ácido ascórbico	Rezende et al. (2017)
	Jengibre (<i>Zingiber officinale</i>)	Polisacáridos bioactivos	Chen et al. (2019)
Otros	Residuos de girasol	Pectinas	Muthusamy et al. (2019)
	Subproductos de espinaca	Luteína y clorofila	Derrien et al. (2017)
	Té negro agotado	Polifenoles	Rajapaksha y Shimizu (2020)
	Café agotado	Polifenoles	Al-Dhabi et al. (2017)

Tradicionalmente, en la literatura en ingeniería química se emplea el concepto de etapa ideal. En una etapa ideal de extracción sólido-líquido se supone que (i) el sólido se extrae con una cantidad de solvente mayor a la necesaria para disolver todo el soluto, (ii) el sólido inerte no adsorbe preferencialmente ni soluto ni solvente y (iii) el tiempo de extracción es suficiente para que la transferencia de masa sea completa (Geankoplis et al., 2018; Treybal, 1984). Entonces, antes de la separación de las fases, la mezcla consiste en una suspensión de sólidos inertes en una solución de concentración homogénea del soluto en el solvente. De esta manera, se alcanza un *equilibrio verdadero* cuando todo el soluto fue disuelto y distribuido uniformemente en el líquido, o bien cuando parte del soluto fue disuelto y el solvente está saturado del mismo (Green y Perry, 2008).

A continuación, la separación de las fases se realiza por filtración, sedimentación o drenado (Treybal, 1984). La cantidad de extracto que queda retenido en el refinado luego de la separación se describe en términos del índice de retención r , que se define como la

masa de extracto retenido por unidad de masa de sólido inerte en el refinado (Ibarz y Barbosa-Cánovas, 2005). En una etapa ideal, el extracto retenido tiene la misma composición que el extracto separado, lo que constituye un estado de *equilibrio práctico* (Green y Perry, 2008). Las desviaciones de la idealidad se atribuyen a (i) la falta de tiempo de extracción para la disolución total del soluto, (ii) la adsorción preferencial del soluto en el sólido inerte y (iii) a la solubilidad parcial del soluto en el sólido inerte, de modo que el soluto no se distribuye igualmente entre las fases en el equilibrio (Geankoplis et al., 2018; Treybal, 1984). Para el cálculo de los sistemas de extracción sólido-líquido en varias etapas, se pueden suponer etapas ideales de equilibrio y el número real se determina mediante un factor de eficiencia (Green y Perry, 2008).

Entonces, para la extracción sólido-líquido se definen dos condiciones de equilibrio: una es la relación de equilibrio de fases, que describe la distribución de soluto entre el extracto y el refinado en equilibrio a distintas concentraciones; y otra es el índice de retención, que describe la cantidad de extracto retenido en el refinado. Para describir la relación de equilibrio de fases se han usado ecuaciones basadas en un coeficiente de distribución (Castillo-Santos et al., 2017; Ochoa-Velasco et al., 2019; Rodríguez-Jimenes et al., 2013; Sampaio Neto et al., 2020), ecuaciones de tipo Langmuir (Bessa et al., 2017; Castillo-Santos et al., 2016) y de tipo exponencial (Ferreira et al., 2022). Si se conoce la relación de equilibrio de fases y el índice de retención se pueden calcular sistemas de extracción en varias etapas en forma analítica o numérica (Bessa et al., 2017; Castillo-Santos et al., 2016; Ferreira et al., 2022; Vázquez-León et al., 2019).

II.2.1. Diagramas de equilibrio

Las soluciones analíticas pueden resultar complejas en los casos en que las relaciones de equilibrio no son lineales o en los que el índice de retención varía con la composición del extracto. En estos casos, los cálculos para los sistemas de extracción pueden realizarse a partir de métodos gráficos. Éstos son métodos aproximados que utilizan diagramas como representaciones gráficas del equilibrio a temperatura constante. Los puntos en los distintos diagramas representan las corrientes de un sistema de extracción con composición másica definida. Para el cálculo de sistema de extracción sólido-líquido se emplean principalmente dos diagramas: el diagrama triangular y el diagrama rectangular (Ibarz y Barbosa-Cánovas, 2005).

II.2.1.1. Diagrama triangular

El diagrama triangular consiste en un triángulo rectángulo en el que en cada vértice se representa un componente puro del sistema: soluto (*S*), solvente (*D*) e inerte (*I*) (Figura 1). Por lo tanto, los lados del triángulo representan mezclas binarias de esos componentes, y un punto interno cualquiera representa una mezcla ternaria.

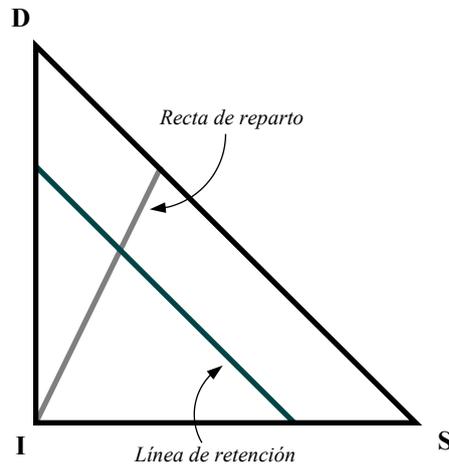


Figura 1. Diagrama triangular ideal con índice de retención constante

Dada la ubicación de un punto en el diagrama, la fracción másica de soluto se determina sobre el eje de abscisas y la fracción másica de solvente sobre el eje de ordenadas. Por su parte, la fracción másica de inertes puede determinarse por diferencia (Ibarz y Barbosa-Cánovas, 2005). Si la corriente de extracto se considera libre de inertes, los puntos que representan a extractos de distintas concentraciones se ubican sobre la hipotenusa del triángulo. Por su parte, los puntos que representan a los refinados en equilibrio con extractos de distintas concentraciones se ubican sobre la llamada línea de retención, cuyo lugar geométrico se determina a partir de los datos de fracciones másicas de soluto y solvente en el refinado en el equilibrio. Las rectas de reparto ideales que unen a cada par extracto-refinado en equilibrio pasan por el vértice correspondiente a los inertes (Ibarz y Barbosa-Cánovas, 2005).

II.2.1.2. Diagrama rectangular

Por la naturaleza del diagrama triangular, las líneas que se trazan para los cálculos de extracción se suelen aglomerar hacia el lado izquierdo, correspondiente a bajas concentraciones de soluto. Por lo tanto, en ocasiones es conveniente emplear un diagrama en coordenadas rectangulares, también llamado diagrama libre de inerte (Figura 2).

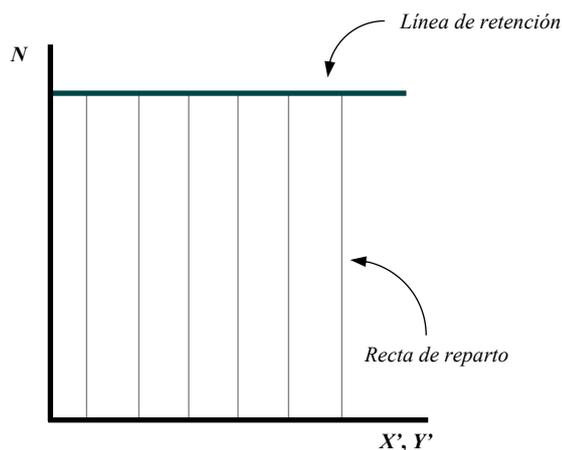


Figura 2. Diagrama rectangular ideal con índice de retención constante

Este diagrama es una gráfica de la fracción de inertes (N) en función de la fracción másica de soluto (X' o Y'), expresando ambas composiciones en base libre de inertes. La fracción de inertes N corresponde a la inversa del índice de retención, y se calcula como masa de inerte por unidad de masa de soluto y solvente. De manera análoga al diagrama triangular, si el extracto se considera libre de inertes los puntos que representan su composición se ubican sobre el eje de abscisas. Por su parte, las composiciones de los refinados se representan sobre la línea de retención determinada experimentalmente. Para el caso ideal, las rectas de reparto que unen extractos y refinados en equilibrio son verticales (Treybal, 1984).

II.3. CINÉTICA DE LA EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO

La determinación de los datos de equilibrio requiere conocer la composición del extracto y el refinado cuando las fases han alcanzado el equilibrio. En este sentido, la cinética de extracción permite establecer el tiempo necesario para alcanzar esta condición. Al poner en contacto el sólido a extraer y el solvente, el mecanismo general de la extracción se desarrolla en los siguientes pasos:

(i) *Penetración del solvente en la matriz sólida.* El solvente penetra en las partículas del sólido por difusión a través de los poros del mismo. Como resultado, las partículas se hinchan y adquieren una estructura menos rígida, facilitando la difusión de los solutos (Hu et al., 2016).

(ii) *Solubilización del soluto.* Las moléculas de soluto están unidas a la matriz sólida por interacciones físicas o químicas que implican fuerzas de van der Waals, puentes de hidrógeno e interacciones dipolo-dipolo (Oliveira et al., 2018). La solubilización requiere

la ruptura de estas interacciones y el cambio de fase de las moléculas del soluto a la fase líquida. Las polaridades relativas del soluto y del solvente determinan las interacciones que existen entre ambos tipos de moléculas (Mokrani y Madani, 2016).

(iii) *Transporte del soluto a la superficie de la partícula.* Luego de la solubilización, las moléculas de soluto son transferidas a la superficie de la partícula por difusión a través de la matriz sólida porosa. La fuerza impulsora de la transferencia de masa es el gradiente de concentración de soluto en la interfase de la partícula sólida y la fase líquida (Rodríguez-Jimenes et al., 2013). El coeficiente de difusión o difusividad se utiliza para describir la velocidad de difusión de un soluto en un sólido. El tamaño de partícula determina la distancia que el soluto debe difundir en el sólido, por lo que influye en la duración de este paso (Yadav et al., 2017).

(iv) *Transporte del soluto al seno de la solución.* Las moléculas de soluto en la interfase son transferidas al seno de la fase líquida, ya sea por convección natural o por convección forzada. En el primer caso, la transferencia de masa se produce por difusión del soluto a través del extracto, mientras que el segundo ocurre cuando el sistema está bajo agitación (Setford et al., 2019).

Las velocidades de penetración del solvente (paso *i*) y solubilización del soluto (paso *ii*) se suelen suponer lo suficientemente más altas que la difusión del soluto en la partícula sólida (paso *iii*), y se las considera agrupadas en un único coeficiente de difusión efectivo D_e (Rodríguez-Jimenes et al., 2013). Especialmente cuando el sistema de extracción está bajo agitación, la difusión del soluto a través del medio sólido poroso es el paso limitante de la velocidad (Farakte et al., 2017; Moroney et al., 2015). A partir del mecanismo de extracción presentado, la curva cinética de extracción típica muestra dos etapas distintivas (Figura 3).

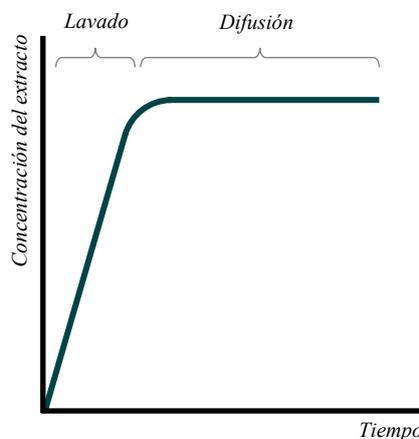


Figura 3. Curva cinética de extracción típica

(i) *Etapa de lavado*. Cuando el sólido entra en contacto con el solvente, la extracción inicia con un período de velocidad de extracción alta y constante. Las moléculas de soluto cercanas a la superficie de la partícula o en células con paredes que perdieron su integridad son transferidas rápidamente a la fase líquida (Xi et al., 2015).

(ii) *Etapa de difusión*. Luego de que una fracción determinada de soluto ha sido “lavada” de las partículas sólidas, la extracción pasa a un período de menor velocidad. Los compuestos solubles en el interior de las células difunden a través de la estructura porosa del sólido hasta alcanzar la superficie, de modo que la transferencia de masa es controlada por la difusión intrapartícula. Si el tiempo de extracción es suficiente, este período se extiende hasta que se alcanza el equilibrio, cuando la tasa de transferencia neta del sólido al líquido es igual a cero (Homayoonfal et al., 2018).

La forma general de la curva cinética de extracción en dos pasos ha sido reportada para varias matrices alimentarias (Dias et al., 2017; Setford et al., 2019; Xi et al., 2015). Además de la determinación del tiempo de equilibrio, el modelado matemático de la cinética de extracción es útil para el diseño, la optimización, el escalado y el control de la operación; al tiempo que proporciona información sobre las propiedades de transferencia de masa, como difusividades y constantes de velocidad de extracción (Bonfigli et al., 2017; Susanti et al., 2019). En la literatura se han aplicado modelos cinéticos tanto empíricos como mecanísticos, entre los cuales los modelos basados en leyes de velocidad de distintos órdenes y los modelos basados en la segunda ley de Fick son algunos de los más utilizados.

II.3.1. Modelos basados en leyes de velocidad

La mayor parte de los trabajos que modelan la cinética de extracción con una ley de velocidad emplean una ecuación de primer orden (Faggion et al., 2016; Liu et al., 2019), introducida por primera vez por Spiro y Siddique (1981). Según este modelo, la transferencia de masa del soluto es impulsada por el gradiente de concentración de soluto entre la partícula sólida y el solvente, despreciando la difusión interna (Gerke et al., 2018). La ecuación diferencial del modelo puede escribirse como:

$$\frac{d(c_E)}{dt} = k_1(c_{E\infty} - c_E) \quad (II.1)$$

donde c_E es la concentración del soluto en el extracto en el tiempo t , $c_{E\infty}$ es la concentración del soluto en el extracto a tiempo infinito y k_1 es la constante de velocidad

de extracción de primer orden. La integración puede hacerse considerando que, si se usa solvente puro, en el tiempo inicial la concentración del soluto en el extracto es cero:

$$c_E = c_{E_\infty}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (II.2)$$

El modelo basado en la ley de velocidad de primer orden se ha modificado para introducir el concepto de las fases de lavado y difusión, y suele atribuirse tanto a Patricelli et al. (1979) como a So y Macdonald (1986). El modelo considera que la extracción ocurre en dos etapas, y que la concentración de soluto en el extracto a tiempo infinito es la suma de la fracción de soluto extraída en la etapa de lavado y en la etapa de difusión (Amrouche et al., 2020; Ferreira et al., 2022; Xi et al., 2015):

$$c_E = c_{E_{w\infty}}(1 - e^{-k_w t}) + c_{E_{d\infty}}(1 - e^{-k_d t}) \quad (II.3)$$

$$c_{E_\infty} = c_{E_{w\infty}} + c_{E_{d\infty}} \quad (II.4)$$

También se puede escribir en la forma equivalente:

$$c_E = c_{E_\infty}[f(1 - e^{-k_w t}) + (1 - f)(1 - e^{-k_d t})] \quad (II.5)$$

donde f es la fracción de soluto extraída en la etapa de lavado y, en consecuencia, $(1 - f)$ es la fracción extraída en la etapa de difusión. Los parámetros del modelo son las constantes de velocidad de extracción para la fase de lavado y la fase de difusión k_w y k_d , respectivamente.

II.3.2. Modelo basado en la segunda ley de Fick

Los modelos derivados de la segunda ley de Fick consideran que la difusión interna gobierna la transferencia de masa, despreciando la resistencia externa. La mayoría de los trabajos utilizan las soluciones propuestas por Crank (1975). Si el coeficiente de difusión puede considerarse constante, la segunda ley de difusión de Fick puede escribirse según:

$$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D_e \cdot \nabla^2 c_R \quad (II.6)$$

donde c_R es la concentración del soluto en la partícula sólida en el tiempo t , y D_e es el coeficiente de difusión efectivo del soluto en la partícula sólida. Para simplificar el modelo, la morfología de las partículas puede aproximarse a esferas o placas planas.

Considerando que las partículas de sólido pueden aproximarse a esferas y que la difusión es significativa únicamente en dirección radial, la ecuación II.6 puede escribirse como:

$$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 X_{SR}}{\partial \Gamma^2} + \frac{2}{\Gamma} \frac{\partial X_{SR}}{\partial \Gamma} \right) \quad (II.7)$$

donde Γ es la posición desde el centro de la partícula esférica. La solución propuesta por Crank (1975) para una esfera de diámetro \emptyset con concentración inicial uniforme y concentración superficial constante viene dada por:

$$\frac{c_R}{c_{R\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[-\frac{n^2 \pi^2 D_e t}{(\emptyset/2)^2} \right] \quad (II.8)$$

Al cabo de poco tiempo, sólo el primer término de la serie solución es significativo (Oreopoulou et al., 2020; Tao et al., 2014). De esta manera, la ecuación se simplifica y se puede escribir como:

$$\frac{c_R}{c_{R\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \exp \left[-\frac{\pi^2 D_e t}{(\emptyset/2)^2} \right] \quad (II.9)$$

Si se trabaja con solvente puro, es de esperar que a tiempo inicial la concentración del extracto sea igual a cero. Sin embargo, para $t = 0$ la ecuación II.9 toma un valor distinto de cero, lo que puede observarse mejor a partir del término independiente de la forma linealizada de la ecuación:

$$\ln \left(\frac{c_{R\infty}}{c_{R\infty} - c_R} \right) = \ln \left(\frac{\pi^2}{6} \right) + \frac{\pi^2 D_e t}{(\emptyset/2)^2} \quad (II.10)$$

La presencia del término independiente distinto de cero ha sido atribuida a varias razones. Algunos autores explicaron que se debe a la elevada velocidad de extracción de soluto en la etapa de lavado, donde la transferencia de masa es tan veloz que es difícil obtener datos experimentales (Oreopoulou et al., 2020). Otros autores indicaron que a pesar del término independiente mostrado en la ecuación II.10, su valor exacto depende de la distribución del soluto y del tamaño y forma de las partículas sólidas (Tao et al., 2014). Por su parte, Mosca et al. (2018) modificaron la ecuación derivada de la ley de Fick introduciendo un término independiente que ajusta mejor a los datos experimentales:

$$\ln \left(\frac{c_{R\infty}}{c_{R\infty} - c_R} \right) = \ln B + \frac{\pi^2 D_e t}{(\emptyset/2)^2} \quad (II.11)$$

De esta manera, la ecuación II.11 puede reescribirse introduciendo el término modificado:

$$c_R = c_{R\infty} \left[1 - \frac{1}{B} \cdot \exp \left[-\frac{\pi^2 D_e t}{(\phi/2)^2} \right] \right] \quad (II.12)$$

Aunque el modelo basado en la ley de Fick se desarrolla en términos de la concentración de soluto dentro de la partícula, suele aplicarse usando la concentración de soluto en el extracto (Oreopoulou et al., 2020; Tao et al., 2014). Esto puede realizarse dado que ambos parámetros varían proporcionalmente. Además, la medición de la concentración del extracto puede hacerse directamente, lo que facilita las determinaciones experimentales. De esta manera, la ecuación II.12 puede escribirse como:

$$c_E = c_{E\infty} \left[1 - \frac{1}{B} \cdot \exp \left[-\frac{\pi^2 D_e t}{(\phi/2)^2} \right] \right] \quad (II.13)$$

II.4. YERBA MATE

La yerba mate (*Ilex paraguariensis* Saint Hilaire) es un cultivo cuyo uso tradicional es la preparación de infusiones y extractos, de amplio consumo en Argentina, Paraguay, Uruguay y el sur de Brasil (Cardozo Junior y Morand, 2016). Las hojas y ramas jóvenes de la planta son industrializadas para obtener la yerba mate elaborada. La forma más habitual de consumo es como mate caliente, empleando agua a 70 – 90°C (Lovera et al., 2019), aunque otras formas de consumo habituales son el tereré, empleando agua o jugos fríos a 4 – 8°C, y el mate cocido, que se consume de forma similar al té (Thea et al., 2016). En el año 2021, el consumo interno de yerba mate en Argentina superó los 282 millones de kilogramos, mientras que otros 35,5 millones de kilogramos fueron destinados al mercado externo (Instituto Nacional de la Yerba Mate [INYM], 2021).

