



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Industrias

**ESTUDIO DEL EQUILIBRIO Y LA CINÉTICA DE LA
EXTRACCIÓN ACUOSA DE LOS COMPONENTES
SOLUBLES DE YERBA MATE ELABORADA**

Tesis presentada para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires
en el área de las Ciencias Químicas

Andrés Ramón Linares

Director de Tesis: Silvia L. Resnik

Buenos Aires, 2007

Estudio del equilibrio y la cinética de la extracción acuosa de los componentes solubles de yerba mate elaborada

La utilización de los componentes solubles en agua de la yerba mate constituye la principal alternativa para el desarrollo de esta industria.

Se estudió el equilibrio y la cinética de la extracción de los componentes solubles en agua de la yerba mate sobre la fracción de hojas gruesas, determinándose el contenido en cafeína por HPLC con detector UV, sólidos solubles mediante gravimetría y humedad por secado hasta peso constante a 100/105°C. El equipo diseñado permitía mantener temperatura constante, un dispositivo disminuía las pérdidas de agua y mantenía el volumen durante el ensayo. El software GraphPad Prism 4.01 se utilizó en el análisis estadístico. Las experiencias fueron por triplicado. Se trabajó en el rango de temperaturas entre 40 y 70 °C y con las relaciones yerba:agua entre 5 y 25 g/0,2L.

Los coeficientes de partición para todos los componentes son menores que uno, o sea tienen tendencia a permanecer en las hojas hinchadas, la temperatura tiene mayor influencia sobre los de la cafeína que sobre los otros sólidos solubles y no mostraron influencia con la relación yerba:agua.

Los modelos cinéticos aplicados a otros sistemas se analizaron críticamente. Estos no describen totalmente los fenómenos observados (rápida velocidad inicial y lenta al final). Se propone un modelo que explica los resultados, basado en dos mecanismos simultáneos, uno rápido (de lavado) y uno lento (difusivo), se priorizó la obtención de información útil para el diseño del proceso y la explicación de los mecanismos del fenómeno.

Palabras claves: Yerba mate, extracción sólido-líquido, sólidos solubles, cafeína, equilibrio, cinética

Study of equilibrium and kinetics of aqueous extraction of soluble components of processed yerba mate

The water soluble components utilization of yerba mate constitutes the main alternative for the future development of this industry.

The extraction equilibrium and the kinetics of the solid liquid extraction of water soluble components on the fraction of thick leaves of gross milled yerba mate were studied; caffeine content was analyzed by liquid chromatography of high performance with UV detector; total soluble solid content was determined by gravimetric methods and the humidity at 100/105°C up to constant weight

An equipment was designed which allow to maintain the constant temperature and by a device to diminish the water loss of the solution, whose volume remained constant during the experiment. For the statistical analysis the GraphPad Prism 4.01 software was used. All experiences were made by triplicate. The work was carried out in a yerba :water relations between 5 and 25 g of yerba in 0,2L of water and in temperature rank between 40 and 70°C. The partition coefficients for all the components are lower than one, implies that the components tend to remain in the swollen leaves. The temperature had greater influence on the coefficients of caffeine than on the other soluble solids and they did not show significant influence with the yerba:water relation.

The models applied to other systems were analyzed critically. They do not totally describe the phenomena observed (fast initial velocity and a slow one at the end of process). A model is proposed who allows to explain the results, based on the existence of two simultaneous mechanisms, one fast (washing) and a slow one (diffusive) and to obtain useful information for the design of the process and the explanation of the mechanisms of the phenomenon.

Keywords: Yerba mate, solid liquid extraction, extraction equilibrium, kinetics of aqueous extraction, caffeine

Agradecimientos:

- ✓ A la Dra. Silvia L. Resnik directora de esta tesis, por los consejos para el desarrollo y redacción de la tesis y por sobre toda las cosas por su paciencia y dedicación.
- ✓ A la Universidad Pública Argentina, en especial al Departamento de Industrias de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, donde pude desarrollar la tesis, y a la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales de la Universidad Nacional de Misiones, donde me gradué y me desempeñé toda mi vida como docente.
- ✓ A mis colaboradores por haberme dado tiempo para este trabajo.

