

# Modelado Matemático, Validación y Análisis del Proceso de Extracción de Antocianinas en Harina de Orujos Tintos a Diferentes Temperaturas

**Resumen:** La extracción sólido-líquido es una operación unitaria ampliamente utilizada para extraer compuestos biológicos de interés de diversas matrices alimentarias. En el presente trabajo se ha desarrollado un modelo matemático para el análisis del proceso de extracción de antocianinas en orujos tintos. El modelo está formado tanto por ecuaciones algebraicas como diferenciales y fue desarrollado en el software de optimización GAMS (General Algebraic Modeling System). Para la implementación de las ecuaciones a derivadas parciales en el modelo se utilizó el método implícito de discretización. Para la validación del modelo, se llevaron a cabo corridas a diferentes temperaturas de extracción (25, 45 y 65 °C), utilizando como solvente extractor una mezcla hidro-alcohólica (50:50). Se observó un buen ajuste entre los valores óptimos obtenidos y experimentales, observándose que se obtiene una mayor eficiencia de extracción a 45 °C.

**Palabras Claves:** Modelo matemático; Gams; Extracción sólido-líquido; Antocianinas.

**Abstract:** The unit operation of solid-liquid extraction is widely used to extract biological compounds of interest from diverse food matrix. This work presents a mathematical model to analyze the extraction of anthocyanins from grape pomace. The mathematical model consists of both partial differential and algebraic equations. Implicit finite difference scheme is used to discretize the partial differential equations. The resulting model was implemented into the optimization environment General Algebraic Modeling System (GAMS). For model validation, experimental runs at different temperatures (25, 45 y 65 °C) were carried out, using an hydro alcoholic solution (50:50) as the extractor fluid. A good agreement between experimental and optimal extraction yields was obtained. In addition, it was observed that the higher extraction rate was obtained at 45 °C.

**Keywords:** Mathematical model; Gams; Solid-liquid extraction; Anthocyanins.

Mónica Bonfigli<sup>(1)</sup>, Florencia Chiandoni<sup>(1)</sup>, Romina Kraft<sup>(1)</sup>, María A. Reinheimer<sup>(1,2)</sup>

(1) CAIMI–Centro de Aplicaciones Informáticas y Modelado en Ingeniería - Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Rosario, Zeballos 1346, S2000BQA, Rosario, Santa Fe, Argentina.

(2) CONICET–Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Av. Rivadavia 1917, C1033AAJ, Buenos Aires, Argentina.

Mail: mbonfigli@frro.utn.edu.ar

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los orujos de las uvas se componen de hollejos, pepitas y racimos prensados, los cuales pueden representar hasta el 20 % del peso de las uvas destinadas a la producción de vino, y constituyen una fuente natural de compuestos polifenólicos. El hollejo y las pepitas son zonas de concentración máxima en estos compuestos. Las antocianinas se localizan en las vacuolas de las células del hollejo y en la pulpa para diferentes variedades tintóreas. Existe un gradiente positivo de concentración desde el exterior hacia el interior, las células más próximas a la pulpa son más ricas en antocianinas (Martínez de Toda Fernández, 2002).

Los antioxidantes han sido utilizados para evitar el deterioro de alimentos. Según Belitz-Grosch (1998), la acción de los sequestradores de radicales provoca la interrupción de la propagación en cadena formando productos relativamente estables, inhibiendo la peroxidación lipídica.

Diversos estudios se han dedicado a investigar la extracción de compuestos antioxidantes en orujos y tallos de uva, como así también de otras fuentes vegetales como olivo y granada (Bucic-Kojic et al., 2013; Karaaslan et al., 2014; Aliakbarian et al.). En referencia a los aspectos de modelado, están ampliamente divulgados en la literatura científica, trabajos donde abordan el modelado desde los aspectos de estudio de cinética de extracción aplicando soluciones analíticas y evaluando diferentes variables como temperatura, mezcla extractora, relación sólido-líquido y temperatura, entre las principales.