Las etapas del procesamiento de la yerba mate se esquematizan en la Figura 4 (adaptado de Schmalko et al., 2015). Luego de la cosecha y recepción de la materia prima en el establecimiento industrial, se realiza el zapeado por exposición directa a las llamas de combustión de chips o pellets de madera, con el objetivo de inactivar enzimas y reducir el contenido de humedad de la materia prima (Cardozo Junior & Morand, 2016; Schmalko & Alzamora, 2001). Luego, las ramas son secadas en secaderos, habitualmente de cinta, empleando aire caliente o gases de combustión (Holowaty et al., 2022). Las ramas secas

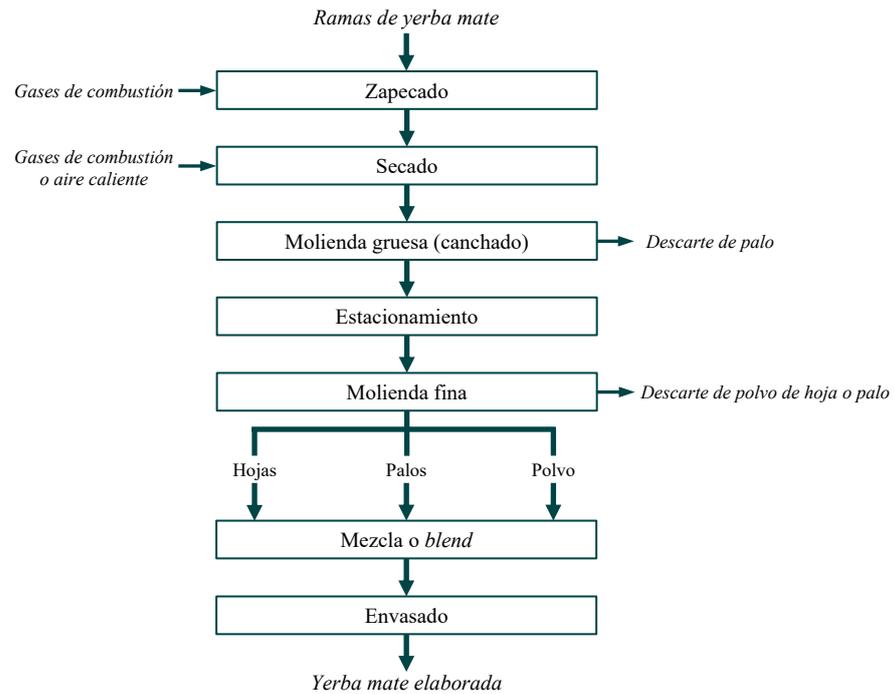


Figura 4. Proceso de producción de la yerba mate elaborada

son sometidas a una molienda gruesa o canchado, para reducir su volumen y aumentar la superficie de contacto con el aire (Schmalko et al., 2015). La regulación argentina establece que el contenido de humedad de la yerba mate canchada, a la salida de esta molienda no debe ser mayor al 5% (INYM, 2017).

A continuación, el producto es estacionado por un tiempo que varía entre 2 y 24 meses, según el método de estacionamiento empleado. Durante este tiempo, se desarrollan el color y los sabores característicos del producto (Holowaty et al., 2016). Luego del estacionamiento, las hojas y los palos son molidos de manera integral o por separado. El producto final es envasado para su comercialización empleando distintas cantidades de hojas, palos y polvo, según el producto deseado (Schmalko et al., 2015). Durante la molienda se generan grandes cantidades de polvo de hojas y, en menor medida, polvo de palos. Por su baja granulometría, este polvo no es agregado en su totalidad al producto final, y constituye un subproducto del proceso (Schenider Teixeira et al., 2016). La regulación argentina refiere como polvo de palo y hojas a la fracción de la yerba mate canchada que pasa el tamiz de malla 40, es decir, de tamaño menor a 420 μm (INYM, 2017). Esta regulación establece que la fracción de polvo en la yerba mate canchada no debe ser mayor al 7%. Sin embargo, a la fecha no existe legislación respecto al contenido máximo de polvo en la yerba mate elaborada.

El polvo de yerba mate ha sido estudiado como material para la producción de fertilizantes (Llive et al., 2020; Schneider Teixeira et al., 2016), para la obtención de un bioadsorbente para la remoción de metales pesados (Copello et al., 2013) y para la producción de un film bioactivo para envases (Reis et al., 2015). Este subproducto también ha sido utilizado en el desarrollo de alimentos adicionados con yerba mate (Neis et al., 2022; Vieira et al., 2008). Además, el polvo se ha empleado como material inerte para encapsular el edulcorante Rebaudiósido A (Scipioni et al., 2010) y minerales como calcio, hierro y magnesio (Schmalko et al., 2012). Dados los beneficios conocidos de la yerba mate, el polvo generado en su procesamiento podría tener varias aplicaciones en el desarrollo de nuevos productos como fuente de bajo costo de compuestos bioactivos (Vieira et al., 2008).

CAPÍTULO III - CUERPO DEL DESARROLLO DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

III.1. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

Las características del equilibrio de extracción acuosa del polvo de hojas de yerba mate se estudiaron a tres temperaturas. En primer lugar, el polvo de yerba mate se caracterizó a partir de la determinación de la composición centesimal, de la distribución granulométrica y del contenido de cada componente de interés para la extracción (soluto, solvente y sólidos inertes). El tiempo de equilibrio se determinó a partir de un estudio de la cinética de extracción, de forma de asegurar que el sistema se encuentre en equilibrio en las distintas condiciones estudiadas. Los datos cinéticos se ajustaron a modelos usados en la bibliografía para determinar parámetros de interés para la transferencia de masa.

Las condiciones de equilibrio se estudiaron a partir de la determinación del índice de retención y de la composición de las fases en equilibrio a distintas concentraciones y temperaturas. Las composiciones de cada fase se determinaron tanto en forma directa (experimentalmente) como en forma indirecta, usando balances de masa. Los datos de equilibrio obtenidos se ajustaron a un modelo lineal y a una ecuación de una isoterma de sorción. Además, a partir de los datos de equilibrio se construyeron los diagramas triangulares y rectangulares a cada temperatura estudiada.

III.2. MATERIALES Y MÉTODOS

III.2.1. Nomenclatura de las corrientes y de las composiciones

La nomenclatura empleada para las corrientes y los componentes de una etapa de extracción está basada en la utilizada por Ibarz y Barbosa-Cánovas (2005) con modificaciones. En la Figura 5 se esquematiza un sistema de extracción en etapa simple.

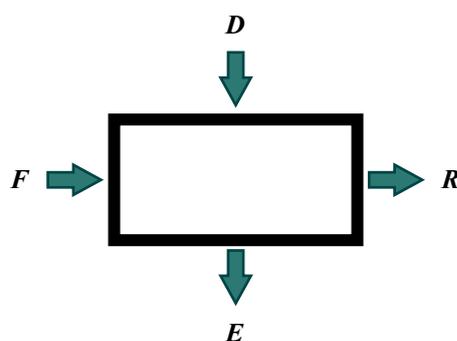


Figura 5. Sistema de extracción en etapa simple

Las flechas representan las corrientes que ingresan y salen del sistema. La corriente de alimentación o sólido a extraer F se pone en contacto con el solvente D . Luego de la extracción, se separan las corrientes de refinado R y extracto E en equilibrio. Cada etapa de un sistema de extracción incluye tanto la extracción como la separación de las corrientes por filtración.

Las composiciones de las corrientes se indican con fracciones másicas. Tradicionalmente, se usa la letra X para las fracciones másicas en las corrientes de alimentación F y refinado R , mientras que la letra Y se usa para las fracciones másicas en las corrientes de solvente D y extracto E . La fracción másica de cada componente en cada corriente se indica con dos subíndices: el primero indica a qué componente del sistema hace referencia la fracción másica, mientras que el segundo indica de qué corriente se trata. Los tres componentes del sistema se indican por las letras S (solute), D (solvente) e I (sólidos inertes). De este modo, X_{DF} indica la fracción másica de solvente en la alimentación, mientras que Y_{SE} indica la fracción másica de soluto en el extracto.

III.2.2. Obtención de las muestras de polvo de hojas de yerba mate

El polvo de hojas de yerba mate (Figura 6) fue provisto por un establecimiento yerbatero, obtenido como descarte a partir de la producción de yerba mate en saquitos¹. Una muestra de polvo de yerba mate de 50 kg se recibió en el mes de octubre de 2019. La masa total de polvo se homogeneizó y se fraccionó en bolsas de polipropileno de entre 800 y 900 g cada una. Las bolsas se sellaron, rotularon y se almacenaron a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta su utilización.



Figura 6. Polvo de hojas de yerba mate

III.2.3. Caracterización del polvo de yerba mate

III.2.3.1. Distribución granulométrica

¹ El establecimiento yerbatero realiza la molienda fina con un molino rotatorio, y emplea la porción de hojas de menor granulometría para la elaboración de mate cocido. Para ello, la yerba mate molida se tamiza en una zaranda. La fracción que pasa esta zaranda corresponde al descarte, y fue la fracción utilizada en este trabajo.

El análisis granulométrico del polvo de yerba mate se realizó en un tamizador automático de laboratorio (modelo LR2006, Zonytest, Argentina), utilizando tamices estandarizados de mallas A.S.T.M. Nro. 30, 40, 60, 70, 80, 100 y 120 (Zonytest, Argentina). Se utilizó una masa de polvo de 1000 g y un tiempo de tamizado de 20 minutos. Los resultados se utilizaron para construir gráficas de distribución diferencial y acumulada de tamaños. A partir de los resultados de este análisis (véase sección III.3.1.1) y a fines de facilitar la separación del extracto y el refinado por filtración, se decidió descartar la fracción de polvo que pasa el tamiz de malla 120 y continuar el trabajo con fracción de mayor tamaño, es decir, mayor a 125 μm . El tamaño de partícula promedio de la muestra de trabajo se expresó mediante el diámetro medio aritmético Φ_A , definido según:

$$\Phi_A = \sum_i^n f_i \cdot \Phi_i \quad (III.1)$$

donde f_i es la fracción másica de cada una de las n fracciones separadas por los tamices, y Φ_i es la media aritmética de los tamaños de apertura de los tamices inferior y superior de una fracción (McCabe et al., 2007).

III.2.3.2. Componentes para la operación de extracción

Desde el punto de vista de la operación de extracción los componentes del sistema son el soluto, el solvente y los sólidos inertes. La determinación de estos componentes en el polvo de hojas de yerba mate se realizó según la metodología descrita a continuación. Todas las determinaciones se realizaron por triplicado.

- **Fracción másica de soluto (X_{SF}).** El contenido de soluto en el polvo de yerba mate se determinó mediante una extracción exhaustiva del mismo (Vázquez-León et al., 2019). Para ello, se colocaron 2 g de polvo de yerba mate en un balón y se agregaron 100 g de agua a temperatura ambiente. El balón se colocó en una manta calefactora (modelo 500, Decalab, Argentina) y se extrajo a ebullición por 20 minutos. Luego de ese tiempo, el extracto se separó con un filtro de acero inoxidable AISI 304 de malla 120. El refinado separado se recuperó y se extrajo otras cuatro veces en las mismas condiciones. Los cinco extractos obtenidos se mezclaron, y el contenido de soluto en el polvo de yerba mate se determinó como el residuo sólido luego del secado en estufa a 103 ± 2 °C hasta peso constante.

- **Fracción másica de sólidos inertes (X_{IF}).** El contenido de sólidos inertes se determinó a partir del refinado agotado obtenido en la determinación del contenido de soluto, luego de secado en estufa a 103 ± 2 °C hasta peso constante.
- **Fracción másica de solvente (X_{DF}).** El contenido de humedad se determinó sobre una porción de 5 g de yerba mate en estufa a 103 ± 2 °C hasta peso constante, según norma IRAM 20503.

III.2.3.3. Composición centesimal

La composición centesimal del polvo de yerba mate se estudió según la metodología descrita a continuación. La determinación del contenido de humedad se describió en la sección anterior. Los resultados se expresaron como porcentaje en base seca.

- **Cenizas.** El contenido de cenizas totales se determinó según norma IRAM 20505 para yerba mate. Se colocaron 5 g de muestra en un crisol de porcelana y se calentaron en mufla a 525 ± 5 °C por 2 h. La muestra calcinada se humedeció con agua, se secó en estufa a 103 ± 2 °C y se volvió a calentar en mufla hasta peso constante. El contenido de cenizas de la muestra se determinó a partir de la masa del residuo de calcinación.
- **Proteínas.** El contenido de nitrógeno proteico se determinó según el método AOAC 920.152, que emplea el método de Kjeldahl. En este método, la materia orgánica se descompone con ácido sulfúrico. El nitrógeno presente forma sulfato de amonio, que con el agregado de hidróxido de sodio forma amoníaco. La mezcla se destila absorbiendo el amoníaco en una solución de ácido bórico, formando iones borato. La cantidad de iones borato formados es proporcional a la cantidad de nitrógeno en la muestra, y se titula con una solución estandarizada de ácido clorhídrico (Nielsen, 2019). El contenido de proteínas en la muestra de polvo de yerba mate se determinó a partir del contenido de nitrógeno proteico, usando 6,25 como factor de conversión.
- **Lípidos.** El contenido de grasas totales se determinó por extracción en un aparato de Soxhlet usando éter de petróleo. Luego de la extracción se evaporó el solvente y el contenido de grasas totales se determinó gravimétricamente.
- **Fibra dietaria.** El contenido de fibra dietaria se determinó según el método enzimático-gravimétrico AOAC 985.29. En este método, la muestra es tratada por duplicado secuencialmente con una α -amilasa, con una proteasa y con una amiloglucosidasa, para eliminar el almidón y las proteínas. Luego, se añade etanol 95% y se filtra el precipitado formado. El residuo se lava secuencialmente con etanol 78%, etanol 95% y acetona, y se

seca a 103 °C. En el residuo de una de las muestras se determina el contenido de proteínas, mientras que en el residuo de la otra muestra se determina el contenido de cenizas. El contenido de fibra dietaria total se determina sustrayendo al peso del residuo de filtrado el peso de las proteínas y de las cenizas.

• **Carbohidratos.** El contenido de carbohidratos se determinó por diferencia del total del peso seco de la muestra, considerando el contenido de cenizas totales, proteínas, lípidos y fibra dietaria determinados anteriormente.

III.2.3.4. Contenido de palo

El contenido de palo en el polvo de yerba mate se determinó a partir de la metodología descrita en el Código Alimentario Argentino. La normativa establece que el contenido de palo en la fracción de la yerba mate elaborada que pasa el tamiz de malla 40 debe determinarse según la norma IRAM 20514. Esta norma estima el contenido de palo según el contenido de fibra cruda, previamente determinado según norma IRAM 20511.

Se colocó 1 g de muestra en un balón y se agregaron 100 mL de solución de ácido sulfúrico 0,255 M. La mezcla se llevó a ebullición por 30 minutos. A continuación, se filtró en caliente con un filtro de vidrio, enjuagando el residuo con agua caliente. El residuo se regresó a un balón y se llevó a ebullición por otros 30 minutos con 100 mL de solución de hidróxido de sodio 0,313 M. Se filtró, y el residuo se enjuagó secuencialmente con 25 mL de solución de ácido sulfúrico 0,255 M, con agua destilada caliente, y con 25 mL de etanol 95% v/v. El filtro y su contenido se secaron en estufa a 103 ± 2 °C hasta peso constante, y luego se llevaron a mufla a 525 ± 5 °C, hasta que se verificó la ausencia de partículas carbonosas. Se pesó y se calculó el contenido de fibra cruda en base seca.

La determinación del contenido de palo a partir del de fibra cruda se basa en correlaciones empíricas entre estos dos parámetros. A partir del resultado de la determinación anterior, el contenido de palo en el polvo de yerba mate se determinó según la ecuación:

$$p = \frac{F_c - 16}{45 - 16} \cdot 100 \quad (III.2)$$

donde p es el contenido de palo en 100 gramos, F_c es el contenido de fibra cruda en base seca, y 16 y 45 son valores medios empíricos de fibra cruda en hojas y palos establecidos en la norma, respectivamente.