Este trabajo lo dedico a mis padres, mi esposa y mis hijos, aunque con esto no pueda devolverles el tiempo que les quite.

TABLA DE CONTENIDOS DE LA TESIS

I	INTRODUCCIÓN	1
	<i>I.1 La planta de yerba mate.....</i>	<i>1</i>
	I.1.1 Aspectos históricos del Cultivo en la Provincia de Misiones.	1
	I.1.2 Aspectos botánicos de la Planta.	11
	I.1.3 Área de distribución geográfica natural de la yerba mate.	13
	I.1.4 Requerimientos edafológicos y climáticos del Cultivo.	18
	I.1.5 Aspectos Químicos de la composición de la hoja de yerba mate.	19
	I.1.6 Efectos fisiológicos de los componentes de la yerba mate	66
	<i>I.2 El cultivo de la Yerba Mate</i>	<i>76</i>
	I.2.1 Prácticas agrícolas del cultivo de la yerba mate.	76
	I.2.2 Cosecha	80
	I.2.3 Sistemas actuales del cultivo y su implicancia.	81
	<i>I.3 Proceso de industrialización de la Yerba Mate</i>	<i>82</i>
	I.3.1 Desarrollo de la tecnología de elaboración de la Yerba Mate	82
	I.3.2 El canchado	92
	I.3.3 El estacionamiento de la Yerba Mate	93
	I.3.4 La molienda.	95
	<i>I.4 Aspectos Económicos de la Industria Yerbatera.....</i>	<i>99</i>
	I.4.1 La industria yerbatera en el contexto de la Provincia de Misiones.	99
	I.4.2 El mercado de la Yerba Mate	107
	I.4.3 Legislación sobre la producción e Industrialización de la Yerba Mate	113
	<i>I.5 Conclusiones del Capítulo</i>	<i>115</i>
II	OBJETIVOS GENERALES	117
III	EQUILIBRIO SOLÍDO – LÍQUIDO EN LA EXTRACCION DE COMPONENTES SOLUBLES EN AGUA DE YERBA MATE.....	118
	<i>III.1 Introducción.....</i>	<i>118</i>
	<i>III.2 Objetivos particulares</i>	<i>127</i>
	<i>III.3 Materiales y métodos.....</i>	<i>128</i>
	III.3.1 Materiales	128
	III.3.2 Métodos	131
	Calculo de los coeficientes de partición para cada relación yerba mate:agua y cada temperatura	134
	<i>III.4 Resultados y Discusión.....</i>	<i>139</i>
	III.4.1 Resultados obtenidos a partir de la aplicación del modelos de Spiro y Siddique (1981), para el cálculo del coeficiente teórico de partición.	139
	III.4.2 Modificación de la ecuación de Spiro y Siddique	141
	III.4.3 Variación de los coeficientes teóricos de partición con la temperatura.	143

III.4.4	Resultados obtenidos a partir de la aplicación del modelo de Spiro y Siddique modificado, para el cálculo del coeficiente teórico adimensional de partición.	143
III.4.5	Variación de los coeficientes teóricos adimensionales de partición con la temperatura.	145
III.4.6	Cálculo del coeficiente verdadero de partición.	145
III.4.7	Variación de los coeficientes verdaderos de partición con la temperatura.	148
III.4.8	Coeficiente de partición teórico calculado sobre sólidos no solubilizables	149
III.4.9	Variación de los coeficientes de partición teórico calculados sobre sólidos no solubilizables, con la temperatura.	150
III.4.10	Calculo de los coeficientes de partición para cada relación yerba mate:agua y cada tempertura.	150
III.4.11	Rendimientos de extracción	155
<i>III.5 Conclusiones del Capítulo</i>		159
IV	CINÉTICA DE LA EXTRACCION SOLÍDO-LÍQUIDO DE COMPONENTES SOLUBLES EN AGUA DE YERBA MATE.	163
<i>IV.1 Introducción.....</i>		163
<i>IV.2 Objetivos Particulares.....</i>		211
<i>IV.3 Materiales Y Métodos.....</i>		214
IV.3.1	Materiales	214
IV.3.2	Métodos	214
IV.3.3	Obtención de los datos experimentales	226
IV.3.4	Métodos analíticos	229
<i>IV.4 Resultados Y Discusión</i>		230
IV.4.1	Análisis de la cinética de extracción de los componentes solubles en agua de las hojas de yerba mate mediante el modelo de estado estacionario de pseudo primer orden de Spiro y Jago (1982).	230
IV.4.2	Análisis de la cinética de extracción de los componentes solubles en agua de las hojas de yerba mate mediante el modelo cinético de Peleg (1988).	260
IV.4.3	Comparación del comportamiento, con la temperatura de los parámetros de la ecuación de Peleg (1988) para la cafeína, SST y SSEC.	268
IV.4.4	Influencia de la relación yerba mate: agua sobre los parámetros cinéticos de Peleg (1988).	269
IV.4.5	Comparación de la variación con la relación yerba mate:agua de las constantes K_1 y K_2 de la ecuación de Peleg (1988), de la velocidad B_0 para el tiempo $t \rightarrow 0$ y de la concentración c_e de la solución al tiempo $t \rightarrow \infty$.	274
IV.4.6	Análisis de la cinética de extracción de los componentes solubles en agua de las hojas de yerba mate mediante el modelo cinético de segundo orden	278
IV.4.7	Influencia de la temperatura sobre los parámetros cinéticos del modelo de segundo orden.	283