En este trabajo se propone desarrollar un modelo matemático derivado de los primeros principios para analizar la performance del proceso de extracción de antioxidantes mediante la extracción sólido - líquido. El modelo será aplicado particularmente a la extracción de antocianinas totales. Posteriormente, se plantea la

validación del mismo mediante la utilización de datos experimentales obtenidos a escala laboratorio.

La ventaja de los modelos derivados de los primeros principios radica en que dichos modelos al ser derivados de las leyes de física y conservación, reflejan los principios que gobiernan el comportamiento de los procesos, a su vez, se harán uso de datos experimentales para describir fielmente los cambios que ocurren durante la extracción. Dichos modelos presentan un gran desafío de implementación matemática de resolución y de programación.

## MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### Materias Primas

Los orujos tintos variedad Malbec fueron provistos por la Cátedra de Enología II de la Universidad Nacional de Cuyo.

### Secado, Molienda y Tamizado

La materia prima fue recibida antes de las 24 horas desde su envío y almacenada en freezer a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta su empleo. Posteriormente se realizó el secado en estufa con recirculación de aire a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , hasta un contenido de humedad del 3,9%. El material seco fue molido hasta obtener orujo totalmente pasante por malla 40 ASTM. El material molido fue sometido a un análisis por tamizado para determinar el tamaño de partícula estadístico (más frecuente), que se utilizó como diámetro de la partícula en la escritura del modelo, dicho valor se reporta en la Tabla 1.

## Extracción Sólido-líquido

Se dispersaron 10 g de material tamizado en 400 ml de una mezcla hidroalcohólica 50:50. Para llevar a cabo esta operación se empleó un baño termostatzado con el objetivo de mantener las diferentes temperaturas de la experiencia: 25°C, 45°C y 65°. Se utilizó un agitador de cono a una velocidad de 460 rpm. El diámetro de las paletas del mismo es 0.045 m. Se realizó la conversión de la velocidad de agitación dada en rpm a velocidad tangencial, para la utilización de este parámetro en los modelos. Durante la experiencia se tomaron muestras de solvente en intervalos de tiempo de 5, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos, con el objetivo de determinar la concentración de antocianinas en dicha fase. Posteriormente cada muestra se filtró utilizando papel de filtro Whatman N° 40, obteniendo los extractos correspondientes.

## Determinación Analítica de Antocianinas Totales

La determinación de antocianinas totales (AT) se realizó utilizando el método propuesto por Di Stefano et al. (1989). Se mezclaron 200 µL de muestra con 4 mL de solución de etanol: agua: HCl (69:30:1) (V/V). Posteriormente se midió la absorbancia a 540 nm en espectrofotómetro Jasco Modelo 7800 UV-Vis. Se calculó la concentración de antocianinas totales según la Ecuación (1):

$$C_y = AT = 16,7 \cdot A_{540nm} \cdot d \quad (1)$$

donde  $C_y$  es la concentración de antocianinas en el solvente ( mg/(ml),) AT es la concentración de antocianinas totales ((mg de malvidin-3-glucósido)/ml),  $A_{540nm}$  es la absorbancia a 540 nm y d es el factor de dilución de la muestra (mg/(ml)).

## MODELADO MATEMÁTICO Y ESTRATEGIA DE RESOLUCIÓN

Durante la extracción sólido-líquido, usualmente tienen lugar los siguientes pasos:

- Entrada del solvente a la matriz sólida.
- Penetración del solvente y difusión dentro de la matriz sólida.
- Solubilización de solutos.
- Transporte del soluto hacia el exterior de la matriz sólida por difusión.
- Migración del soluto extraído desde la superficie externa hacia el seno de la solución.

Asumiendo las siguientes hipótesis para el desarrollo del estudio de la cinética de extracción:

- La difusión del compuesto de interés puede ser estudiado aplicando la segunda ley de Fick.
- Las partículas son esféricas y no se modifica su geometría durante el proceso de extracción.
- Modelo 1-D. Se considera que la variación temporal de la concentración solo se produce en la dirección radial.
- Mezcla perfecta.
- Solo los compuestos solubles se difunden desde el interior de la partícula hacia la superficie. Luego dichos compuestos se transfieren por convección desde la interfase sólido-solvente.
- La concentración del compuesto estudiado es homogénea en la fase solvente.