III.2.4. Diseño del estudio de equilibrio

Como se mencionó en sección II.2., el estudio del equilibrio de la extracción sólido-líquido a cada temperatura requiere determinar el índice de retención y las composiciones del extracto y el refinado a distintas concentraciones. El equilibrio del sistema polvo de yerba mate – agua se estudió a 35 ± 1 °C, 60 ± 1 °C y 85 ± 1 °C. Las distintas concentraciones se lograron variando la relación sólido-líquido, es decir, las cantidades relativas de sólido F y solvente D empleadas en la extracción. Las relaciones sólido-líquido estudiadas a cada temperatura fueron 2,5; 5; 10; 15 y 20 g de polvo de yerba mate cada 100 g de agua (designadas como 2,5%, 5%, 10%, 15% y 20%, respectivamente). Además, se investigaron cuatro puntos adicionales a altas concentraciones, para incluir en el estudio las condiciones que podrían alcanzarse en un sistema de varias etapas. Asimismo, a la temperatura intermedia (60 °C) se incluyeron las relaciones sólido-líquido de 0,625% y 1,25%, para evaluar el comportamiento del sistema a bajas concentraciones.

III.2.5. Determinación de la cinética de extracción

La determinación de la cinética es necesaria en un estudio de equilibrio de extracción sólido-líquido para asegurar que el sistema ha alcanzado dicho estado. El tiempo de equilibrio depende de condiciones de operación como la temperatura, el tamaño de partícula y la relación sólido-líquido (Rouhani, 2019). Con respecto a este último parámetro, es sabido que a mayor relación sólido-líquido (es decir, mayor cantidad de sólido por unidad de masa de solvente) la velocidad de extracción es menor. Esto se debe a que el gradiente de concentraciones entre las fases disminuye, por lo que el tiempo de equilibrio se incrementa (Oreopoulou et al., 2020; Rouhani, 2019). Por lo tanto, se optó por estudiar la cinética de extracción con la relación sólido-líquido del 20%, que es la mayor relación planteada para las experiencias de equilibrio, partiendo de la hipótesis de que las relaciones más bajas alcanzarán el equilibrio en menos tiempo. El estudio cinético se llevó a cabo a 35 ± 1 °C, 60 ± 1 °C y 85 ± 1 °C.

En un Erlenmeyer se pesaron 10 g de polvo de yerba mate y se adicionaron 50 g de agua a la temperatura del ensayo. La extracción se realizó en un baño termostático (modelo Balus X2, FAC, Argentina), asegurando que la temperatura interna de la mezcla sea la seleccionada para el ensayo. El tiempo de extracción varió entre 30 s y 10800 s (3 h). Una vez cumplido el tiempo planteado, la mezcla se filtró con un filtro de acero

inoxidable de malla 120. La fracción másica de soluto en el extracto se determinó por pérdida de masa en estufa a 103 ± 2 °C hasta peso constante.

Los datos obtenidos se ajustaron al modelo de primer orden (ecuación II.2), al modelo de extracción en dos pasos (ecuación II.5) y al modelo basado en la ley de Fick para una partícula esférica (ecuación II.13), empleando el software estadístico *STATGRAPHICS Centurion XV* (v15.2.06). Se aplicó el modelo basado en la ley de Fick para partículas esféricas debido a la baja granulometría del sólido, empleando el diámetro medio aritmético determinado con la ecuación III.1. Se supuso que durante la extracción no hubo cambios en el tamaño ni en la forma de las partículas de sólido (Sánchez et al., 2017).

A partir de los modelos anteriores se determinaron parámetros de interés para la transferencia de masa como la constante de velocidad de primer orden k_l , las constantes de velocidad para las fases de lavado y difusión k_w y k_d , y el coeficiente de difusión efectivo del soluto en la partícula sólida D_e . Los datos de difusividad del soluto en la partícula a distintas temperaturas se ajustaron a una ecuación de tipo Arrhenius (ecuación III.3) para determinar la difusividad a temperatura de referencia (D_0) y la energía de activación (E_a).

$$\ln D_e = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (III.3)$$

Como parámetros de bondad del ajuste se seleccionaron el coeficiente de determinación R^2 y el error absoluto medio porcentual (*MAPE*), calculado a partir de:

$$MAPE = \frac{100\%}{n} \cdot \sum_{i=0}^n \left| \frac{V_{i(t)} - V_{i(e)}}{V_{i(e)}} \right| \quad (III.4)$$

donde $V_{i(t)}$ y $V_{i(e)}$ son cada uno de los n datos teóricos (estimados según el modelo cinético) y experimentales, respectivamente.

El tiempo de equilibrio se determinó con un modelo seleccionado a partir de la evaluación de ambos parámetros de bondad del ajuste. Los modelos cinéticos empleados describen una aproximación asintótica al valor de equilibrio, es decir, la concentración teórica de equilibrio $c_{E\infty}$ se alcanza a tiempo infinito. A fines prácticos, se optó por considerar que el sistema está en equilibrio cuando la concentración es mayor o igual a $0,995 \cdot c_{E\infty}$.

III.2.6. Preparación de extractos y refinados de distintas concentraciones

Se prepararon extractos y refinados de distintas concentraciones variando la relación sólido líquido. Las diferentes relaciones sólido-líquido pueden lograrse (i) variando la masa de solvente con una masa constante de sólido o (ii) variando la masa de sólido con una masa constante de solvente. En la segunda opción la torta de filtración resulta de diferentes espesores, lo que podría influir en la filtración y, consecuentemente, en el índice de retención. Por lo tanto, en primer lugar, se seleccionó la metodología de trabajo evaluando la potencial influencia del espesor de la torta de filtración sobre el índice de retención.

III.2.6.1. Evaluación de la influencia del espesor de la torta de filtración

La influencia del espesor de la torta de filtración sobre el índice de retención se evaluó realizando tres extractos con la misma relación sólido-líquido, usando diferentes cantidades de sólido. Para esta experiencia se seleccionó una relación del 10% y una temperatura de 60 °C, según se muestra en la Tabla 2. El índice de retención se determinó como se describe en la sección III.2.7.3. Todas las experiencias se realizaron por duplicado. En base a los resultados de este ensayo (véase sección III.3.3.1) se optó por trabajar con una masa constante de sólido, variando la masa de solvente.

Tabla 2. Ensayos para la evaluación de la influencia del espesor de la torta de filtración sobre el índice de retención

Muestra	Masa de yerba mate (g)	Masa de agua (g)
A	0,625	6,25
B	10	100
C	20	200

III.2.6.2. Relaciones sólido-líquido

Se utilizaron relaciones sólido-líquido de 0,625; 1,25; 2,5; 5; 10; 15 y 20%. Se colocaron 10 g de polvo de yerba mate en un Erlenmeyer y se adicionó la masa de agua correspondiente a la relación sólido-líquido en estudio y a la temperatura del ensayo. El Erlenmeyer con la mezcla se colocó en un baño termostático (modelo Balus X2, FAC, Argentina), asegurando que la temperatura interna sea la seleccionada para el ensayo (Figura 7, izquierda). El tiempo de extracción se seleccionó a partir de los resultados de

los estudios cinéticos. Una vez alcanzado el tiempo de equilibrio, el extracto y el refinado se separaron con un filtro de acero inoxidable de malla 120 (Figura 7, derecha). Las fracciones separadas se guardaron en recipientes cerrados herméticamente hasta que alcanzaron temperatura ambiente y se pesaron. Todas las experiencias se realizaron por duplicado.



Figura 7. Izquierda: baño termostático con Erlenmeyer para la extracción. Derecha: disposición empleada para la filtración de la mezcla en equilibrio

III.2.6.3. Puntos adicionales

Para estudiar el comportamiento del equilibrio a altas concentraciones, se incluyeron cuatro puntos adicionales que se prepararon usando como solvente distintas diluciones del extracto obtenido con relación sólido-líquido del 20%, a cada temperatura. En un Erlenmeyer se colocaron 10 g de polvo de yerba mate y se adicionaron 50 g de una dilución del extracto obtenido con relación sólido-líquido del 20%. Las diluciones estudiadas fueron del 25%, 50%, 75% p/p y 100% (sin dilución). De manera similar a lo anterior, el Erlenmeyer con la mezcla se colocó en un baño termostático para lograr la temperatura del ensayo, y las fases se separaron con un filtro metálico de malla 120. Las fracciones separadas se guardaron en recipientes cerrados hasta que alcanzaron temperatura ambiente y se pesaron. Todas las experiencias se realizaron por duplicado.

III.2.7. Caracterización de extractos y refinados de distintas concentraciones

En el extracto y el refinado en equilibrio obtenidos en cada condición estudiada se determinaron las fracciones másica de solvente, soluto e inerte, así como también el índice de retención. Estos valores fueron determinados experimentalmente tanto en forma directa como en forma indirecta usando balances de masa, según la metodología descrita a continuación.

III.2.7.1. Composición de equilibrio del extracto

- **Fracción másica de solvente (Y_{DE}).** Se determinó por pérdida de masa en estufa a 103 ± 2 °C hasta peso constante.
- **Fracción másica de inerte (Y_{IE}).** La corriente de extracto se consideró libre de inerte. Esta suposición está basada en que en el polvo de yerba mate se descartó la fracción que pasa el tamiz de malla 120 y, posteriormente, la filtración fue realizada con una malla metálica del mismo tamaño de apertura. Con ello, puede considerarse que la masa de inertes en el extracto es depreciable, suposición que habitualmente se realiza en los estudios de equilibrio para la extracción (Araújo et al., 2018; Faggion et al., 2016; Meullemiestre et al., 2016).
- **Fracción másica de soluto (Y_{SE}).** A partir de la suposición anterior, la fracción másica de soluto en el extracto se determinó como el residuo sólido de la determinación de la masa de solvente en estufa.

III.2.7.2. Composición de equilibrio del refinado

- **Fracción másica de solvente (X_{DR}).** Se determinó por pérdida de masa en estufa a 103 ± 2 °C hasta peso constante.
- **Fracción másica de inerte (X_{IR}).** Se determinó mediante un balance de inertes para el sistema:

$$F \cdot X_{IF} + D \cdot Y_{ID} = R \cdot X_{IR} + E \cdot Y_{IE} \quad (III.5)$$

Tanto la corriente de solvente como la de extracto son libres de inertes ($Y_{ID} = Y_{IE} = 0$). A partir de la caracterización del polvo de yerba mate se conoce la fracción de inerte en la alimentación (X_{IF}), por lo que la fracción de inertes en el refinado se puede calcular a partir de:

$$X_{IR} = \frac{F \cdot X_{IF}}{R} \quad (III.6)$$

- **Fracción másica de soluto (X_{SR}).** Se determinó por diferencia, considerando las fracciones de solvente (X_{DR}) e inerte (X_{IR}) en esta fase, previamente determinadas. La estimación se validó experimentalmente, determinando X_{SR} en los refinados obtenidos con relaciones sólido-líquido del 5, 10, 15 y 20% a 60 °C, siguiendo la metodología descrita en la sección III.2.3.2. Las experiencias se realizaron por duplicado. Los valores calculados se compararon con los experimentales mediante una prueba t de Student a dos colas con un nivel de confianza del 95%.

III.2.7.3. Determinación del índice de retención

El índice de retención r se define como la masa de extracto retenido por unidad de masa de inerte en el refinado. La masa del refinado R corresponde a la suma de las masas de inerte y de extracto retenido. Partiendo del balance de inertes de la ecuación III.5, dado que las corrientes de solvente y de extracto se consideran libres de inertes se tiene:

$$F \cdot X_{IF} = R \cdot X_{IR} \quad (III.7)$$

La masa de extracto retenido se relaciona con la masa de inerte en el refinado mediante el índice de retención:

$$R = R \cdot X_{IR} + r \cdot R \cdot X_{IR} \quad (III.8)$$

Reemplazando la ecuación III.7 en la III.8 se obtiene:

$$r = \frac{R}{F \cdot X_{IF}} - 1 \quad (III.9)$$

El índice de retención a cada condición estudiada se determinó a partir de la ecuación III.9. La influencia de la temperatura y de la concentración del extracto se evaluó mediante un análisis de varianza (ANOVA) de dos factores usando el software estadístico *STATGRAPHICS Centurion XV* (v15.2.06). Dado que la concentración de extracto es distinta para cada temperatura, este parámetro se consideró como variable discreta, descrita en términos de la relación sólido-líquido (sección III.2.6.2) o de la dilución del extracto para los puntos adicionales (sección III.2.6.3). Las diferencias entre medias se estudiaron mediante la prueba de Fisher LSD con un nivel de confianza del 95%.

III.2.8. Ajuste de los datos de equilibrio

La relación de equilibrio describe la relación de concentraciones de soluto en el extracto y en el refinado en el equilibrio. Los datos experimentales se graficaron en un

diagrama X_{SR} vs. Y_{SE} , y la relación de equilibrio se expresó con dos modelos de la forma $X_{SR} = f(Y_{SE})$.

- **Modelo lineal.** Los datos de equilibrio a cada temperatura se ajustaron a un modelo lineal según la ecuación III.15.

- **Modelo de BET modificado.** Los datos se ajustaron a la ecuación de BET modificada para equilibrio de adsorción en solución (Brião et al., 2022):

$$X_{SR} = \left[\frac{q_m \cdot K_1 \cdot Y_{SE}}{1 + (K_1 - K_2) \cdot Y_{SE}} \right] \left[\frac{1}{1 - K_2 \cdot Y_{SE}} \right] \quad (III.10)$$

donde q_m es la capacidad de adsorción de la monocapa, K_1 y K_2 son las constantes de equilibrio de adsorción en la monocapa y en multicapas, respectivamente (Wang et al., 1998).

III.2.9. Construcción de diagramas de equilibrio

III.2.9.1. Diagrama rectangular

Los datos de equilibrio se representaron en el diagrama rectangular a partir de las fracciones másicas de inerte y de soluto, ambas en base libre de inerte, a cada temperatura estudiada (Ibarz y Barbosa-Cánovas, 2005). La fracción másica de inerte en el refinado en base libre de inerte (N_R) y la fracción másica de soluto en el refinado en base libre de inerte (X'_{SR}) se definen según las ecuaciones III.11 y III.12, respectivamente.

$$N_R = \frac{X_{IR}}{X_{SR} + X_{DR}} \quad (III.11)$$

$$X'_{SR} = \frac{X_{SR}}{X_{SR} + X_{DR}} \quad (III.12)$$

La línea de retención se trazó a partir de los puntos correspondientes al refinado, que se ubicaron representando los valores de N_R en función de X'_{SR} . Los puntos correspondientes al extracto se ubicaron a partir de los valores de N_E y Y'_{SE} . Las definiciones de N_E y Y'_{SE} son análogas a las presentadas en las ecuaciones III.11 y III.12. Dado que los extractos se supusieron libres de inerte, la fracción másica de soluto en el extracto (Y_{SE}) es igual a su análogo en base libre de inerte (Y'_{SE}). Finalmente, se trazaron las rectas de reparto correspondientes a cada par extracto-refinado en equilibrio.

III.2.9.2. Diagrama triangular

Los datos de equilibrio se representaron en el diagrama triangular a partir de las fracciones másicas de solvente y soluto, a cada temperatura estudiada (Ibarz y Barbosa-Cánovas, 2005). La línea de retención se graficó representando los valores experimentales de fracción másica de solvente en el refinado (X_{DR}) en función de los valores de fracción másica de soluto en el refinado (X_{SR}) para cada de relación sólido-líquido estudiada. Los puntos correspondientes al extracto se ubicaron a partir de las fracciones másicas de soluto y solvente (Y_{SE} e Y_{DE}). Finalmente, se trazaron las rectas de reparto de cada par extracto-refinado en equilibrio.

III.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.3.1. Caracterización del polvo de hojas de yerba mate

III.3.1.1. Distribución granulométrica

Los resultados del análisis de distribución granulométrica del polvo de yerba mate se muestran en la Figura 8. El 64,2% en masa de la muestra tiene un tamaño de partícula entre 250 y 425 μm , correspondiente a la fracción retenida entre los tamices de malla 40 y 60. Por su parte el 27,4% de la muestra corresponde a tamaños menores a la fracción mayoritaria, mientras que el 8,4% restante tiene un tamaño mayor al tamiz de malla 40. En otro trabajo realizado en polvo de hojas de yerba mate se informó una granulometría menor, resultando que el 63% del lote estudiado presentó un tamaño menor a 250 μm (Schneider Teixeira et al., 2016). Las diferencias en la granulometría de distintos lotes de polvo de hojas de yerba mate pueden deberse tanto a las distintas técnicas de molienda empleadas en las industrias como a los métodos de separación de partículas por tamaño.

Para continuar este trabajo se descartó la fracción de la muestra de tamaño menor a 125 μm , es decir, que atraviesa el tamiz de malla 120. Esta fracción corresponde al 4,6% en masa del polvo de yerba mate, y se descartó dado que las partículas de tamaño muy pequeño dificultan las separaciones por filtración luego de la extracción (Jovanović et al., 2017). El diámetro medio aritmético \bar{O}_A calculado (sin la fracción descartada) a partir de la ecuación III.1 fue de 317,5 μm .

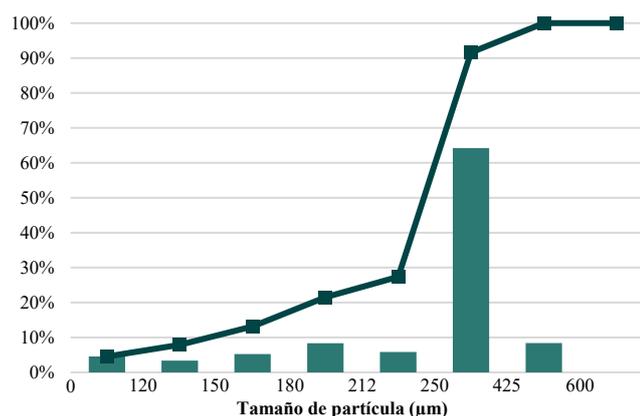


Figura 8. Distribución granulométrica diferencial (barras) y acumulada (línea) del polvo de hojas de yerba mate

III.3.1.2. Componentes para la extracción sólido-líquido

Las fracciones másicas de solvente, soluto y sólidos inertes determinadas en el polvo de hojas de yerba mate se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Fracciones másicas de los componentes para la extracción en el polvo de hojas de yerba mate

Componente	Fracción másica
Solvente	0,042 ± 0,001
Soluto	0,456 ± 0,004
Inerte	0,502 ± 0,004

Resultados expresados como media ± desvío estándar (n = 3).

En la bibliografía se han reportado valores similares a los de este trabajo para sólidos solubles en yerba mate. Holowaty et al. (2016) encontraron fracciones másicas de extracto acuoso en yerba mate con distintos métodos de estacionamiento de entre 0,376 y 0,408. Las diferencias podrían deberse al contenido de palos de la muestra empleada por los investigadores. Por otro lado, Faggion et al. (2016) y Jensen y Zanoelo (2013) reportaron fracciones de solubles de 0,42, usando hojas de yerba mate molidas. Los valores informados por estos autores se encuentran en el orden de los de la Tabla 3.