IV.4.8	Influencia de la relación yerba mate:agua sobre los parámetros cinéticos del modelo de segundo orden.	286
IV.4.9	Comparación de la variación con la relación yerba mate:agua de la constante k de la ecuación del modelo de segundo orden, de la velocidad h para el tiempo $t \rightarrow 0$ y de la concentración c_{∞} de la solución al tiempo $t \rightarrow \infty$.	291
IV.4.10	Análisis de la cinética de extracción de los compuestos solubles de la yerba mate mediante el modelo cinético de Pilosof et al. (1985).	293
IV.4.11	Análisis de la variación de los parámetros de la ecuación de Pilosof et al. (1985) con la relación yerba:agua.	306
IV.4.12	Comparación de la variación con la relación yerba mate:agua de la constante Q , de la velocidad R_0 para el tiempo $t \rightarrow 0$ y de la constante cinética K , de la ecuación del modelo de Pilsosof.	312
IV.4.13	Análisis de la cinética de extracción de los compuestos solubles de la yerba mate mediante el modelo cinético estructural de Patricelli et al. (1979).	315
IV.4.14	Análisis de la variación de los parámetros de la ecuación de Patricelli et al. (1979) con la temperatura	331
IV.4.15	Análisis de la variación de los parámetros de la ecuación del modelo de Patricelli et al. (1979) con la relación yerba:agua.	333
IV.4.16	Análisis de la cinética de extracción de los compuestos solubles de la yerba mate mediante el modelo cinético propuesto.	346
IV.4.17	Análisis de la variación de los parámetros de la ecuación del modelo propuesto con la temperatura	359
IV.4.18	Análisis de la variación de los parámetros de la ecuación del modelo propuesto con la relación yerba:agua.	361
IV.4.19	Otros modelos analizados	375
	<i>IV.5 Conclusiones del Capítulo.....</i>	378
V	CONCLUSIONES	387
VI	Anexo A: DATOS EXPERIMENTALES Y CÁLCULOS COMPLEMENTARIOS.....	391
VII	BIBLIOGRAFIA	470

I. INTRODUCCIÓN

I.1 La planta de yerba mate

I.1.1 *Aspectos históricos del Cultivo en la Provincia de Misiones.*

La yerba mate era un elemento fundamental de la dieta de los guaraníes, grupo étnico que poblaba una vasta zona del actual Nordeste Argentino, Paraguay y Brasil. Zona en la cual la yerba mate tiene su hábitat natural. El mate fue conocido por los conquistadores españoles cuando la conquista del Río de la Plata y las crónicas afirman que fue el primer Gobernador de Asunción, Domingo Martínez de Irala, quien en sus incursiones por las tierras del Guayrá (región del Paraguay), en 1554, descubrió la bebida de los indígenas. Los guaraníes ya consumían las hojas trituradas secas de yerba mate de una manera similar a la del consumo actual en la Argentina, en una calabaza con una bombilla de caña (tacuara) con un filtro construido con un tejido de fibras vegetales. (Martínez Crovetto, 1980 a,b).