Basándose en las suposiciones expresadas arriba, se detallan a continuación las ecuaciones empleadas y sus respectivas condiciones iniciales y de contorno, partiendo de la Ecuación (2) que representa la segunda ley de Fick en coordenadas esféricas:

$$\frac{\partial C_{\beta}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_{\beta} \frac{\partial C_{\beta}}{\partial r} \right), \quad (2)$$

$$\frac{(1-\varepsilon) \partial C_{\beta}(r,t)}{D_{\beta} \partial t} = (1-\varepsilon) \frac{\partial^2 C_{\beta}(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2(1-\varepsilon) \partial C_{\beta}(r,t)}{r \partial r}, \quad 0 < r < R \quad (3)$$

$$C_{\beta}(r, t) = C_{\beta 0}, \quad t = 0, \quad 0 \leq r \leq R \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_{\beta}(r,t)}{\partial r} = 0, \quad r = 0, \quad t > 0 \quad (5)$$

$$-D_{\beta} \frac{\partial C_{\beta}(r,t)}{\partial r} = K_{\gamma} (C_{\gamma i}(t) - C_{\gamma}(t)), \quad r = R, \quad t > 0 \quad (6)$$

$$\varepsilon \frac{dC_{\gamma}(t)}{dt} = K_{\gamma} (1 - \varepsilon) a (C_{\gamma i}(t) - C_{\gamma}(t)) \quad (7)$$

La Ecuación (3) se obtuvo partiendo de la Ecuación (2), se resolvió la derivada del segundo miembro obteniéndose una expresión de dos términos: la primera y segunda derivada respecto al radio. De esta manera se simplifica la sustitución de las derivadas espaciales por la aproximación de diferencias centradas de segundo orden (discretización). La Ecuación (3) representa la difusión unidireccional de las antocianinas solubles dentro de la partícula, donde  $D_{\beta}$  es la difusividad efectiva ( $m^2/s$ ),  $C_{\beta}$  la concentración de antocianinas dentro de la partícula (mg/ml) y  $(1-\varepsilon)$  es la fracción volumétrica de masa sólida. La Ecuación (4) define  $C_{\beta 0}$ , la concentración inicial de antocianinas en la partícula (mg/ml). La Ecuación (5) corresponde a la condición de contorno en el centro de cada partícula. La Ecuación (6) representa el flujo de antocianinas solubles en la interfase, donde  $K_{\gamma}$  es el coeficiente global de transferencia de materia en la fase solvente ((m)/(s)),  $C_{\gamma i}$  es la concentración de antocianinas solubles en la interfase sólido-solvente (mg/(ml)) y  $C_{\gamma}$  es la concentración de antocianinas en el solvente (mg/(ml)). Finalmente, la Ecuación (7) describe la transferencia macroscópica de materia en la fase solvente, donde  $\varepsilon$

es la fracción volumétrica de solvente, estimada como lo indica la Ecuación (8):

$$\varepsilon = \frac{V_{\gamma}}{V_{\gamma} + V_{\beta}} \quad (8)$$

y  $a$  es la superficie específica para la transferencia de masa de las partículas esféricas.

$$a = \frac{6}{D_p} \quad (9)$$

En el equilibrio la concentración de antocianinas solubles se expresa según la Ecuación (10):

$$C_{\gamma i} = K \cdot C_{\beta i} \quad (10)$$

donde  $C_{\beta i}$  es la concentración de antocianinas en la interfase (mg/ml).