Con respecto al contenido de humedad, los resultados se encuentran dentro del máximo establecido en el Código Alimentario Argentino de 9,5%, y en un orden similar al reportado para polvo de yerba mate por otros autores (Reis et al., 2015).

III.3.1.3. Composición centesimal

Los resultados para el análisis de composición centesimal en el polvo de hojas de yerba mate se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición centesimal del polvo de hojas de yerba mate

Componente	Resultado (g/100g _{ss})
Humedad	4,38 ± 0,07
Cenizas	6,97 ± 0,03
Proteínas	12,52 ± 0,10
Lípidos	1,86 ± 0,08
Fibra dietaria	45,86 ± 0,05
Carbohidratos	32,80 ± 0,12

Resultados expresados como media ± desvío estándar (n = 2).

El contenido de cenizas totales del polvo de yerba mate se encontró dentro del límite máximo establecido por el Código Alimentario Argentino de 9% sobre el producto seco. Otros autores han informado contenidos de cenizas totales en yerba mate elaborada de entre 4,5 y 7%, resultando mayor en las hojas que en los palos (Frizon et al., 2018; Maiocchi et al., 2016; Souza et al., 2015). En el polvo de yerba mate, Vieira et al. (2008) informaron un contenido de cenizas del 5,7% en base seca, mientras que Schneider Teixeira et al. (2016) indicaron que este parámetro se encontró en torno a 10%.

El contenido de fibra dietaria se encontró en el orden del informado por otros autores para hojas de yerba mate, atribuido principalmente a fibra insoluble (Pagliosa et al., 2010; Prudêncio et al., 2012; Reis et al., 2015). Mientras tanto, el contenido de lípidos resultó menor al informado en otros trabajos (Frizon et al., 2018; Pagliosa et al., 2010). Los valores de proteína en yerba mate reportados en la bibliografía son muy variables, entre 8 y 20% para los palos y 9,5 y 26% para las hojas (Frizon et al., 2018; Prudêncio et al., 2012; Souza et al., 2015). Cabe destacar que estos valores han sido determinados directamente por el método de Kjeldahl (N x 6,25), sin tener en cuenta el contenido de nitrógeno aportado por las metilxantinas, las clorofilas y sus productos de degradación.

Los contenidos de los distintos componentes determinados en este trabajo se encuentran en el orden de los informados en la bibliografía. La variabilidad de los datos puede deberse a diferencias en la yerba mate usada en los distintos trabajos, respecto a las condiciones de cultivo, localización geográfica, época de cosecha, edad de la planta y condiciones de procesamiento.

III.3.1.4. Contenido de palo

El contenido de fibra cruda en el polvo de yerba mate determinado según norma IRAM 20511 resultó de $16,46 \pm 1,17$ g 100 gss⁻¹. En base a este resultado, el contenido de palo determinado según norma IRAM 20514 resultó del 1,2%, por lo que puede considerarse que la muestra de polvo de yerba mate analizada corresponde completamente a hojas. Este resultado tiene relación con el procesamiento seguido en el establecimiento industrial que aportó las muestras.

III.3.2. Cinética de extracción sólido-líquido

Los datos cinéticos obtenidos a las tres temperaturas estudiadas se muestran en el Anexo I.

III.3.2.1. Modelos basados en la ley de velocidad de primer orden

Los resultados obtenidos del ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de primer orden se muestran en la Tabla 5. Se presentan los parámetros cinéticos, el coeficiente de determinación (R^2) y el error absoluto medio porcentual ($MAPE$) correspondientes a cada temperatura.

Tabla 5. Parámetros cinéticos para el modelo de primer orden

Modelo de primer orden (ecuación II.2)				
Temperatura	$c_{E\infty} \cdot 10^2$	k_1 (min ⁻¹)	R^2	$MAPE$
35 °C	$6,47 \pm 0,08^a$	$1,34 \pm 0,10^a$	0,981	3,7%
60 °C	$6,85 \pm 0,06^b$	$2,23 \pm 0,17^b$	0,987	2,8%
85 °C	$7,07 \pm 0,05^b$	$3,28 \pm 0,23^c$	0,993	2,0%

Valores mostrados como parámetro estimado \pm error estándar. Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas para un parámetro cinético a distintas temperaturas (nivel de confianza: 95%).

La constante de velocidad de extracción del modelo cinético de primer orden (k_1) mostró un aumento significativo con la temperatura. Este comportamiento ha sido reportado en la extracción de sólidos solubles de otras matrices (Yadav et al., 2017). Jensen y Zanoelo (2012) estudiaron la cinética de extracción acuosa de yerba mate. Los autores relacionaron la constante de velocidad de primer orden con la temperatura a partir de una ecuación de tipo Arrhenius, de la que se obtuvieron constantes de $7,5 \cdot 10^{-3}$ y $9,4 \cdot 10^{-3}$ min⁻¹ para 35 y 85°C, respectivamente. Estos resultados son significativamente menores a los mostrados en la Tabla 5. Las diferencias pueden ser atribuidas a los distintos tamaños

de partícula usados en ambos trabajos, ya que este parámetro de operación resulta inversamente proporcional a la constante de velocidad de extracción (Yadav et al., 2017).

En la bibliografía se han reportado otros valores de constantes de velocidad de primer orden para la extracción acuosa de yerba mate. Sin embargo, la mayoría de estos valores no son directamente comparables a los encontrados en este estudio, ya sea porque se basan en distintas formas de la ecuación de primer orden o porque modelan la extracción de otro compuesto.

Linares et al. (2010) reportaron valores de constantes de velocidad extracción de primer orden para sólidos solubles de yerba mate a distintas temperaturas. Los autores emplearon una ecuación que incluye una constante de integración, informando un ajuste adecuado a los datos experimentales. Además, indicaron que la constante de velocidad se incrementó con la temperatura según una ecuación de tipo Arrhenius. Sin embargo, dado que en este trabajo se empleó un modelo de primer orden que no considera la constante de integración, los valores obtenidos en el trabajo mencionado no son análogos a los informados en la Tabla 5.

Otros autores informaron constantes de velocidad de primer orden para la extracción de algunos metabolitos de interés en la yerba mate. López et al. (2021) emplearon una ecuación de primer orden con constante de integración para modelar la extracción de polifenoles totales. Los autores informaron constantes del orden de $0,025 \text{ min}^{-1}$, sin diferencias significativas en un rango de temperaturas entre 40 y 70°C. Sin embargo, indicaron que el ajuste logrado con este modelo no fue adecuado, por lo que emplearon otros modelos que resultaron en un mejor ajuste. Gerke et al. (2018) modelaron la extracción de ácido clorogénico, rutina, cafeína y teobromina de hojas de yerba mate empleando un modelo cinético de primer orden sin constante de integración, como el utilizado en este trabajo. Los autores encontraron que la temperatura, la agitación y el tipo de compuesto en estudio influyeron sobre el valor de la constante de velocidad de extracción.

A partir de los valores de R^2 y $MAPE$ de la Tabla 5 puede verse que el ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de primer orden resultó más adecuado a mayor temperatura. En la Figura 9 se muestra el ajuste de los datos cinéticos obtenidos a 35 °C a este modelo.

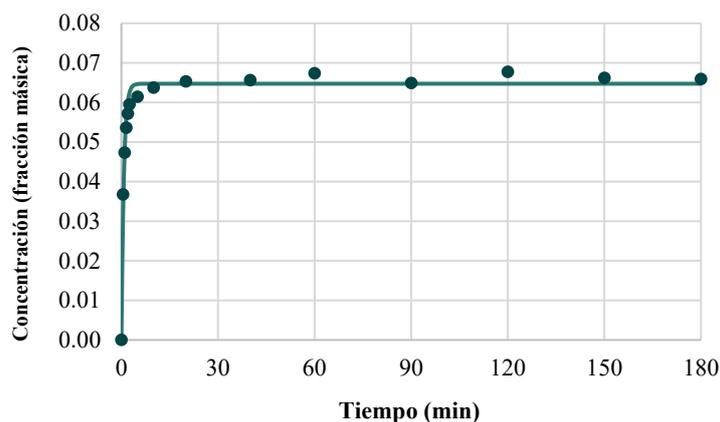


Figura 9. Datos cinéticos experimentales (puntos) obtenidos a 35 °C y ajustados (línea) al modelo de primer orden

Los resultados obtenidos del ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de extracción en dos pasos se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros cinéticos para el modelo de extracción en dos pasos

Modelo de extracción en dos pasos (ecuación II.5)						
Temperatura	$c_{E\infty} \cdot 10^2$	f	k_w (min ⁻¹)	k_d (min ⁻¹)	R^2	MAPE
35 °C	6,62 ± 0,04 ^a	0,82 ± 0,03 ^a	2,01 ± 0,17 ^a	0,18 ± 0,06 ^a	0,997	1,4%
60 °C	7,00 ± 0,03 ^b	0,89 ± 0,02 ^{ab}	2,89 ± 0,15 ^b	0,16 ± 0,06 ^a	0,998	0,9%
85 °C	7,19 ± 0,02 ^b	0,93 ± 0,01 ^b	3,90 ± 0,15 ^c	0,14 ± 0,04 ^a	0,999	0,5%

Valores mostrados como parámetro estimado ± error estándar. Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas para un parámetro cinético a distintas temperaturas (nivel de confianza: 95%).

La constante de velocidad de la fase de lavado (k_w) resultó mayor a la de la fase de difusión (k_d) a las tres temperaturas estudiadas. Esto es esperable, ya que la fase de lavado se caracteriza por una velocidad de extracción elevada, impulsada por la extracción casi instantánea de las moléculas de soluto cercanas a la superficie de la partícula. Por su parte, la fase de difusión está limitada por la difusión del soluto en la partícula (Xi et al., 2015). Las constantes de velocidad de lavado k_w encontradas en este trabajo a distintas temperaturas resultaron aproximadamente un orden de magnitud mayores a las correspondientes constantes de velocidad de difusión k_d . Tao et al. (2014) informaron valores de k_w y k_d que difieren también en un orden de magnitud para la extracción de polifenoles totales de orujo de uva. Por su parte, Dias et al. (2017) encontraron valores de k_w y k_d que difieren en dos órdenes de magnitud. Estos resultados ilustran la importancia de la fase de lavado en la cinética de extracción sólido-líquido.

El aumento de temperatura produjo un incremento de k_w , mientras que k_d no mostró diferencias con el cambio de este parámetro (Tabla 6). De forma similar, la constante k_w

en la extracción de aceite de salvado de arroz con etanol aumentó 0,2 a 1,43 min^{-1} al pasar de 70 a 100°C, mientras que k_d se mantuvo en un valor en torno a 0,02 min^{-1} (Bessa et al., 2017). Esta tendencia también fue reportada en la extracción de polifenoles y de ésteres del ácido tartárico a partir de orujo de uva entre 20 y 50 °C (Tao et al., 2014). Estos resultados son consistentes con los encontrados en este trabajo, y sugieren que la temperatura tiene una mayor influencia en la primera fase de la extracción.

Los valores de f obtenidos (entre 0,82 y 0,93) indicaron que la mayor parte del soluto fue extraída durante la fase de lavado. Asimismo, esta proporción se incrementó significativamente con la temperatura. Esta misma tendencia ha sido encontrada en la extracción de polifenoles a partir de orujo de uvas, y en la extracción de aceite de salvado de arroz (Bessa et al., 2017; Tao et al., 2014). En la extracción acuosa de yerba mate, Linares et al. (2010) encontraron que la fracción de soluto extraído en la fase de lavado varió entre 36 y 59%, y esta proporción mostró una relación directa con la temperatura. Los valores encontrados por los autores resultan significativamente menores a los mostrados en la Tabla 6, lo que podría deberse a que en este trabajo se empleó un menor tamaño de partícula. Al tener una molienda fina, el sólido presenta un área superficial elevada por lo que una proporción importante de moléculas de soluto son lavadas en el primer contacto con la fase líquida (Xi et al., 2015).

En la Figura 10 se muestra el ajuste de los datos cinéticos obtenidos a 35 °C al modelo de extracción en dos pasos. Este modelo mostró un mejor ajuste que el modelo de primer orden, evidenciado a partir de los mejores valores de R^2 y $MAPE$ (Tablas 5 y 6). El modelo de extracción en dos pasos resulta más apropiado para el ajuste de datos cinéticos de extracción, dado que considera las diferencias de la extracción en la fase de lavado y en la de difusión, a pesar de tratarse de un modelo empírico.

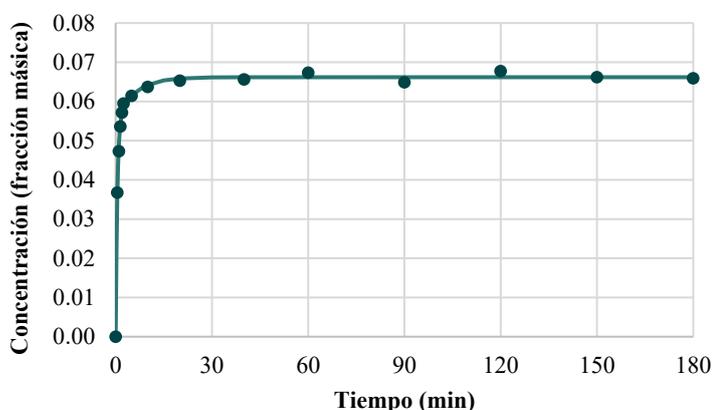


Figura 10. Datos cinéticos experimentales (puntos) obtenidos a 35 °C y ajustados (línea) al modelo de extracción en dos pasos

III.3.2.2. Modelo basado en la ley de Fick

Los resultados obtenidos en el ajuste de los datos experimentales al modelo cinético basado en la ley de Fick para una partícula esférica (ecuación II.13) se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Parámetros cinéticos para el modelo basado en la ley de Fick

Temperatura	$c_{E\infty}$	B	$D_e \cdot 10^{11} (m^2 s^{-1})$	R^2	MAPE
35 °C	$6,48 \pm 0,08^a$	$1,029 \pm 0,041^a$	$5,52 \pm 0,47^a$	0,982	3,5%
60 °C	$6,85 \pm 0,07^{ab}$	$1,008 \pm 0,033^a$	$9,44 \pm 0,77^b$	0,987	2,8%
85 °C	$7,07 \pm 0,05^b$	$1,002 \pm 0,023^a$	$13,95 \pm 1,03^c$	0,993	2,0%

Valores mostrados como parámetro estimado \pm error estándar. Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas para un parámetro cinético a distintas temperaturas (nivel de confianza: 95%).

En la Tabla 7 se muestran las difusividades del soluto en la partícula sólida a distintas temperaturas. Los resultados indicaron un aumento de este parámetro con la temperatura, lo que ha sido descrito en varios trabajos. Castillo-Santos et al. (2017) encontraron que la difusividad de la vainillina en vainas de vainilla aumentó de $1,22 \cdot 10^{-11}$ a $2,43 \cdot 10^{-11} m^2 s^{-1}$ cuando la temperatura se incrementó de 30 a 50 °C. Los autores indicaron que los coeficientes de difusión encontrados a diferentes temperaturas se ajustaron a una ecuación de tipo Arrhenius. Ochoa-Velasco et al. (2019) estudiaron la difusividad de los polifenoles durante la extracción acuosa del té verde, encontrando que este parámetro aumentó de $5,83 \cdot 10^{-11}$ a $14,3 \cdot 10^{-11} m^2 s^{-1}$, con un aumento de temperatura de 50 a 85 °C.

Con respecto a la difusividad de los sólidos solubles en la yerba mate, en la bibliografía se han informado difusividades del orden de 10^{-12} y $10^{-13} m^2 s^{-1}$ entre 18 y 80°C (Jensen y Zanoelo, 2012). En otro estudio se encontraron difusividades de $6,09 \cdot 10^{-11}$ y $9,47 \cdot 10^{-11} m^2 s^{-1}$ a 40 y 70°C, respectivamente (Linares et al., 2010). Estos últimos datos se encuentran en el orden de los hallados en este estudio.

Los valores de energía de activación E_a y difusividad de referencia D_0 obtenidos por regresión lineal a partir de la ecuación III.3 resultaron $17,02 kJ mol^{-1}$ y $4,30 \cdot 10^{-8} m^2 s^{-1}$, respectivamente ($R^2 = 0,998$). En la bibliografía no se han encontrado otros valores de energías de activación para la difusividad de sólidos solubles de yerba mate.

Los intervalos de confianza del 95% calculados para el parámetro de ajuste B incluyen al valor “uno” a las tres temperaturas estudiadas. Dado que este parámetro aparece en un producto en la ecuación II.13, podría quitarse sin afectar significativamente el ajuste de los datos al modelo cinético.

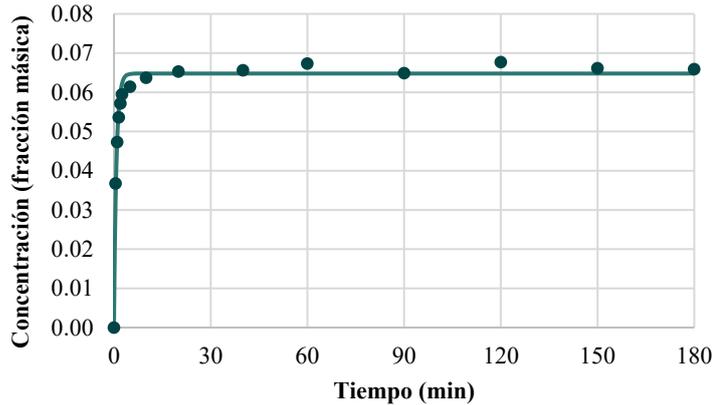


Figura 11. Datos cinéticos experimentales (puntos) a 35 °C y ajustados (línea) al modelo basado en la ley de Fick

En la Figura 11 se muestra el ajuste de los datos obtenidos a 35 °C al modelo basado en la ley de Fick. El ajuste de los datos experimentales a este modelo resulta más adecuado a mayores temperaturas (Tabla 7), de forma similar a lo indicado para el modelo de primer orden. Comparando los parámetros de bondad del ajuste para los tres modelos empleados (Tablas 5, 6 y 7), el modelo de extracción en dos pasos (ecuación II.5) se seleccionó para determinar el tiempo de equilibrio de la extracción.