Con la finalidad de abastecerse de yerba los españoles utilizaron a los indios, mediante expediciones preparadas al efecto. Debido a que el producto debía ser elaborado in situ, con un proceso de similares etapas a la que hoy se utiliza, y posteriormente transportado nuevamente al lugar de consumo, estas expediciones duraban bastante tiempo. Las mismas eran realizadas por el sistema de “Encomiendas” y significaban una verdadera esclavitud para los indios.

La adopción del mate por parte de los españoles es responsable de algunas de las historias oscuras de la conquista del Río de la Plata. La encomienda ocasionaba la separación de las familias indígenas durante varios meses a la vez que exponía a los indios encomendados a diversos peligros como al ataque de fieras, víboras, alimañas y también al ataque de los Bandeirantes (bandidos brasileños de la frontera). Esta situación trajo desagradables consecuencias desde el punto de vista social y moral.

No tardaron en levantarse voces contra la yerba mate y los consumidores, que llevaron a clasificar a la costumbre del mate como “abominable vicio” por parte de autoridades civiles y religiosas. Otras voces se levantaron condenando el sistema de “Encomiendas”.

En esta última posición es destacada la figura de Antonio Ruiz de Montoya.

Como consecuencia de estas posiciones, el Oidor Francisco de Alfaro, por instancia del Gobernador Hernando Arias de Saavedra, dictó Ordenanzas que trataron de poner fin a los abusos de las encomiendas. Hernandarias fue un fuerte opositor al uso de la yerba, fundamentalmente por la explotación que los encomenderos realizaban de los indios, esta oposición llegó a niveles de ordenar dos veces, una en Buenos Aires y otra en Asunción, quemar cargamentos de yerba (Martínez Crovetto, 1980 b, 1995).

Posteriormente los mismos jesuitas notaron que el “abominable vicio” no era tal y que reemplazaba a las bebidas alcohólicas que ocasionaban mayores estragos y disminuían la capacidad de trabajo del indio. Además, con el sentido práctico que caracterizaba a los miembros de la Compañía de Jesús, la mortandad de indígenas que ocasionaban las encomiendas, ponían en peligro la disponibilidad de mano de obra para otras tareas en las misiones.

Para evitar las encomiendas los jesuitas comenzaron a implantar la yerba mate como un cultivo, los huertos yerbateros. Mientras que estos estuvieron en condiciones de producir, se continuó recurriendo a los yerbales naturales. Pero las expediciones se realizaban en condiciones más humanitarias que las encomiendas. No fue una tarea fácil la de implantar los huertos yerbateros, porque la germinación de semillas de yerba no se lograba con facilidad, por lo que debían conseguir, y hacer que soporten los viajes, plantas recién germinadas de las regiones de yerbales naturales, en la que el Tucán, comedor de los frutos de yerba, ayudaba a la distribución de la especie al germinar las semillas en el guano de los mismos.

Según Peckolt (1883), los Jesuitas debían limpiar cuidadosamente las semillas de la materia glutinosa de la que estaban embebidas ya que sin este tratamiento no germinaban. Esto era realizado en la naturaleza por los pájaros, dado que los indios creían que las semillas no germinaban si los pájaros no la comían. Las semillas eran germinadas en semilleros y cuando tenían unos 25 cm. eran plantadas bajo la sombra de los árboles a una distancia de aproximadamente 4,5 m., hasta que alcanzaban una altura de 1,80 m., momento en que eran trasladadas al huerto.

La yerba producida en las reducciones jesuíticas se comercializaba en las diferentes ciudades rioplatenses, cuyos ciudadanos ya habían adquirido el hábito del mate, una parte del resultado de este comercio se utilizaba para pagar tributo a la corona española.

En esa época los jesuitas habían conseguido importantes avances en el cultivo, como ser el de lograr la germinación de la semilla de la yerba y un importante manejo de la especie.

Aparentemente además de las razones de disputas de poder, una de las principales causas de la expulsión de los jesuitas, fue el comercio de la yerba. Al parecer se declaraban muchos menos kilogramos de yerba procesada y comercializada con la finalidad de evadir el tributo que correspondía al Rey.