Se utilizó la Regla de Simpson 1/3 para la estimación de la concentración media de la partícula en el tiempo (Chapra y Canale, 2007), según se indica en la Ecuación (11):

$$C_{\beta m}(t) = \frac{1}{3M} [C_{\beta}(r_0, t) + 4 C_{\beta}(r_i, t) + 2 C_{\beta}(r_j, t) + C_{\beta}(r_f, t)] \quad (11)$$

siendo  $C_{\beta m}$  la concentración media de antocianinas en la partícula en el tiempo  $t$ ,  $M$  el número de intervalos para el espacio,  $C_{\beta}(r_{0,t})$  la concentración en el centro de la partícula,  $i$  representa subíndice para intervalos pares y  $j$  para los impares,  $C_{\beta}(r_{f,t})$  concentración en la superficie de la partícula.

$$C_{\beta 0} \frac{m_{or}}{\rho_{or}} = C_{\beta m}(t) \frac{m_{or}}{\rho_{or}} + C_{\gamma} \cdot V_{\gamma} \quad (12)$$

donde  $m_{or}$  es la masa de harina de orujos (kg) y  $\rho_{or}$  es la densidad de la harina de orujos ( $kg/(m^3)$ ).

### Discretización

Las ecuaciones 3, 5, 6 y 7 fueron discretizadas utilizando el método implícito simple, que consta de un

error de primer orden en el tiempo y segundo orden en el espacio. Se definieron el número de intervalos para el espacio y el tiempo, siendo M=6 y N=6 respectivamente. A su vez la magnitud de cada intervalo viene dado por la Ecuación (13):

$$\delta = \frac{R}{M} ; \Delta t = \frac{t_f}{N} \quad (13)$$

Las ecuaciones obtenidas fueron las siguientes:

$$\frac{(1-\varepsilon)[C_{\beta}(r,t+1)-C_{\beta}(r,t)]}{D_{\beta} \Delta t} = (1-\varepsilon) \left[ \frac{C_{\beta}(r-1,t+1)-2C_{\beta}(r,t+1)+C_{\beta}(r+1,t+1)}{\delta^2} + \frac{C_{\beta}(r+1,t+1)-C_{\beta}(r-1,t+1)}{2\delta} \right], \quad (14)$$

r: 1,3 ... 5; t: 0,2 ... 5

$$\frac{-3C_{\beta}(r,t)+4C_{\beta}(r+1,t)-C_{\beta}(r+2,t)}{2\delta} = 0, \quad r: 0; t: 1,2 ... 6 \quad (15)$$

$$-D_{\beta} \frac{C_{\beta}(r-2,t)-4C_{\beta}(r-1,t)+3C_{\beta}(r,t)}{2\delta} = K_{\gamma} (C_{\gamma}(n) - C_{\gamma}(t)), \quad r: 6; t: 1,2 ... 6 \quad (16)$$

$$\varepsilon \left[ \frac{C_{\gamma}(t+1)-C_{\gamma}(t)}{\Delta t} \right] = K_{\gamma}(1-\varepsilon) a [C_{\gamma}(t+1) - C_{\gamma}(t)], \quad t: 1,2 ... 5 \quad (17)$$

Para la ejecución de los modelos se emplearon las siguientes restricciones:

- La concentración de antocianinas en la partícula para cada tiempo debe disminuir a medida que se aleja del centro de la esfera.

$$C_{\beta}(r,t) \geq C_{\beta}(r+1,t) \quad (18)$$

- A su vez para un punto fijo en el interior de la misma, la concentración debe disminuir al transcurrir el tiempo.

$$C_{\beta}(r,t) \geq C_{\beta}(r,t+1) \quad (19)$$

### Estimación de Parámetros

La difusividad efectiva ( $D_{\beta}$ ) fue estimada mediante la ecuación semi- empírica de Polson

(1950), empleada para compuestos bioactivos:

$$D_{\beta} = \frac{9.4 \times 10^{-15} \cdot T}{\mu \cdot PM^{1/3}} \quad (20)$$

donde T es la temperatura (°C),  $\mu$  es la viscosidad de la mezcla extractora ( $\text{kg/m} \cdot [\text{s}]^2$ ) y PM es el peso molecular de las antocianinas como malvidin 3- glucósido (kDa).