III.3.2.3. Determinación del tiempo de equilibrio

A partir del modelo de extracción en dos pasos ajustado a cada temperatura, se encontró que el extracto alcanzó la concentración de $0,995 \cdot c_{E\infty}$ aproximadamente a los 20 min, 18,9 min y 18,6 min a 35, 60 y 85 °C, respectivamente. A partir de estos resultados, las experiencias posteriores se realizaron con un tiempo de extracción de 30 minutos como margen de seguridad, tiempo en el que a las tres temperaturas estudiadas la concentración del extracto excede $0,999 \cdot c_{E\infty}$, según la ecuación II.5.

Cabe destacar la similitud entre los tiempos de equilibrio obtenidos a las tres temperaturas estudiadas. Esto es una consecuencia de la baja granulometría de la muestra que, como se discutió, ocasiona que una proporción elevada de soluto sea extraída rápidamente en la fase de lavado. En este sentido, la utilización de un sólido de baja granulometría como el polvo de yerba mate permitiría reducir los costos de operación respecto a un sólido de mayor tamaño al reducir el tiempo necesario para la extracción y, en consecuencia, los requerimientos energéticos de la operación.

III.3.3. Índice de retención

III.3.3.1. Influencia del espesor de la torta de filtración sobre el índice de retención

En la Tabla 8 se muestran los valores de índice de retención r obtenidos para distintos espesores de la torta de filtración con una relación sólido-líquido del 10% a 60 °C.

Tabla 8. Variación del índice de retención con el espesor de la torta de filtración

Masa de yerba mate (g)	Masa de solvente (g)	Índice de retención
0,625	6,25	9,73 ± 0,01 ^a
10	100	8,49 ± 0,03 ^b
20	200	8,09 ± 0,08 ^c

Valores mostrados como promedio ± desvío estándar (n = 2). Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas.

Los resultados indican que el índice de retención disminuye con el aumento del espesor de la torta de filtración. Las diferencias encontradas en este parámetro están relacionadas con la filtración asociada a la extracción, y no con la operación de extracción propiamente dicha. De esta manera, para eliminar del estudio del equilibrio la influencia de esta variable, se optó por trabajar con distintas relaciones sólido-líquido usando una masa constante de sólido y variando la masa de solvente utilizada.

III.3.3.2. Influencia de la temperatura y la concentración del extracto sobre el índice de retención

Los índices de retención determinados a distintas concentraciones de extracto y temperaturas se muestran en la Tabla 9. La interacción de los factores del ANOVA no resultó significativa ($p = 0,142$), por lo que se eliminó del análisis. Ambos factores estudiados resultaron significativos, y se realizaron las comparaciones de medias marginales por nivel con la prueba de Fischer LSD.

Aunque para ambos factores estudiados las pruebas de rangos múltiples indicaron diferencias estadísticamente significativas para algunos grupos de medias, los valores experimentales promedio son muy próximos entre sí. Debido a la simplicidad que presenta la resolución de sistemas en varias etapas cuando el índice de retención es constante (Bessa et al., 2017), el índice de retención puede considerarse constante con un error razonable para las concentraciones de extracto y temperaturas estudiadas. Para los cálculos podría emplearse tanto el valor promedio correspondiente a cada temperatura

mostrado en la Tabla 9, como un valor promedio general de $8,25 \pm 0,04$ (intervalo de confianza del 95%).

Tabla 9. Influencia de la concentración del extracto y de la temperatura en el índice de retención

		Temperatura				
		35 °C	60 °C	85 °C		
Conc. del extracto	Relación sólido-líquido	2,5%	$8,37 \pm 0,07$	$8,50 \pm 0,02$	$8,33 \pm 0,10$	$8,40 \pm 0,10^a$
		5%	$8,09 \pm 0,33$	$8,48 \pm 0,12$	$8,21 \pm 0,01$	$8,26 \pm 0,24^{ab}$
		10%	$8,39 \pm 0,07$	$8,49 \pm 0,04$	$8,07 \pm 0,17$	$8,32 \pm 0,22^{ab}$
		15%	$8,48 \pm 0,05$	$8,25 \pm 0,22$	$8,22 \pm 0,12$	$8,32 \pm 0,17^{ab}$
		20%	$8,01 \pm 0,08$	$8,08 \pm 0,02$	$8,18 \pm 0,04$	$8,09 \pm 0,08^c$
	Puntos adicionales	25%	$8,23 \pm 0,27$	$8,23 \pm 0,05$	$8,21 \pm 0,13$	$8,22 \pm 0,14^{bc}$
		50%	$8,19 \pm 0,07$	$8,27 \pm 0,04$	$8,23 \pm 0,06$	$8,23 \pm 0,06^{bc}$
		75%	$8,15 \pm 0,11$	$8,30 \pm 0,02$	$8,22 \pm 0,16$	$8,23 \pm 0,11^{bc}$
		100%	$8,18 \pm 0,20$	$8,29 \pm 0,02$	$8,12 \pm 0,09$	$8,20 \pm 0,13^{bc}$
			$8,23 \pm 0,19^{ab}$	$8,32 \pm 0,15^a$	$8,20 \pm 0,11^b$	

Valores mostrados como promedio \pm desviación estándar ($n = 2$). Letras diferentes indican diferencias significativas entre medias en una misma fila o columna.

El resultado de r encontrado en este trabajo resulta considerablemente mayor a otros reportados en la bibliografía para la extracción de matrices vegetales con solventes orgánicos, en el orden de $0,96 - 3,9$ (Arguelles-Peña et al., 2021) y $0,46 - 1,39$ (Araújo et al., 2018). Esto puede explicarse por la influencia de la polaridad del solvente de extracción sobre el índice de retención. Los solventes polares tienen una mayor tendencia que los solventes orgánicos a interactuar con la matriz vegetal, compuesta principalmente por fibras y otras macromoléculas con grupos funcionales hidrofílicos. Araújo et al. (2018) compararon los índices de retención de distintos solventes orgánicos en dos matrices vegetales, encontrando que los índices aumentaron con la polaridad del solvente. Kashaninejad et al. (2021) estudiaron la variación del índice de retención en la extracción de hojas de moringa, usando solventes con distintas proporciones de etanol-agua. Los autores encontraron que r aumentó con la proporción de agua en la mezcla, alcanzando un valor de 9,5 para agua pura. Este resultado se encuentra en el orden de los valores determinados en el presente estudio.

Por otra parte, otro factor que explica los valores relativamente elevados de r es el tamaño de partícula del sólido empleado. En la bibliografía se ha reportado que el índice de retención aumenta con la disminución del tamaño de partícula. Arguelles-Peña et al. (2021) compararon los índices de retención de dos tamaños de partícula en la extracción de aceite de semilla de moringa con etanol, encontrando que r aumentó de 1,0 a 3,1 cuando el tamaño de partícula se redujo de un rango de $1 - 4,5$ mm a un tamaño menor a

0,85 mm. Por otra parte, Vázquez-León et al. (2019) trabajaron con hojas de moringa molidas entre 0,22 y 0,59 mm, encontrando un r de 6,9 al usar una mezcla etanol-agua 80:20 como solvente. Comparativamente, los autores indicaron que el valor de r se redujo a 5,7 cuando usaron hojas de moringa enteras, sin especificar la granulometría. Los autores de ambos trabajos atribuyeron los mayores valores de r a que un lecho de partículas de menor tamaño afecta la separación de las fases por gravedad. En este sentido, un lecho más permeable permitiría una mejor separación de las corrientes, resultando en menores índices de retención (Navarro y Rodrigues, 2018).

Con respecto a la extracción acuosa en yerba mate, Faggion et al. (2016) informaron valores de retención de solvente (M), expresado como masa de solvente retenido por unidad de masa de inerte. Los autores encontraron valores de M de entre 3,23 y 4,6, indicando que la temperatura no influyó sobre este parámetro. El tamaño de partícula empleado en el trabajo mencionado (fracción retenida entre los tamices 12 y 20 de la serie Tyler) fue significativamente mayor al empleado en este trabajo. Como se discutió previamente, esto resulta en una menor retención de extracto en el refinado.

III.3.4. Relación de equilibrio

III.3.4.1. Validación de la estimación de X_{SR}

En la determinación de la composición del refinado, la fracción másica de solvente X_{DR} se determinó experimentalmente, la fracción másica de inerte X_{IR} se determinó a partir de un balance de masa (ecuación III.9) y la fracción másica de soluto X_{SR} se determinó por diferencia respecto a la unidad. En la Tabla 10 se muestran los valores experimentales obtenidos para la validación de la estimación de X_{SR} . Asimismo, se muestran los valores teóricos y los valores p de las pruebas t de Student de diferencia de medias.

Tabla 10. Validación experimental de la estimación teórica de X_{SR}

Relación sólido-líquido	$X_{SR} \cdot 10^2$ (teórico)	$X_{SR} \cdot 10^2$ (experimental)	Valor p
5 %	3,02 ± 0,05	2,96 ± 0,05	0,349
10 %	4,83 ± 0,06	4,85 ± 0,01	0,676
15 %	6,37 ± 0,19	6,42 ± 0,09	0,760
20 %	7,77 ± 0,03	7,76 ± 0,01	0,945

Valores mostrados como promedio ± desviación estándar (n = 2).

Para las cuatro relaciones sólido-líquido estudiadas, los valores p obtenidos indican que no existen diferencias significativas entre los valores experimentales y teóricos, con un nivel de confianza del 95%. Por lo tanto, puede inferirse que la determinación teórica realizada para X_{SR} es adecuada. Otros autores han realizado estimaciones teóricas de X_{SR} en estudios de equilibrio de extracción sólido-líquido, pero dichas estimaciones no fueron validadas experimentalmente (Araújo et al., 2018; Faggion et al., 2016).

III.3.4.2. Relación de equilibrio de fases

Las composiciones del extracto y el refinado en equilibrio a diferentes concentraciones y a las tres temperaturas estudiadas se muestran en la Figura 12. Los datos de equilibrio obtenidos se detallan en el Anexo II.

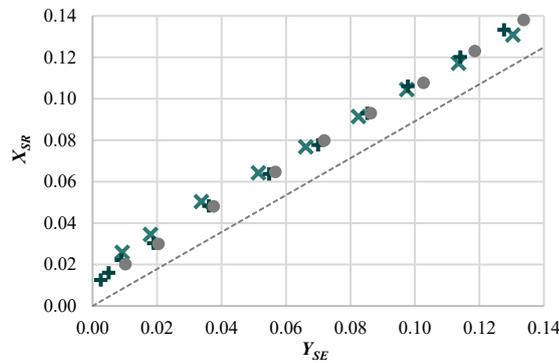


Figura 12. Datos de equilibrio obtenidos a 35 °C (x), 60 °C (+) y 85 °C (●)

Varios autores ajustaron los datos de equilibrio de extracción sólido-líquido a un modelo lineal, usando una ecuación de la forma:

$$X_{SR} = K_r \cdot Y_{SE} \quad (III.13)$$

donde K_r es una constante de reparto que describe la distribución del soluto entre las fases en el equilibrio (Castillo-Santos et al., 2017; Rodrigues et al., 2010; Rodríguez-Jimenes et al., 2013; Sampaio Neto et al., 2020). La ecuación III.13 tiene la forma de la ecuación de equilibrio ideal, que depende únicamente del índice de retención (Ibarz y Barbosa-Cánovas, 2005):

$$X_{SR} = \frac{r}{r + 1} \cdot Y_{SE} \quad (III.14)$$

De esta manera, el equilibrio es ideal si K_r (ecuación III.13) equivale a la pendiente de la ecuación III.14. En la Figura 12 se muestra en líneas punteadas la relación de equilibrio

ideal, obtenida según la ecuación III.14 con el índice de retención promedio general determinado según se describió en la sección III.3.3.2. Puede observarse que los datos experimentales muestran desviaciones importantes respecto a la idealidad. Sin embargo, los datos de equilibrio a distintas temperaturas resultan similares. A partir de la Figura 12 puede verse que la separación real es menos eficiente que la separación ideal, ya que para una concentración de soluto en el extracto (Y_{SE}) dada, la concentración de soluto en el refinado (X_{SR}) experimental resulta mayor a la ideal.

Las desviaciones del equilibrio ideal han sido atribuidas a que (1) el tiempo de contacto ha sido insuficiente para completar la transferencia de masa, (2) el soluto adsorbe preferentemente en el sólido y (3) el soluto es parcialmente soluble en el sólido inerte, por lo que no se distribuye por igual entre las fases en equilibrio (Geankoplis et al., 2018; Treybal, 1984). Otros autores han atribuido las desviaciones del equilibrio ideal a la saturación del solvente (Castillo-Santos et al., 2016).

El ajuste de los datos experimentales (Anexo I) a la ecuación III.13 no resultó adecuado, debido a que el término independiente del modelo de regresión lineal resultó significativo. De esta manera, se introdujo un término independiente que mejora el ajuste de los datos:

$$Y_{SR} = K_r \cdot X_{SE} + b \quad (III.15)$$

En la Tabla 11 se muestra el resultado del ajuste de los datos experimentales a distintas temperaturas a la ecuación III.15.

Tabla 11. Ajuste de los datos de equilibrio al modelo lineal

Temperatura	K_r	b	R^2	MAPE
35 °C	0,863 ± 0,010 ^a	0,0195 ± 0,0008 ^a	0,9977	2,07%
60 °C	0,951 ± 0,007 ^b	0,0120 ± 0,0005 ^b	0,9989	3,63%
85 °C	0,947 ± 0,009 ^b	0,0111 ± 0,0007 ^b	0,9987	1,72%

Valores mostrados como parámetro estimado ± error estándar. Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas para un parámetro a distintas temperaturas (nivel de confianza: 95%).

El análisis de regresión mostró que los intervalos de confianza del 95% de los parámetros estimados se superponen a 60 y 85 °C, por lo que no existen diferencias en la relación de equilibrio a estas temperaturas. Mientras tanto, ambas temperaturas mostraron diferencias significativas respecto al equilibrio a 35 °C. Las diferencias encontradas fueron significativas únicamente para concentraciones de extracto menores o iguales a 3,77%, ya que a concentraciones superiores los intervalos de confianza del equilibrio a

35 °C se superponen con los de las otras temperaturas. A concentraciones de extracto menores a 3,77%, la separación resulta menos eficiente a la menor temperatura. Los datos de equilibrio obtenidos a 60 °C ajustados al modelo lineal se muestran en la Figura 13.

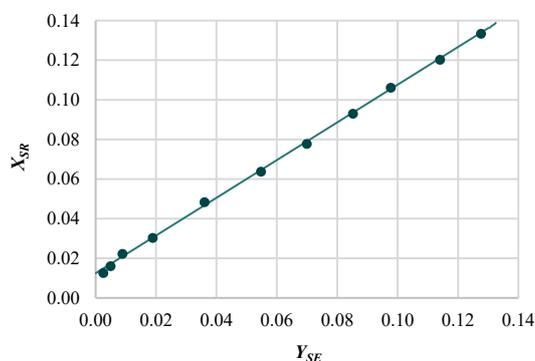


Figura 13. Ajuste de datos de equilibrio obtenidos a 60 °C al modelo lineal

Brousse (2006) estudió el equilibrio de extracción acuosa en hojas de yerba mate elaborada, empleando la fracción habitualmente denominada “hoja gruesa”. En ese trabajo se evaluaron diferentes expresiones de la constante de equilibrio. Entre ellas se determinó el coeficiente de partición teórico, calculado como la relación entre las concentraciones de equilibrio en la fase líquida y en la fase sólida. Los valores encontrados para este parámetro para sólidos solubles de yerba mate variaron entre 0,758 y 0,868 kg/L a 40 °C y 60 °C, indicando que el incremento de temperatura favorece la distribución de soluto en la fase líquida. Estos resultados son consistentes con los encontrados en este trabajo. Sin embargo, debido a diferencias en las unidades empleadas en la expresión de los resultados, los valores obtenidos en el trabajo mencionado no son directamente comparables con los informados en la Tabla 11.

Los parámetros de bondad del ajuste R^2 y $MAPE$ (Tabla 11) indicaron que el ajuste de los datos experimentales al modelo lineal fue satisfactorio, por lo que el modelo puede usarse para el cálculo de sistemas de extracción de una y varias etapas.

Sin embargo, el modelo lineal carece de significado físico, ya que el término independiente b fue introducido únicamente para mejorar el ajuste de los datos experimentales. Además, es sabido que a bajas concentraciones las fracciones másicas de soluto en ambas corrientes deben tender a cero, es decir, la línea de equilibrio debe pasar por el origen en un gráfico $X_{SR} = f(Y_{SE})$, como indica la ecuación III.14. Esto no se cumple si el término independiente es distinto de cero en la ecuación III.15.

En este sentido, los modelos de isothermas de sorción podrían mejorar el ajuste a bajas concentraciones. La isoterma de sorción de Langmuir ha sido utilizada para describir el equilibrio en la extracción sólido-líquido (Bessa et al., 2017; Castillo-Santos et al., 2016). Al respecto, la operación de extracción puede aproximarse a un fenómeno de desorción de un adsorbato (soluto S), inicialmente contenido en un adsorbente (alimentación F). En este trabajo se empleó la isoterma de BET modificada (ecuación III.10), dado que el ajuste al modelo de Langmuir no fue adecuado. Los resultados del ajuste de los datos de equilibrio a la ecuación de BET modificada se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Ajuste de los datos de equilibrio al modelo de BET modificado

Temperatura	q_m	K_1	K_2	R^2	MAPE
35 °C	0,076 ± 0,005 ^a	39,0 ± 5,9 ^a	3,67 ± 0,21 ^a	0,9940	4,1%
60 °C	0,071 ± 0,005 ^a	37,7 ± 6,7 ^{ab}	4,10 ± 0,24 ^a	0,9931	11,0%
85 °C	0,092 ± 0,007 ^a	20,2 ± 2,7 ^b	3,35 ± 0,21 ^a	0,9976	3,3%

Valores mostrados como parámetro estimado ± error estándar. Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas para un parámetro a distintas temperaturas (nivel de confianza: 95%).

El modelo de BET modificado presenta la ventaja respecto al modelo lineal de que a todos los parámetros de la ecuación se les puede atribuir un significado físico. Sin embargo, comparando los parámetros de bondad del ajuste puede inferirse que el modelo lineal es el que mejor ajusta a los datos experimentales. Los datos de equilibrio obtenidos a 60 °C ajustados a la ecuación III.10 se muestran en la Figura 14, donde puede verse que el modelo tiene un error considerable a bajas concentraciones. Esto se evidencia a partir del MAPE del ajuste a 60 °C, donde se incluyeron dos puntos adicionales a bajas concentraciones, no incluidos a las demás temperaturas.