La expulsión de los jesuitas en 1768, llevó a la decadencia de la producción yerbatera y esto condujo a que durante el siglo XIX la Argentina debió recurrir a la importación de yerba mate del Brasil y del Paraguay.

La explotación de los yerbales naturales, durante la época del Virreinato del Río de la Plata, continuó con la explotación de los indios y además con la depredación de los yerbales. Estos se presentaban como manchones de árboles de yerba mate en diferentes sectores de monte nativo, especialmente en los de *Araucaria angustifolia*. Como la extracción de las hojas implicaba subir al árbol con la finalidad de cortar las ramas, demandando esto un trabajo arduo y lento, los explotadores de los yerbales procedían a tumbar el árbol para después realizar el despojo de las ramas, con la consiguiente depredación del monte nativo. Manuel Belgrano, durante la Campaña del Paraguay el 30 de diciembre de 1810, en el primer ensayo constitucional del Río de la Plata, dictó el Reglamento para el Régimen Político y Administrativo y Reforma de los 30 Pueblos de las Misiones, que fuera agregado por Juan Bautista Alberdi en 1853 como antecedente de la Constitución Nacional. En este Reglamento, Belgrano en uno sus artículos demuestra su preocupación por la conservación del medio ambiente de la región diciendo: “Hallándome cerciorado de por los beneficiadores de yerba, no solo talando árboles que la traen sino también y, constituyéndose en jueces sin causa propia prohíbo que se pueda cortar árbol alguno de yerba, so pena de diez pesos por cada uno que cortare, a beneficio, la mitad del denunciador y la otra mitad para el fondo de escuelas” (Pigna, 2004).

Se debe destacar que, desde la expulsión de los jesuitas, recién en 1896 Federico Neuman, en Nueva Germania (Departamento de San Pedro, Paraguay), logró obtener la germinación de la semilla de yerba y solo en el siglo XX se produjo, nuevamente, cultivos de yerba mate implantados.

El consumo de yerba mate en la Argentina creció de manera vertiginosa, pero la producción era recién incipiente. Por esta razón a principios del siglo XX, la yerba mate se transformó en el principal rubro de exportación del Brasil hacia la Argentina. Hasta la Primera Guerra Mundial el valor de las ventas brasileñas de yerba comprendía alrededor del 75% de las exportaciones del Brasil hacia la Argentina. Posteriormente, esa proporción alcanzó a las dos terceras partes, y la tendencia decreciente continuó hasta llegar a solamente el 7% al iniciarse la Segunda Guerra Mundial. Este proceso se debía a que desde la década de 1920 los gobiernos argentinos incentivaron la colonización en el Territorio de Misiones, mediante decretos que obligaban a los adjudicatarios de tierras fiscales a cultivar yerba mate (Madrid, 1996).

A comienzos del siglo pasado se lograron las primeras plantaciones en San Ignacio, Misiones. En 1926 la Dirección Nacional de Tierras estableció la obligatoriedad de plantar yerba mate entre 25 y 50 % de la superficie de los lotes de la Provincia de Misiones, que eran entregados para cultivo. En 1935 había unas 66.000 hectáreas de plantaciones. A partir de allí la implantación (y a veces la cosecha) estuvo regulada por ley, con el propósito de ajustar la producción a la demanda, lo que casi nunca se logró. A fines de la década de los ochenta existían cerca de 165.000 hectáreas de yerba mate implantadas. En esta misma época los productores estaban incentivados por el alto precio obtenido, de allí el gran interés en mejorar los rendimientos, lo cual podría alcanzarse interactuando en varios aspectos fundamentales, como manejo del cultivo, manejo del suelo, uso racional de agroquímicos y manejo integrado de plagas y enfermedades (Burtnik, 2003)