La constante global de transferencia de materia  $K_{\gamma}$  fue calculada usando la correlación propuesta por Geankoplis (1993) válida para el intervalo de número de Reynolds 10-4000.

$$K_{\gamma} = \frac{J_D \cdot v}{Sc^{2/3}} \quad (21)$$

$$J_D = \frac{0.4548 \cdot Re^{-0.4069}}{\varepsilon} \quad (22)$$

$$Re = \frac{D_p \cdot \rho_{\gamma} \cdot v}{\mu_{\gamma}} \quad (23)$$

$$Sc = \frac{\mu_{\gamma}}{D_{\beta} \cdot \rho_{\gamma}} \quad (24)$$

donde  $J_D$  es el factor de Chilton Colburn,  $K_{\gamma}$  es el coeficiente global de transferencia de materia en la fase solvente ( $(\text{m})/(\text{s})$ ), Re es el número Reynolds, Sc es el número de Schmidt,  $\varepsilon$  es la fracción volumétrica de solvente, v es la velocidad de agitación ( $(\text{m})/(\text{s})$ ),  $D_p$  diámetro de la partícula (m) y  $\rho$  la densidad de la mezcla extractora ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ).

El número de Biot para la transferencia de materia se calcula según:

$$Bi = \frac{r_p \cdot K_{\gamma}}{D_{\beta}} \quad (25)$$

donde  $r_p$  es el radio de la partícula (m).

### Función Objetivo y Método de Resolución

Las ecuaciones a derivadas parciales (EDPs) que describen el proceso se transformaron en ecua-

ciones algebraicas para su implementación en GAMS, mediante el método de discretización de diferencias finitas implícito. El modelo se realizó mediante la escritura de un algoritmo computacional utilizando un método no lineal de optimización en el ambiente del software GAMS. Se utilizó el resolvidor local CONOPT basado en el algoritmo del gradiente reducido generalizado (Drud, 1992).

La función objetivo, FO, consistió en minimizar la raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE) entre los datos de concentración de antocianinas en el solvente proporcionados por el modelo y los obtenidos experimentalmente.

$$FO = \text{Min RMSE} = \text{Min} \left( \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{t=1}^n [C_{y,t}(t) - C_{y,exp}(t)]^2} \right) \quad (26)$$

La función objetivo se aplica a dos modelos de optimización:

OPT1: estima el coeficiente de difusividad ( $D_\beta$ ) con la ecuación semi-empírica de Polson, Ecuación (20).

OPT2: prescinde de la ecuación semi-empírica mencionada y el coeficiente de difusividad ( $D_\beta$ ) pasa a ser una variable del modelo.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$D_p(m)$	0.00026	$a(m^2/m^3)$	23076.92
$v(m/s)$	1.083	$\epsilon$	0.957
$PM(g/mol)$	0.49343	$\rho_{or}(kg/m^3)$	555.556

Tabla 1. Datos utilizados por los modelos.

En la Figuras 1 y 2 se puede observar la evolución de los valores de la concentración de antocianinas en el

solvente con el tiempo, para las temperaturas de extracción de 25, 45 y 65 °C, obtenidos por los modelos y los correspondientes valores experimentales de las mismas.

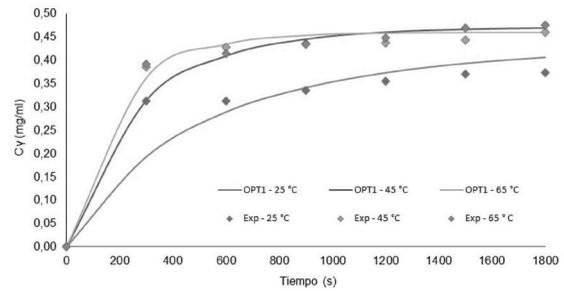


Figura 1. Concentración de antocianinas totales (AT) en el solvente. Valores experimentales y obtenidos por el Modelo OPT1.

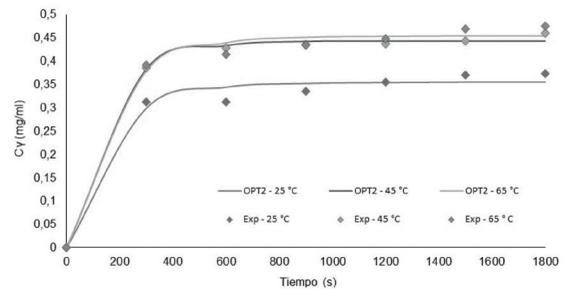


Figura 2. Concentración de antocianinas totales (AT) en el solvente. Valores experimentales y obtenidos por el Modelo OPT2.