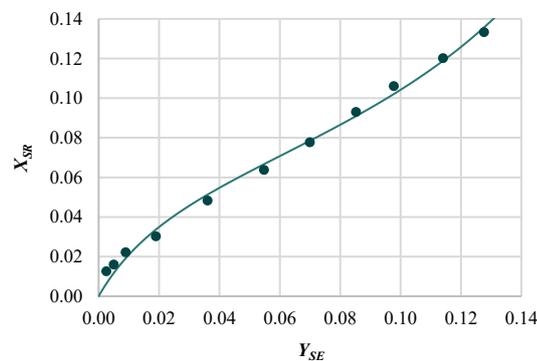


Figura 14. Ajuste de datos de equilibrio obtenidos a 60 °C al modelo de BET modificado

En base a lo expuesto, el modelo lineal resulta más adecuado que el modelo de BET modificado para ajustar los datos de equilibrio de extracción sólido-líquido. De esta

manera, el modelo lineal puede aplicarse apropiadamente para describir el equilibrio a cada temperatura en el rango de concentraciones en que fue obtenido. Sin embargo, al tratarse de un modelo empírico, este modelo no ofrece una explicación de las causas de las desviaciones respecto al equilibrio ideal.

III.3.5. Diagramas de equilibrio

III.3.5.1. Diagrama rectangular

El diagrama rectangular construido a partir de los datos de equilibrio obtenidos a 60 °C se muestra en la Figura 15.

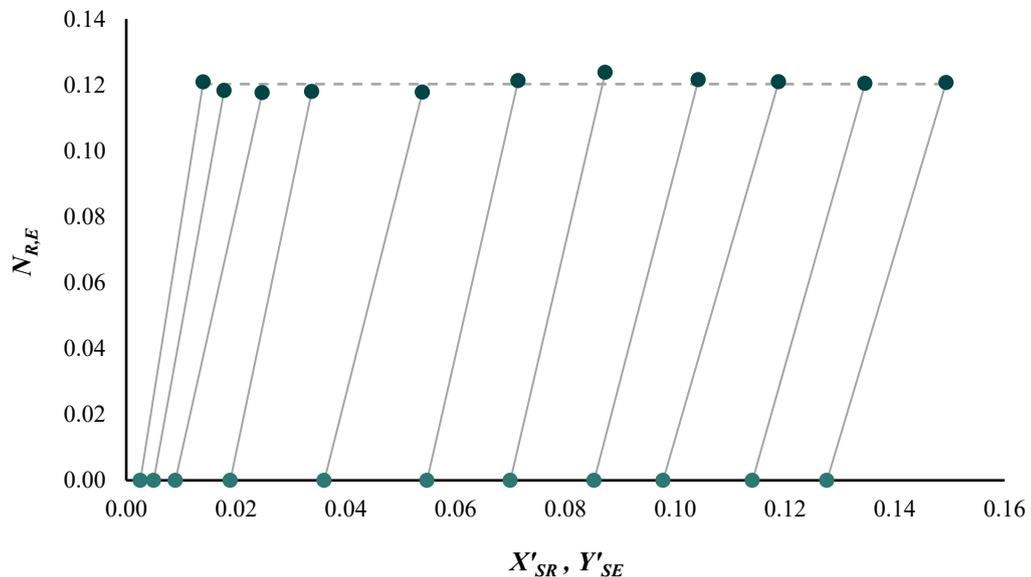


Figura 15. Diagrama rectangular obtenido a 60 °C

El promedio de los datos de fracción de inerte en el refinado ($N_R = 0,12$) se usó para trazar la línea recta de pendiente igual a cero (mostrada en línea punteada en la Figura 15). Los valores experimentales de N_R obtenidos a distintas concentraciones se distribuyen en torno a este valor promedio. Esto es resultado de que el índice de retención sea independiente de la concentración del extracto en el rango de concentraciones estudiado. Dado que el extracto se consideró libre de inertes ($N_E = 0$), los puntos correspondientes esta corriente se ubicaron sobre el eje de abscisas.

Las rectas de reparto que unen los puntos correspondientes a extractos y refinados en equilibrio mostraron pendientes positivas. Esto indica que el extracto retenido en el

refinado es de mayor concentración que el extracto separado en equilibrio. Esta desviación tiene correlación con lo discutido a partir de la Figura 12. Faggion et al. (2016) relacionaron las pendientes de las rectas de reparto del diagrama rectangular para el sistema yerba mate-agua con la extensión de la adsorción de soluto en el refinado.

Los diagramas rectangulares obtenidos a 35 y 85 °C se muestran en las Figuras 16 y 17, respectivamente.

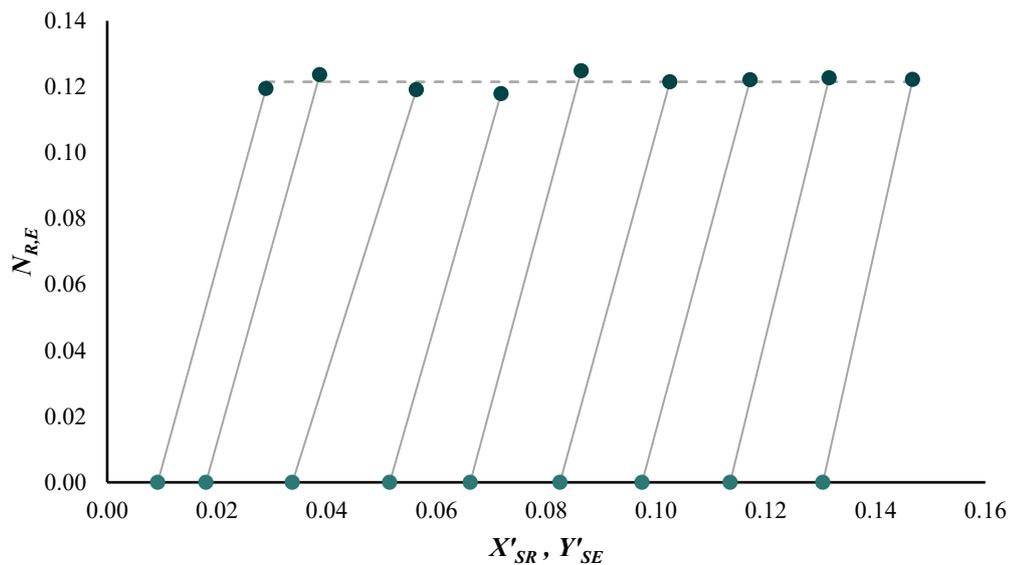


Figura 16. Diagrama rectangular obtenido a 35 °C

No se observaron diferencias importantes entre los diagramas rectangulares obtenidos a distintas temperaturas. Esto se debe a que ambas condiciones de equilibrio estudiadas resultan similares a distintas temperaturas, como puede verse en la Tabla 9 para el índice de retención y en la Figura 12 para la relación de equilibrio. Este resultado tiene importancia práctica, dado que indica que la extracción puede llevarse a cabo a distintas temperaturas con resultados similares.

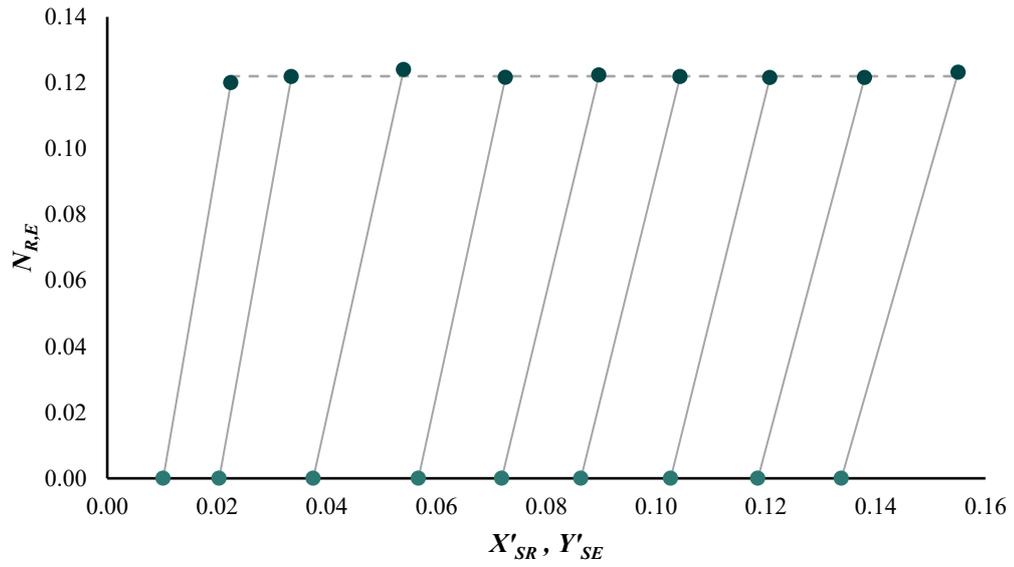


Figura 17. Diagrama rectangular obtenido a 85 °C

III.3.5.2. Diagrama triangular

El diagrama triangular construido a partir de los datos de equilibrio obtenidos a 60 °C se muestra en la Figura 18.

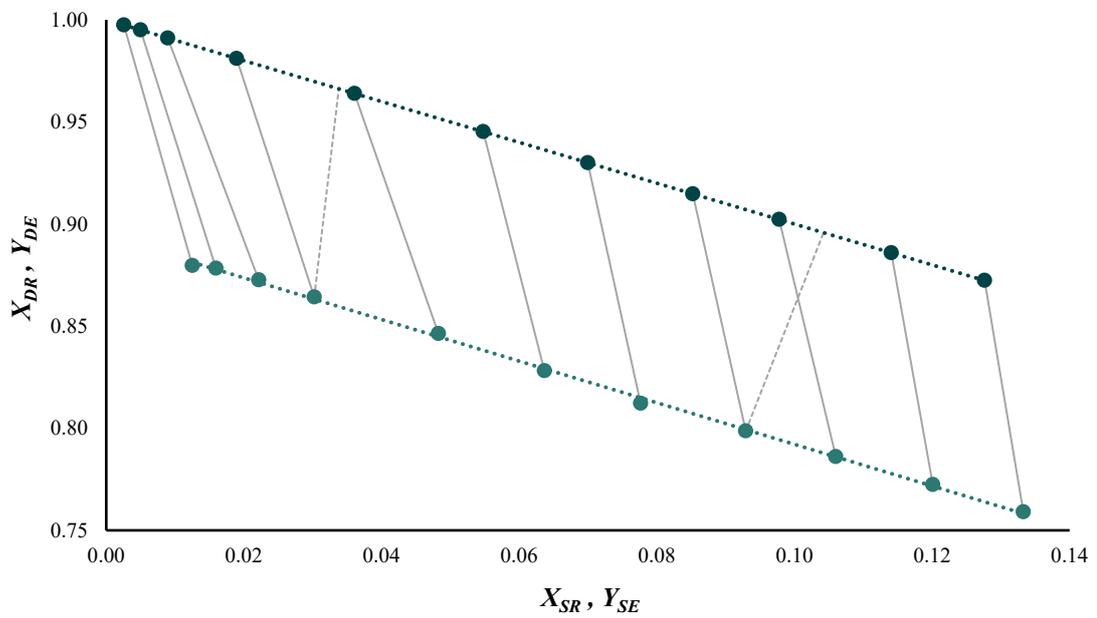


Figura 18. Diagrama triangular obtenido a 60 °C

Al considerar el extracto libre de inertes, los puntos que representan su composición se ubicaron sobre la hipotenusa del triángulo rectángulo. Por su parte, los puntos que representan la composición del refinado a distintas concentraciones se ajustaron a una recta, correspondiente a la línea de retención ($R^2 = 0,9991$). Para el caso de índice de retención constante, la línea de retención es una recta de la forma (Ibarz y Barbosa-Cánovas, 2005):

$$X_{DR} = -X_{SR} + \frac{r}{r + 1} \quad (III.16)$$

Los parámetros de ajuste de las líneas de retención obtenidas a cada temperatura no mostraron diferencias significativas con la ecuación *III.16*, empleando el índice de retención correspondiente a cada temperatura (Tabla 9). Esto es resultado de que el índice de retención sea constante y no una función de la concentración del extracto.

Por otra parte, las desviaciones de la idealidad discutidas a partir de la Figura 12 se evidencian a partir de la comparación de las rectas de reparto experimentales con las ideales. En la Figura 18 se muestran en líneas punteadas dos rectas de reparto ideales.

El diagrama de la Figura 18 corresponde a la zona de bajas concentraciones del diagrama triangular completo, mostrado en la Figura 19. La línea de retención en línea punteada corresponde a la zona de concentraciones que no se incluyeron en este estudio, por lo que no puede asegurarse qué tendencia sigue el índice de retención en esa zona. En la Figura 19 se puede observar que la zona de trabajo se concentra en la parte izquierda del diagrama, correspondiente a la zona de bajas concentraciones. Por lo tanto, el uso del diagrama rectangular suele ser más cómodo cuando se hacen cálculos en forma gráfica (Treybal, 1984).

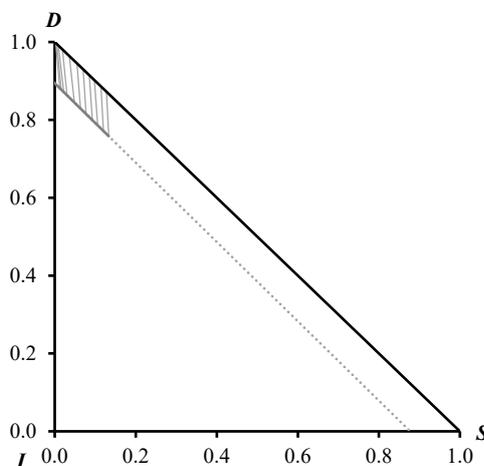


Figura 19. Diagrama triangular completo a 60°C

Los diagramas triangulares obtenidos a 35 y 85 °C se muestran en las Figuras 20 y 21, respectivamente. De manera similar al diagrama rectangular, no se encontraron diferencias importantes entre los diagramas triangulares obtenidos a distintas temperaturas.

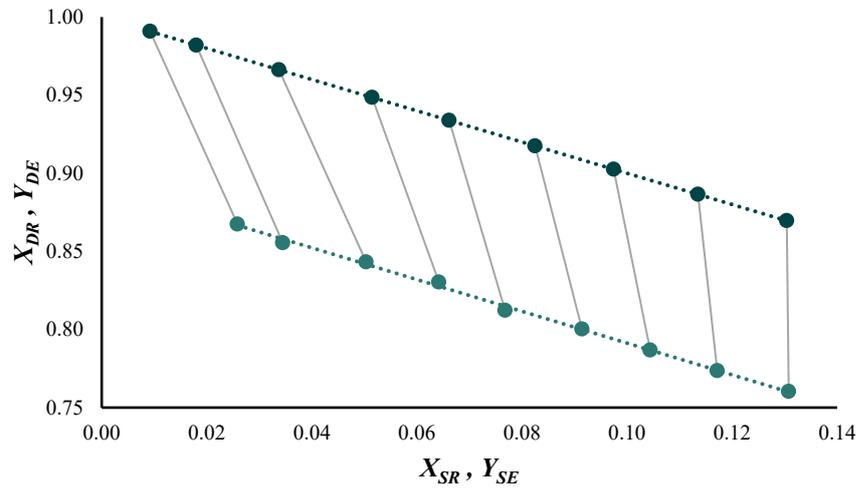


Figura 20. Diagrama triangular obtenido a 35 °C

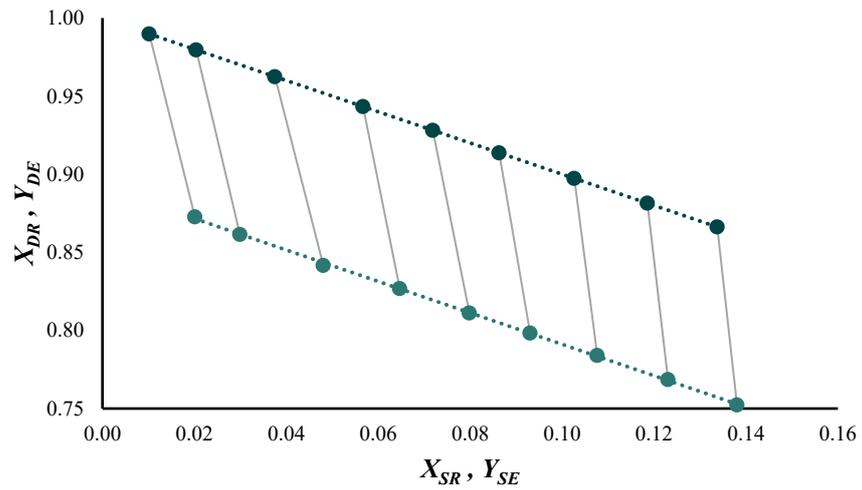


Figura 21. Diagrama triangular obtenido a 85 °C

III.4. CONCLUSIONES

El polvo de hojas generado como subproducto de la industrialización de la yerba mate constituye una fuente de bajo costo para la obtención de extractos de esta planta. La composición centesimal del subproducto es similar a la de la yerba mate elaborada, al tiempo que presenta un alto contenido de compuestos solubles. Asimismo, el lote analizado se adecúa a los parámetros de humedad y contenido de cenizas totales establecidos por la regulación argentina.

La determinación de la cinética de extracción permite calcular el tiempo necesario para que el sistema en estudio se encuentre en condiciones de equilibrio. De los tres modelos estudiados, el modelo de extracción en dos pasos resulta más adecuado para describir los datos experimentales a las tres temperaturas estudiadas. La baja granulometría del polvo de hojas de yerba mate favorece a que se alcance el equilibrio en tiempos inferiores a los 20 minutos. Este resultado constituye una ventaja para la potencial aplicación industrial, dado que permite un ahorro de energía frente a procesos más prolongados.

El índice de retención del polvo de hojas de yerba mate puede suponerse constante, aunque existen pequeñas variaciones de este parámetro de equilibrio con la concentración del extracto y la temperatura de operación. Debido a la baja granulometría del polvo, los índices de retención resultan más altos que los encontrados en productos con una molienda menos severa. En este sentido, un índice de retención más elevado genera separaciones menos eficientes, a la vez que implica un mayor número de etapas necesarias para realizar una separación dada. Teniendo en cuenta tanto la cinética como el índice de retención, el tamaño de partícula es una variable de importancia en la extracción sólido-líquido, y ambos efectos deben tenerse en cuenta al seleccionar el rango de tamaños de trabajo.

La relación de equilibrio, que describe las composiciones relativas del extracto y el refinado, puede explicitarse con un modelo lineal. Las comparaciones entre las relaciones de equilibrio a distintas temperaturas pueden emplearse para seleccionar una temperatura de operación para un sistema de extracción sólido-líquido. En este sentido, la extracción podría realizarse a 60 °C, ya que presenta una separación más eficiente que a 35 °C, y ofrece los mismos resultados que la operación a 85 °C con menor requerimiento energético.

CAPÍTULO IV – PROPUESTA DE TRABAJOS FUTUROS

Las relaciones de equilibrio y los índices de retención pueden aplicarse al cálculo de sistemas de extracción en varias etapas. En particular, los sistemas en contracorriente permiten realizar una operación más eficiente que los sistemas en etapa simple. En trabajos posteriores se desarrollará un sistema de cálculo para la predicción de los resultados de un sistema en contracorriente, aplicando los resultados de este trabajo.

Además, resulta de interés estudiar la extracción de los compuestos bioactivos de importancia comercial de la yerba mate, como los polifenoles, la cafeína y las saponinas. En trabajos futuros se propone estudiar la influencia de la temperatura en la distribución de equilibrio de estos compuestos. Asimismo, la metodología aplicada en este trabajo podría aplicarse a otros subproductos de la industrialización de la yerba mate.

Las relaciones de equilibrio a distintas temperaturas se describieron con un modelo lineal, con un ajuste adecuado a los datos experimentales y puede usarse para el cálculo de sistemas de extracción de varias etapas. Sin embargo, la ecuación utilizada carece de significado físico, y no permite hacer inferencias respecto a qué fenómenos causan las desviaciones del equilibrio. Estas desviaciones podrían explicarse con el desarrollo de un modelo fenomenológico.

Por otra parte, los índices de retención encontrados resultaron relativamente elevados, lo que implica una separación poco eficiente. En este sentido, la optimización de la filtración asociada a la operación de extracción permitiría reducir los índices de retención, mejorando la eficiencia de las operaciones de extracción en una y varias etapas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Accoroni, C., Godoy, E., & Reinheimer, M. A. (2020). Performance evaluation of protein recovery from Argentinian soybean extruded-expelled meals under different operating conditions. *Journal of Food Engineering*, 274, 109849. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.109849>
- Aguirre Calvo, T. R., Perullini, M., & Santagapita, P. R. (2018). Encapsulation of betacyanins and polyphenols extracted from leaves and stems of beetroot in Ca(II)-alginate beads: A structural study. *Journal of Food Engineering*, 235, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.04.015>
- Al-Dhabi, N. A., Ponmurugan, K., & Jeganathan, P. M. (2017). Development and validation of ultrasound-assisted solid-liquid extraction of phenolic compounds from waste spent coffee grounds. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 206–213. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.05.005>
- Amigo-Benavent, M., Wang, S., Mateos, R., Sarriá, B., & Bravo, L. (2017). Antiproliferative and cytotoxic effects of green coffee and yerba mate extracts, their main hydroxycinnamic acids, methylxanthine and metabolites in different human cell lines. *Food and Chemical Toxicology*, 106, 125–138. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2017.05.019>
- Amrouche, S., Mohellebi, F., & Derriche, R. (2020). Extraction of phenolic compounds from algerian *Inula viscosa* (L.) Aiton leaves: kinetic study and modeling. *Separation Science and Technology*. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1675700>
- Araújo, A. C. M. A., Oliveira, É. R., Menezes, E. G. T., Dias, B. O., Terra, A. W. C., & Queiroz, F. (2018). Solvent effect on the extraction of soluble solids from murici and pequi seeds. *Journal of Food Process Engineering*, 41(6), e12813. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12813>
- Arguelles-Peña, K., Olgúin-Rojas, J. A., Acosta-Osorio, A. A., Carrera, C., Barbero, G. F., García-Alvarado, M. Á., & Rodríguez-Jimenes, G. del C. (2021). An Evaluation of the Equilibrium Properties in Hexane and Ethanol Extractive Systems for *Moringa oleifera* Seeds and Fatty Acid Profiles of the Extracts. *Separations*, 8(217). <https://doi.org/10.3390/separations>
- Bessa, L. C. B. A., Ferreira, M. C., Rodrigues, C. E. C., Batista, E. A. C., & Meirelles, A. J. A. (2017). Simulation and process design of continuous countercurrent ethanolic extraction of rice bran oil. *Journal of Food Engineering*, 202, 99–113. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.01.019>
- Bindes, M. M. M., Cardoso, V. L., Reis, M. H. M., & Boffito, D. C. (2019). Maximisation of the polyphenols extraction yield from green tea leaves and sequential clarification. *Journal of Food Engineering*, 241, 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.08.006>
- Bonfigli, M., Godoy, E., Reinheimer, M. A., & Scenna, N. J. (2017). Comparison between conventional and ultrasound-assisted techniques for extraction of anthocyanins from grape pomace. Experimental results and mathematical modeling. *Journal of Food Engineering*, 207, 56–72. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.03.011>
- Brião, G. de V., da Silva, M. G. C., Vieira, M. G. A., & Chu, K. H. (2022). Correlation of type II adsorption isotherms of water contaminants using modified BET equations. *Colloids and Interface Science Communications*, 46, 100557. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100557>
- Brousse (2006). Estudio del Equilibrio de la Extracción Acuosa de Sólidos Solubles de la Yerba Mate [Disponible en la biblioteca de la Maestría en Tecnología de los Alimentos]. Universidad Nacional de Misiones.

- Caban, M., & Lewandowska, U. (2022). Polyphenols and the potential mechanisms of their therapeutic benefits against inflammatory bowel diseases. *Journal of Functional Foods*, 95, 105181. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2022.105181>
- Cardozo Junior, E. L., & Morand, C. (2016). Interest of mate (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil.) as a new natural functional food to preserve human cardiovascular health - A review. *Journal of Functional Foods*, 21, 440–454. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.12.010>
- Cassol, L., Rodrigues, E., & Zapata Noreña, C. P. (2019). Extracting phenolic compounds from *Hibiscus sabdariffa* L. calyx using microwave assisted extraction. *Industrial Crops and Products*, 133, 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.03.023>
- 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 and Chemical Engineering*, 89, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2016.03.004>
- Castillo-Santos, K., Ruiz-López, I. I., Rodríguez-Jimenes, 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. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.07.020>
- Chen, G., Yuan, B., Wang, H., Qi, G., & Cheng, S. (2019). Characterization and antioxidant activity of polysaccharides obtained from ginger pomace using two different extraction processes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 139, 801–809. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.048>
- Copello, G. J., Pesenti, M. P., Raineri, M., Mebert, A. M., Piehl, L. L., de Celis, E. R., & Diaz, L. E. (2013). Polyphenol-SiO₂ hybrid biosorbent for heavy metal removal. Yerba mate waste (*Ilex paraguariensis*) as polyphenol source: Kinetics and isotherm studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 102, 218–226. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.08.015>
- Crank, J. (1979). *The mathematics of diffusion*. (2^a ed.) Oxford University Press.
- D'Alessandro, L. G., Dimitrov, K., Vauchel, P., & Nikov, I. (2014). Kinetics of ultrasound assisted extraction of anthocyanins from *Aronia melanocarpa* (black chokeberry) wastes. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(10), 1818–1826. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.020>
- Derrien, M., Badr, A., Gosselin, A., Desjardins, Y., & Angers, P. (2017). Optimization of a green process for the extraction of lutein and chlorophyll from spinach by-products using response surface methodology (RSM). *LWT - Food Science and Technology*, 79, 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.01.010>
- Dias, A. L. B., Arroio Sergio, C. S., Santos, P., Barbero, G. F., Rezende, C. A., & Martínez, J. (2017). Ultrasound-assisted extraction of bioactive compounds from dedo de moça pepper (*Capsicum baccatum* L.): Effects on the vegetable matrix and mathematical modeling. *Journal of Food Engineering*, 198, 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.11.020>
- Esteve, C., Marina, M. L., & García, M. C. (2015). Novel strategy for the revalorization of olive (*Olea europaea*) residues based on the extraction of bioactive peptides. *Food Chemistry*, 167, 272–280. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.06.090>
- Faggion, H., Benincá, C., Pedersen Voll, F. A., & Zanoelo, E. F. (2016). Phase equilibrium diagrams for the system water, inert and solutes from mate (*Ilex paraguariensis*) leaves at constant temperature

- and cyclic pressurization. *Journal of Food Engineering*, 169, 79–84. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.08.028>
- Farakte, R. A., Yadav, G. U., Joshi, B. S., Patwardhan, A. W., & Singh, G. (2017). Modeling of Tea Infusion Kinetics Incorporating Swelling Kinetics. *International Journal of Food Engineering*, 13(2), 20160206. <https://doi.org/10.1515/ijfe-2016-0206>
- Ferreira, M. C., Gonçalves, D., Bessa, L. C. B. A., Rodrigues, C. E. C., Meirelles, A. J. A., & Batista, E. A. C. (2022). Soybean oil extraction with ethanol from multiple-batch assays to reproduce a continuous, countercurrent, and multistage equipment. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 170, 108659. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108659>
- Frizon, C. N. T., Perussello, C. A., Sturion, J. A., & Hoffmann-Ribani, R. (2018). Novel beverages of yerba-mate and soy: Bioactive compounds and functional properties. *Beverages*, 4(21). <https://doi.org/10.3390/beverages4010021>
- Geankoplis, C. G., Hersel A. A. y Lepek D. H. (2018). *Transport Processes and Separation Process Principles*. (5^a ed.). Pearson Education.
- Gerke, I. B. B., Hamerski, F., Scheer, A. de P., & da Silva, V. R. (2018). Solid–liquid extraction of bioactive compounds from yerba mate (*Ilex paraguariensis*) leaves: Experimental study, kinetics and modeling. *Journal of Food Process Engineering*, 41, e12892. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12892>
- Gerke, I. B. B., Hamerski, F., Scheer, A. P., & Silva, V. R. (2017). Clarification of crude extract of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) by membrane processes: Analysis of fouling and loss of bioactive compounds. *Food and Bioproducts Processing*, 102, 204–212. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2016.12.008>
- Gómez-Mejía, E., Rosales-Conrado, N., León-González, M. E., & Madrid, Y. (2019). Citrus peels waste as a source of value-added compounds: Extraction and quantification of bioactive polyphenols. *Food Chemistry*, 295, 289–299. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.05.136>
- González, M., Barrios, S., Budelli, E., Pérez, N., Lema, P., & Heinzen, H. (2020). Ultrasound assisted extraction of bioactive compounds in fresh and freeze-dried *Vitis vinifera* cv Tannat grape pomace. *Food and Bioproducts Processing*, 124, 378–386. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2020.09.012>
- Green, D. W. y Perry, R. H. (Ed.) (2008). *Perry's Chemical Engineers's Handbook*. (8^a ed.). McGraw-Hill.
- Hegel, P., Granone, L. I., Knez Hrnčič, M., Pereda, S., Kotnik, P., & Knez, Z. (2021). Alkaloid-rich vs. antioxidant-rich yerba mate (*Ilex paraguariensis*) extracts: Exploiting the selectivity of supercritical CO₂ using hydrated ethanol as co-solvent. *Journal of Supercritical Fluids*, 172, 105200. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105200>
- Holowaty, S. A., Schmalko, M. E., & Schvezov, C. E. (2022). Modeling of a double pass belt conveyer dryer of yerba mate. *Drying Technology*, 40, 938–947. <https://doi.org/10.1080/07373937.2020.1839488>
- Holowaty, S. A., Trela, V., Thea, A. E., Scipioni, G. P., & Schmalko, M. E. (2016). Yerba Maté (*Ilex paraguariensis* St. Hil.): Chemical and Physical Changes under Different Aging Conditions. *Journal of Food Process Engineering*, 39(1), 19–30. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12195>
- Homayoonfal, M., Mousavi, S. M., Kiani, H., Askari, G., Khani, M., Rezazad Bari, M., & Alizadeh, M. (2018). The use of an innovative inverse numerical modeling method for the evaluation and parameter estimation of barberry anthocyanins ultrasound assisted extraction. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 133, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.09.011>

- Hu, C. J., Gao, Y., Liu, Y., Zheng, X. Q., Ye, J. H., Liang, Y. R., & Lu, J. L. (2016). Studies on the mechanism of efficient extraction of tea components by aqueous ethanol. *Food Chemistry*, *194*, 312–318. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.08.029>
- Ibarz, A. y Barbosa-Cánovas, G. V. (2005). *Operaciones unitarias en la ingeniería de alimentos*. Ediciones Mundi-Prensa.
- Instituto Argentino de Racionalización de Materiales. (2011). *Yerba mate Yerba mate. Determinación de las cenizas totales*. (IRAM 20505:2011).
- Instituto Argentino de Racionalización de Materiales. (2019). *Yerba mate. Determinación del contenido de palo* (IRAM 20514:2019).
- Instituto Argentino de Racionalización de Materiales. (2019). *Yerba mate. Determinación de la pérdida de masa a 103 °C*. (IRAM 20503:2019).
- Instituto Argentino de Racionalización de Materiales. (2020). *Yerba mate. Determinación del contenido de fibra cruda* (IRAM 20511:2020).
- Instituto Nacional de la Yerba Mate (2017). *Reglamento de Control de Calidad de Materia de Yerba Mate* (Resolución INYM 11/2017). <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/270000-274999/271151/texact.htm>
- Instituto Nacional de la Yerba Mate (2021). *Informe del Sector Yerbatero. Diciembre 2021*. <https://inym.org.ar/descargar/publicaciones/estadisticas/2021.html>
- Jensen, S., & Zanoelo, É. F. (2013). Kinetics of aqueous extraction of mate (*Ilex paraguariensis*) leaves. *Journal of Food Process Engineering*, *36*(2), 220–227. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4530.2012.00675.x>
- Jovanović, A. A., Đorđević, V. B., Zdunić, G. M., Pljevljakušić, D. S., Šavikin, K. P., Gođevac, D. M., & Bugarski, B. M. (2017). Optimization of the extraction process of polyphenols from *Thymus serpyllum* L. herb using maceration, heat- and ultrasound-assisted techniques. *Separation and Purification Technology*, *179*, 369–380. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.055>
- Kaderides, K., Papaoikonomou, L., Serafim, M., & Goula, A. M. (2019). Microwave-assisted extraction of phenolics from pomegranate peels: Optimization, kinetics, and comparison with ultrasounds extraction. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, *137*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.01.006>
- Kashaninejad, M., Blanco, B., Benito-Román, O., Beltrán, S., Niknam, S. M., & Sanz, M. T. (2021). Maximizing the freeze-dried extract yield by considering the solvent retention index: Extraction kinetics and characterization of *Moringa oleifera* leaves extracts. *Food and Bioproducts Processing*, *130*, 132–142. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2021.09.008>
- Liczbiński, P., & Bukowska, B. (2022). Tea and coffee polyphenols and their biological properties based on the latest in vitro investigations. *Industrial Crops and Products*, *175*, 114265. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114265>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.11.003>
- Liu, C., Xue, H., Shen, L., Liu, C., Zheng, X., Shi, J., & Xue, S. (2019). Improvement of anthocyanins rate of blueberry powder under variable power of microwave extraction. *Separation and Purification Technology*, *226*, 286–298. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.096>

- Llive, L. M., Perullini, M., Santagapita, P. R., Schneider-Teixeira, A., & Deladino, L. (2020). Controlled release of fertilizers from Ca(II)-alginate matrix modified by yerba mate (*Ilex paraguariensis*) waste. *European Polymer Journal*, *138*. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109955>
- López, G. G., Brousse, M. M., Vergara, M. L., Gonzalez, A. M., Cruz, N. E., & Linares, R. A. (2021). Kinetics of aqueous extraction of phenolic compounds from processed yerba mate leaves. *Revista de Ciencia y Tecnología (RECYT)*, *36*(1), 30-38.
- Lovera, N. N., Alegre, C. A., Hedman, J. C., Surkan, S. A., & Schmalko, M. E. (2019). Determination of the intake temperature of the beverage during hot maté consumption. *Latin American Applied Research*, *49*, 41–45.
- Maiocchi, M., del Vitto, L., Petenatti, M., Marchevsky, E., Avanza, M., Pellerano, R., & Petenatti, E. (2016). Multielemental composition and nutritional value of “dumosa” (*Ilex dumosa*), “yerba mate” (*I. paraguariensis*) and their commercial mixture in different forms of use. *Revista de La Facultad de Ciencias Agrarias. Universidad Nacional de Cuyo*, *48*(1), 145–159.
- Mao, Y., Robinson, J., & Binner, E. (2021). Understanding heat and mass transfer processes during microwave-assisted and conventional solvent extraction. *Chemical Engineering Science*, *233*, 116418. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116418>
- Mateos, R., Baeza, G., Martínez-López, S., Sarriá, B., & Bravo, L. (2017). LC–MSn characterization of saponins in mate (*Ilex paraguariensis*, St. Hil) and their quantification by HPLC-DAD. *Journal of Food Composition and Analysis*, *63*, 164–170. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2017.08.003>
- Mateos, R., Baeza, G., Sarriá, B., & Bravo, L. (2018). Improved LC-MSn characterization of hydroxycinnamic acid derivatives and flavonols in different commercial mate (*Ilex paraguariensis*) brands. Quantification of polyphenols, methylxanthines, and antioxidant activity. *Food Chemistry*, *241*, 232–241. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.08.085>
- McCabe, W. L., Smith, J. C. y Harriot, P. (2007). *Operaciones unitarias en ingeniería química* (7^a ed.) McGraw-Hill.
- Meullemiestre, A., Petitcolas, E., Maache-Rezzoug, Z., Chemat, F., & Rezzoug, S. A. (2016). Impact of ultrasound on solid-liquid extraction of phenolic compounds from maritime pine sawdust waste. Kinetics, optimization and large scale experiments. *Ultrasonics Sonochemistry*, *28*, 230–239. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.07.022>
- Mokrani, A., & Madani, K. (2016). Effect of solvent, time and temperature on the extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity of peach (*Prunus persica* L.) fruit. *Separation and Purification Technology*, *162*, 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.043>
- Moroney, K. M., Lee, W. T., O'Brien, S. B. G., Suijver, F., & Marra, J. (2015). Modelling of coffee extraction during brewing using multiscale methods: An experimentally validated model. *Chemical Engineering Science*, *137*, 216–234. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.06.003>
- Mosca, F., Hidalgo, G. I., Villasante, J., & Almajano, M. P. (2018). Continuous or batch solid-liquid extraction of antioxidant compounds from seeds of *Sterculia apetala* plant and kinetic release study. *Molecules*, *23*(7), 1759. <https://doi.org/10.3390/molecules23071759>
- Muthusamy, S., Manickam, L. P., Murugesan, V., Muthukumaran, C., & Pugazhendhi, A. (2019). Pectin extraction from *Helianthus annuus* (sunflower) heads using RSM and ANN modelling by a genetic algorithm approach. *International Journal of Biological Macromolecules*, *124*, 750–758. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.036>