La extracción de antocianinas fue afectada por la variación de la temperatura de extracción. El incremento de la temperatura favorece la extracción debido al aumento de la solubilidad de las antocianinas y al aumento del coeficiente de difusividad. El rendimiento de la etapa de extracción, es menor a la temperatura 25 °C. Como se aprecia en ambas figuras, no se logra al tiempo de extracción final, lograr la concentración de equilibrio máxima, que si se alcanza tanto a la temperatura 45 °C como a 65 °C, donde no hay variación significativa de la concentración de antocianinas extraídas. Se observa que, aproximadamente a los 600 s se alcanza la concentración de equilibrio, tanto para las temperaturas de extracción de 45 °C como 65 °C.

Para este tiempo los valores de antocianinas totales fueron 0,427 y 0,414 mg/ml para las temperaturas 45 y 65 °C, respectivamente. El máximo valor de concentración de antocianinas en el solvente a los 1800 s de extracción a 65 °C fue 0,475 mg/ml. Puesto que las antocianinas se degradan con las altas temperaturas, no sería recomendable la extracción a 65 °C al no producir un aumento de los compuestos extraídos, ni reducir significativamente los tiempos de extracción.

La Tabla 2 reporta los valores de los parámetros estimados para el proceso de transferencia de materia de ambos modelos, como también los valores de la función objetivo óptimos.

	OPT1			OPT2		
	T=25°C	T=45°C	T=65°C	T=25°C	T=45°C	T=65°C
$D_\beta$ (m <sup>2</sup> /s)	2.9 <sup>-10</sup>	7.5 <sup>-10</sup>	1.47 <sup>-9</sup>	2.17 <sup>-9</sup>	2.59 <sup>-9</sup>	2.05 <sup>-10</sup>
$K_\gamma$ (m/s)	8.8196 <sup>-5</sup>	1.7903 <sup>-4</sup>	3.0208 <sup>-4</sup>	3.3409 <sup>-4</sup>	4.0926 <sup>-4</sup>	3.7756 <sup>-4</sup>
Bi	389.777	310.876	267.553	200.266	205.617	239.318
RMSE	0.049	0.031	0.017	0.017	0.008	0.016

Tabla 2. Valores óptimos calculados por los modelos.

Los valores de los coeficientes de difusividad fueron afectados por la temperatura según la ecuación (20) utilizada en OPT1. El incremento de la difusividad debido a la temperatura puede ser debido a un incremento de la energía interna de las moléculas y consecuentemente de su movilidad y de una reducción de la viscosidad del solvente. Los valores de los coeficientes de difusividad,  $D_\beta$ , obtenidos se encuentran en el orden de magnitud de los reportados por Bucic-Kojic et al. (2013), en cuanto a la extracción de compuestos activos en orujos de uva y utilizando condiciones de operación similares. Los valores obtenidos con el OPT1 aumentan al aumentar la temperatura, mientras que los obtenidos por el OPT2 aumentan desde 25 a 45 °C, pero disminuyen para la temperatura de 65°C,

dado que no se ha agregado ninguna restricción lógica donde se haga aumentar dicho coeficiente con el incremento de la temperatura.

Los valores obtenidos para el coeficiente global de transferencia de materia en la fase solvente,  $K_\gamma$ , siguen el mismo comportamiento descrito anteriormente para el coeficiente de difusividad en función del aumento de la temperatura para ambos modelos.  $K_\gamma$ , es función de la viscosidad y densidad del solvente, dado que la velocidad de agitación se ha mantenido constante durante todas las experiencias, los incrementos de  $K_\gamma$  se deben a la variación de las propiedades físico-químicas del solvente con la temperatura.

El número de Biot para la transferencia de materia expresa la importancia relativa de las resistencias externas e internas. Generalmente números de Biot mayores que 50, como los reportados en la Tabla 2, indican que el solvente y las partículas provenientes de las partículas se mezclan bien y la resistencia externa puede despreciarse. Estos valores indican que la transferencia interna es la limitante y el progreso de la extracción es controlada principalmente por la difusión.