- Navarro, S. L. B., & Rodrigues, C. E. C. (2018). Macadamia Oil Extraction With Alcoholic Solvents: Yield and Composition of Macadamia Oil and Production of Protein Concentrates From Defatted Meal. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 120, 1800092. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201800092>
- Neis, E. R., Covinich, M. M., & Scipioni, G. P. (2022). Polyphenol content, color and acceptability of carrot pickles added with yerba mate powder extract. *Brazilian Journal of Food Technology*, 25, e2021013. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.01321>
- Nielsen, S. S. (2019). *Food analysis*. (5^a ed.). Springer.
- Ochoa-Velasco, C. E., Ruíz-Espinosa, H., Estévez-Sánchez, K., & Ruiz-López, I. I. (2019). A sequential method to estimate equilibrium Point and diffusion coefficients of bioactive compounds during solid–liquid extraction. *Food and Bioproducts Processing*, 116, 219–226. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.06.002>
- Oliveira, N. A. de, Cornelio-Santiago, H. P., Fukumasu, H., & Oliveira, A. L. de. (2018). Green coffee extracts rich in diterpenes – Process optimization of pressurized liquid extraction using ethanol as solvent. *Journal of Food Engineering*, 224, 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.12.021>
- Oreopoulou, A., Goussias, G., Tsimogiannis, D., & Oreopoulou, V. (2020). Hydro-alcoholic extraction kinetics of phenolics from oregano: Optimization of the extraction parameters. *Food and Bioproducts Processing*, 123, 378–389. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2020.07.017>
- Pagliosa, C. M., de Simas, K. N., Amboni, R. D. M. C., Murakami, A. N. N., Petkowicz, C. L. O., Medeiros, J. de D., Rodrigues, A. C., & Amante, E. R. (2010). Characterization of the bark from residues from mate tree harvesting (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). *Industrial Crops and Products*, 32(3), 428–433. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.06.010>
- Panzl, M. V., Menchaca, D., & Rodríguez-Haralambides, A. (2022). Analysis of polyphenols and xanthines in yerba mate (*Ilex paraguariensis*) infusions by high-pressure extraction and ultra-high performance liquid chromatography. *Applied Food Research*, 2(2), 100192. <https://doi.org/10.1016/j.afres.2022.100192>
- Patricelli, A., Assogna, A., Casalaina, A., Emmi, E., & Sodini, G. (1979). Factors affecting the extraction of lipids from shelled sunflower seeds. *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse (Italy)*.
- Prudêncio, A. P. A., Prudêncio, E. S., Amboni, R. D. M. C., Murakami, A. N. N., Maraschin, M., Petrus, J. C. C., Ogliari, P. J., & Leite, R. S. (2012). Phenolic composition and antioxidant activity of the aqueous extract of bark from residues from mate tree (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) bark harvesting concentrated by nanofiltration. *Food and Bioproducts Processing*, 90(3), 399–405. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2011.12.003>
- Rajapaksha, D. S. W., & Shimizu, N. (2020). Valorization of spent black tea by recovery of antioxidant polyphenolic compounds: Subcritical solvent extraction and microencapsulation. *Food Science and Nutrition*, 8(8), 4297–4307. <https://doi.org/10.1002/fsn3.1726>
- Rayo-Mendez, L. M., Koshima, C. C., Pessoa Filho, P. A., & Tadini, C. C. (2021). Recovery of non-starch polysaccharides from ripe banana (*Musa cavendishii*). *Journal of Food Engineering*, 292, 110356. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110356>
- Reis, L. C. B., de Souza, C. O., da Silva, J. B. A., Martins, A. C., Nunes, I. L., & Druzian, J. I. (2015). Active biocomposites of cassava starch: The effect of yerba mate extract and mango pulp as antioxidant additives on the properties and the stability of a packaged product. *Food and Bioproducts Processing*, 94, 382–391. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2014.05.004>

- Rezende, Y. R. R. S., Nogueira, J. P., & Narain, N. (2017). Comparison and optimization of conventional and ultrasound assisted extraction for bioactive compounds and antioxidant activity from agro-industrial acerola (*Malpighia emarginata* DC) residue. *LWT - Food Science and Technology*, *85*, 158–169. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.07.020>
- Rodrigues, C. E. C., Aracava, K. K., & Abreu, F. N. (2010). Thermodynamic and statistical analysis of soybean oil extraction process using renewable solvent. *International Journal of Food Science and Technology*, *45*, 2407–2414. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2010.02417.x>
- Rodríguez-Jimenes, G. C., Vargas-García, A., Espinoza-Pérez, D. J., Salgado-Cervantes, M. A., Robles-Olvera, V. J., & García-Alvarado, M. A. (2013). Mass Transfer During Vanilla Pods Solid Liquid Extraction: Effect of Extraction Method. *Food and Bioprocess Technology*, *6*, 2640–2650. <https://doi.org/10.1007/s11947-012-0975-6>
- Rouhani, M. (2019). Modeling and optimization of ultrasound-assisted green extraction and rapid HPTLC analysis of stevioside from *Stevia Rebaudiana*. *Industrial Crops and Products*, *132*, 226–235. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.02.029>
- Sampaio Neto, O. Z., Gonçalves, D., Bergara, S. de F., Batista, E. A. C., & Meirelles, A. J. de A. (2020). Oil extraction from semi-defatted babassu bagasse with ethanol: Liquid-liquid equilibrium and solid-liquid extraction in a single stage. *Journal of Food Engineering*, *276*, 109845. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.109845>
- Sánchez, R. J., Mateo, C. M., Fernández, M. B., & Nolasco, S. M. (2017). Bidimensional modeling applied to oil extraction kinetics of microwave-pretreated canola seeds. *Journal of Food Engineering*, *192*, 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.07.019>
- Sarabandi, K., Jafari, S. M., Mahoonak, A. S., & Mohammadi, A. (2019). Application of gum Arabic and maltodextrin for encapsulation of eggplant peel extract as a natural antioxidant and color source. *International Journal of Biological Macromolecules*, *140*, 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.133>
- Schmalko, M. E., & Alzamora, S. M. (2001). Color, chlorophyll, caffeine, and water content variation during yerba maté processing. *Drying Technology*, *19*(3–4), 599–610. <https://doi.org/10.1081/DRT-100103937>
- Schmalko, M. E., Acuña, M. G., & Scipioni, G. P. (2012). The Use of Maltodextrin Matrices to Control the Release of Minerals from Fortified Maté. *International Journal of Food Studies*, *1*, 17–25. <https://doi.org/10.7455/ijfs/1.1.2012.a2>
- Schmalko, M. E., Prat Krikum, S. D., y Känzig, R. G. (2015). *La yerba mate. Tecnología de la producción y propiedades*. Editorial Universitaria. Universidad Nacional de Misiones.
- Schneider Teixeira, A., Deladino, L., & Zaritzky, N. (2016). Yerba mate (*Ilex paraguariensis*) waste and alginate as a matrix for the encapsulation of N fertilizer. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *4*(4), 2449–2458.
- Scipioni, G. P., Ferreyra, D. J., Acuña, M. G., & Schmalko, M. E. (2010). Rebaudioside A release from matrices used in a yerba maté infusion. *Journal of Food Engineering*, *100*, 627–633. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.05.011>
- Segovia, F. J., Corral-Pérez, J. J., & Almajano, M. P. (2016). Avocado seed: Modeling extraction of bioactive compounds. *Industrial Crops and Products*, *85*, 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.005>

- Setford, P. C., Jeffery, D. W., Grbin, P. R., & Muhlack, R. A. (2019). Mathematical modelling of anthocyanin mass transfer to predict extraction in simulated red wine fermentation scenarios. *Food Research International*, *121*, 705–713. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.12.044>
- Shi, X., Huang, J., Wang, S., Yin, J., & Zhang, F. (2022). Polysaccharides from *Pachyrhizus erosus* roots: Extraction optimization and functional properties. *Food Chemistry*, *382*, 132413. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132413>
- So, G. C., & MacDonald, D. G. (1986). Kinetics of oil extraction from canola (rapeseed). *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, *64*(1), 80–86.
- Souza, A. H. P., Corrêa, R. C. G., Barros, L., Calhelha, R. C., Santos-Buelga, C., Peralta, R. M., Bracht, A., Matsushita, M., & Ferreira, I. C. F. R. (2015). Phytochemicals and bioactive properties of *Ilex paraguariensis*: An in-vitro comparative study between the whole plant, leaves and stems. *Food Research International*, *78*, 286–294. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.09.032>
- Spiro, M., & Siddique, S. (1981). Kinetics and equilibria of tea infusion: kinetics of extraction of theaflavins, thearubigins and caffeine from Koonsong broken pekoe. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *32*(11), 1135–1139.
- Susanti, D. Y., Sediawan, W. B., Fahrurrozi, M., & Hidayat, M. (2019). A mechanistic model of mass transfer in the extraction of bioactive compounds from intact sorghum pericarp. *Processes*, *7*(837). <https://doi.org/10.3390/pr7110837>
- Tan, J., Li, Q., Xue, H., & Tang, J. (2020). Ultrasound-assisted enzymatic extraction of anthocyanins from grape skins: optimization, identification, and antitumor activity. *Journal of Food Science*, *85*, 3731–3744. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.15497>
- Tao, Y., Zhang, Z., & Sun, D.-W. (2014). Kinetic modeling of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from grape marc: Influence of acoustic energy density and temperature. *Ultrasonics Sonochemistry*, *21*, 1461–1469. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.01.029>
- Thea, A. E., Ferreira, D., Brumovsky, L. A., & Schmalko, M. E. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in yerba maté (*Ilex paraguariensis* St. Hil) traditional infusions (mate and tereré). *Food Control*, *60*, 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.07.046>
- Torres-León, C., Rojas, R., Serna-Cock, L., Belmares-Cerda, R., & Aguilar, C. N. (2017). Extraction of antioxidants from mango seed kernel: Optimization assisted by microwave. *Food and Bioprocess Technology*, *105*, 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2017.07.005>
- Treybal, R. E. (1984). *Operaciones de transferencia de masa*. (2^a ed.). McGraw-Hill.
- Vázquez-León, L. A., Olgún-Rojas, J. A., Páramo-Calderón, D. E., Palma, M., Barbero, G. F., Robles-Olvera, V. J., García-Alvarado, M. A., & Rodríguez-Jimenes, G. C. (2019). Modeling of counter-current multistage extraction of *Moringa oleifera* leaves using a mechanistic model. *Food and Bioprocess Technology*, *115*, 165–174. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.04.003>
- Vieira, M. A., Rovaris, Â. A., Maraschin, M., de Simas, K. N., Pagliosa, C. M., Podestá, R., Amboni, R. D. M. C., Barreto, P. L. M., & Amante, E. R. (2008). Chemical characterization of candy made of erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. At. Hil.) residue. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *56*, 4637–4642. <https://doi.org/10.1021/jf8011085>
- Wang, J., Huang, C. P., Allen, H. E., Cha, D. K., & Kim, D.-W. (1998). Adsorption Characteristics of Dye onto Sludge Particulates. *Journal of Colloid and Interface Science*, *208*, 518–528.

Xi, J., He, L., & Yan, L. (2015). Kinetic modeling of pressure-assisted solvent extraction of polyphenols from green tea in comparison with the conventional extraction. *Food Chemistry*, 166, 287–291. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.06.026>

Yadav, G. U., Joshi, B. S., Patwardhan, A. W., & Singh, G. (2017). Swelling and infusion of tea in tea bags. *Journal of Food Science and Technology*, 54, 2474–2484. [https://doi.org/10.1007/s13197-017-2690-](https://doi.org/10.1007/s13197-017-2690-9)

9

ANEXO I – DATOS CINÉTICOS DE EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO

Los datos cinéticos a cada temperatura se expresan como la fracción másica porcentual de soluto en la fase extracto.

Tiempo (s)	Fracción másica porcentual de soluto en el extracto		
	35°C	60°C	85°C
0	0,0000	0,0000	0,0000
30	3,6761	4,8877	5,7989
60	4,7320	5,9210	6,6257
90	5,3599	6,3424	6,7873
120	5,7145	6,4649	6,7728
150	5,9486	6,5338	6,9251
300	6,1435	6,7374	6,9769
600	6,3726	6,8124	7,0287
1200	6,5313	6,8995	7,1872
2400	6,5624	6,8793	7,1054
3600	6,7352	6,9238	7,2432
5400	6,4901	7,0798	7,2214
7200	6,7724	7,1163	7,2463
9000	6,6177	7,0687	7,1251
10800	6,5906	7,0150	7,1841

ANEXO II – DATOS DE EQUILIBRIO DE EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO

Los datos de equilibrio a cada temperatura se expresan como la fracción másica porcentual de cada componente en cada fase. Resultados expresados como media \pm desviación estándar ($n = 2$).

Temperatura: 35 °C					
Extracto			Refinado		
Y_{SE}	Y_{DE}	Y_{IE}	X_{SR}	X_{DR}	X_{IR}
0,92 \pm 0,02	99,08 \pm 0,02	-	2,58 \pm 0,12	86,74 \pm 0,20	10,67 \pm 0,08
1,80 \pm 0,00	98,20 \pm 0,00	-	3,45 \pm 0,05	85,55 \pm 0,45	11,01 \pm 0,40
3,37 \pm 0,00	96,63 \pm 0,00	-	5,03 \pm 0,09	84,32 \pm 0,17	10,64 \pm 0,08
5,15 \pm 0,03	94,85 \pm 0,03	-	6,42 \pm 0,02	83,03 \pm 0,03	10,55 \pm 0,05
6,61 \pm 0,06	93,39 \pm 0,06	-	7,68 \pm 0,04	81,22 \pm 0,13	11,10 \pm 0,09
8,25 \pm 0,06	91,75 \pm 0,06	-	9,14 \pm 0,24	80,03 \pm 0,18	10,83 \pm 0,07
9,75 \pm 0,06	90,26 \pm 0,06	-	10,44 \pm 0,13	78,68 \pm 0,21	10,88 \pm 0,08
11,35 \pm 0,11	88,65 \pm 0,11	-	11,72 \pm 0,48	77,36 \pm 0,36	10,93 \pm 0,12
13,04 \pm 0,10	86,96 \pm 0,10	-	13,08 \pm 0,34	76,03 \pm 0,41	10,89 \pm 0,07

Temperatura: 60 °C					
Extracto			Refinado		
Y_{SE}	Y_{DE}	Y_{IE}	X_{SR}	X_{DR}	X_{IR}
0,26 \pm 0,01	99,74 \pm 0,01	-	1,25 \pm 0,01	87,97 \pm 0,07	10,78 \pm 0,07
0,50 \pm 0,00	99,50 \pm 0,00	-	1,60 \pm 0,03	87,83 \pm 0,04	10,58 \pm 0,07
0,89 \pm 0,01	99,11 \pm 0,01	-	2,22 \pm 0,03	87,26 \pm 0,06	10,53 \pm 0,03
1,90 \pm 0,00	98,10 \pm 0,00	-	3,02 \pm 0,05	86,43 \pm 0,19	10,55 \pm 0,14
3,61 \pm 0,00	96,39 \pm 0,00	-	4,83 \pm 0,06	84,63 \pm 0,11	10,54 \pm 0,05
5,48 \pm 0,05	94,52 \pm 0,05	-	6,37 \pm 0,19	82,82 \pm 0,07	10,82 \pm 0,25
7,00 \pm 0,14	93,00 \pm 0,14	-	7,77 \pm 0,03	81,22 \pm 0,05	11,02 \pm 0,02
8,52 \pm 0,23	91,48 \pm 0,23	-	9,29 \pm 0,02	79,87 \pm 0,07	10,84 \pm 0,05
9,78 \pm 0,11	90,22 \pm 0,11	-	10,60 \pm 0,03	78,61 \pm 0,02	10,79 \pm 0,05
11,41 \pm 0,20	88,59 \pm 0,20	-	12,01 \pm 0,06	77,24 \pm 0,03	10,75 \pm 0,03
12,76 \pm 0,02	87,24 \pm 0,02	-	13,33 \pm 0,09	75,90 \pm 0,07	10,77 \pm 0,03

Temperatura: 85 °C					
Extracto			Refinado		
Y_{SE}	Y_{DE}	Y_{IE}	X_{SR}	X_{DR}	X_{IR}
1,02 \pm 0,01	98,98 \pm 0,01	-	2,01 \pm 0,06	87,27 \pm 0,18	10,71 \pm 0,12
2,04 \pm 0,02	97,96 \pm 0,02	-	2,99 \pm 0,05	86,15 \pm 0,03	10,86 \pm 0,02
3,75 \pm 0,00	96,25 \pm 0,00	-	4,81 \pm 0,06	84,16 \pm 0,27	11,03 \pm 0,21
5,67 \pm 0,00	94,33 \pm 0,00	-	6,47 \pm 0,06	82,69 \pm 0,20	10,85 \pm 0,14
7,19 \pm 0,12	92,81 \pm 0,12	-	7,98 \pm 0,04	81,12 \pm 0,09	10,90 \pm 0,05
8,63 \pm 0,10	91,37 \pm 0,10	-	9,30 \pm 0,26	79,84 \pm 0,16	10,86 \pm 0,09
10,27 \pm 0,09	89,74 \pm 0,09	-	10,77 \pm 0,19	78,40 \pm 0,12	10,84 \pm 0,07
11,86 \pm 0,08	88,15 \pm 0,08	-	12,30 \pm 0,03	76,86 \pm 0,09	10,84 \pm 0,06
13,38 \pm 0,08	86,63 \pm 0,08	-	13,80 \pm 0,16	75,23 \pm 0,10	10,97 \pm 0,06