La bondad de los ajustes se puede observar en los pequeños valores del RMSE. Los valores de RMSE fluctúan entre 0,008 y 0,049, los cuales pueden ser considerados muy satisfactorios teniendo en cuenta la dispersión de los datos experimentales. En el modelo OPT1 la tendencia de  $D_\beta$  y  $K_\gamma$ , que aumentan con la temperatura y Bi que disminuye con el aumento de la temperatura resultan ser mas coherentes con la física del problema.

## CONCLUSIONES

Se desarrollaron modelos matemáticos para estudiar la cinética de la extracción batch de antocianinas en harina de orujos tintos. Los modelos fueron vali-

datos usando datos experimentales.

El significado físico de los parámetros cinéticos de los modelos ofrece una mejor comprensión del fenómeno de transferencia de masa que se produce durante la extracción batch de antocianinas de harina de orujos tintos. En este sentido, los resultados de este trabajo proveen información valiosa para el diseño del proceso de extracción. Se podría inferir que el aumento de la temperatura no cambia significativamente la intensidad de la resistencia a la transferencia pero si acelera la difusión. Los valores arrojados por el modelo para los perfiles de concentraciones de antocianinas en el solvente son similares a los valores experimentales, siendo esta predicción más exacta para el modelo OPT2, de acuerdo a los valores obtenidos para el RMSE. Sin embargo, los parámetros estimados con el modelo OPT1 presentan una tendencia más coherentes con la física del problema.

Los modelos propuestos proporcionan una buena descripción de la evolución de la concentración de antocianinas en el solvente durante la extracción, reproduciendo favorablemente la cinética de extracción de antocianinas en harina de orujos tintos en las condiciones descriptas. Los modelos desarrollados, con pequeñas modificaciones, pueden ser aplicados a la extracción de otros compuestos bioactivos de otros materiales, donde además puede analizarse el comportamiento de otras variables importantes del proceso, como la velocidad de agitación y relación soluto – solvente.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo financiero provisto por la Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Rosario (UTN-FRRo) y el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

## REFERENCIAS

- Aliakbarian, B., De Faveri, D., Converti, A., Pereg, P. (2008) Optimisation of olive oil extraction by means of enzyme processing aids using response surface methodology. *Biochemical Engineering Journal*, 42, 34-40.
- Belitz, H., Grosch, W. (1998). Capítulo 21. En: *Química de los alimentos*, 2ª ed. Zaragoza: Ed. Acribia.
- Bucić-Kojić, A., Sovová, H., Planinić, M., Tomas, S. (2013). Temperature-dependent kinetics of grape seed phenolic compounds extraction: experiment and model. *Food Chemistry*, 136, 1136-1140.
- Chapra, S., Canale, R., (2007). Capítulo 21. En: *Métodos Numéricos para Ingenieros*. México: McGraw-Hill Interamericana.
- Di Stefano, R., Cravero, M. C., e Gentilini, N. (1989). *Metodi per lo studio dei polifenoli dei vini*. *L'Enotecnico*, 83-89.
- Drud, A. (1992). CONOPT – a large scale GRG code. *ORSA Journal on Computing*, 6, 207-216.
- Geankoplis, C.J., (1993). *Transport processes and unit operation*, third ed. Prentice-Hall, Inc., Lebanon, Indiana, USA.
- Karaaslan, M., Yilmaz, F., Cesur, O., Vardin, H., Ikinici, A., Dalgıç, A. (2014) Drying kinetics and thermal degradation of phenolic compounds and anthocyanins in pomegranate arils dried under vacuum conditions. *International Journal of Food Science and Technology*, 49, 595-605.
- Martínez de Toda Fernández, Fernando. (2002). *Viticultura de calidad: factores que afectan al contenido de compuestos fenólicos*. *ACE, Revista de Enología*, 21.
- Polson, A., (1950). Some aspects of diffusion in solution and definition of a colloidal particle. *Journal of Physical and Colloid Chemistry* 54, 649-652.