Un suizo, Jules Ulises Martín, quien desembarcó en Buenos Aires en 1895, junto con su socio Justín Berthet, dedicados a la relojería en la capital, se convirtieron en plantadores de yerba mate en el Paraguay, justamente en la zona de Nueva Germanía, con la empresa Martín y Cia. (aún hoy en actividad), aprovechando el desarrollo de los viveros de Federico Neuman. Estas primeras plantaciones generaron la yerba de cultivo en 1902. El Presidente Julio A. Roca lo interesó para trasladar el proyecto a Misiones, donde el Gobernador Juan José Lanusse Fernández lo convenció que comprara tierras a la Familia Roca y se instalara en San Ignacio, donde ya se dedicaba a la yerba cultivada el yerno del gobernador, el ingeniero agrónomo Pablo Luís Emilio Allain. La Familia Lanusse, con la administración de Allain, constituyó la firma La Plantadora S. A. Es destacable el trabajo del Ingeniero Allain en la reproducción de la yerba mate para lograr los yerbales

cultivados (multiplicación por acodos a partir de yerba silvestre). La mayor parte de los yerbales se implantaban en tierras adquiridas a la sucesión de Rudesindo Roca, cuyas propiedades fueron compradas a precio vil al gobierno de la Provincia de Corrientes, poco antes de la creación del Territorio Nacional de Misiones. Estas tierras fueron vendidas a particulares y pagadas con bonos de la deuda de la provincia de Corrientes. Las ventas se realizaron a 39 personas, más de la mitad de ellos testaferros. Los dos mayores “concesionados” fueron Don José Gregorio Lezama con 607.464 hectáreas y el hermano del Presidente J. A. Roca, Rudesindo con 265.180 hectáreas, abastecedores del ejército en la guerra de la Triple Alianza (Misiones cuenta con alrededor de 3.000.000 de hectáreas). Otra firma yerbatera que desarrolló sus trabajos pioneros, está también vinculada a los capitales de personajes extranjeros, como la firma que desarrollo sus yerbales en la zona norte de la Provincia de Misiones, en el paraje llamado Puerto Bemberg, justamente por el nombre de la firma (Larguía, 2006)

Otra firma pionera en el cultivo de la yerba mate, la de un español instalada en las cercanías de Posadas, el Establecimiento Santa Inés, perteneciente a don Pedro Núñez, disponía inclusive de un ferrocarril con vías Decauville para el transporte de la leña del monte. Don Pedro Núñez fue un personaje muy vinculado a la sociedad misionera, un emprendedor reconocido, incursionando en otros negocios como ser la metalúrgica y la fabricación de barcos para la navegación del Río Paraná.

Dos inversores extranjeros, Rafael y Leonardo Herrera Vegas de origen venezolano, descendientes de familias independentistas, casados con las hijas de una familia de origen español constituido por el comerciante y hacendado Leonardo Pereyra y doña Ciriaca Yraola, constituyeron dos establecimientos yerbateros de gran envergadura uno en el Paraguay, en sociedad con sus amigos Ricardo Lavalle, Carlos Rodríguez Larreta y Pedro Roberts, en la zona que se encuentra hoy Hohenau y Bella Vista, al que le dieron el nombre de “Zona Grande” y el segundo emprendimiento yerbatero, en tierras compradas a los herederos de Rudesindo Roca en San Ignacio, Misiones, al que le dieron el nombre de “ María Antonia” en honor a la esposa de Rafael Herrera Vega, María Antonia Pereyra Yraola (Larguía, 2006).

Según el Ministerio de Agricultura de la Nación, en el año 1919 el Establecimiento Santa Inés del español Pedro Núñez, se encontraba primero en el ranking de yerbales implantados con 800 hectáreas, el segundo lugar lo ocupaba el establecimiento María Antonia de los Herrera Vegas con 750 hectáreas, en San Ignacio, luego le seguía el

Suizo Jules Ulyses Martin con su establecimiento Martin y Cia. con 650 hectáreas y el cuarto lugar lo ocupaba el establecimiento dirigido por el Ingeniero Allain con 577 hectáreas (Larguía, 2006).

Durante las primeras décadas del siglo veinte inmigraron a Misiones miles de familias de ucranianos, alemanes, italianos, polacos, suecos, franceses, suizos, etc. Casi todas las familias cultivaban en sus chacras entre 5 y 10 hectáreas de yerba mate y poco a poco a través de cooperativas fueron nucleándose, como consecuencia de ello surgen las principales cooperativas yerbateras y las organizaciones gremiales de productores que después formaron el CAYA, Centro Agrario Yerbatero Argentino y la ARYA, Asociación Rural Yerbatera Argentina. El clímax de la producción yerbatera se alcanza en 1923 (Larguía, 2006).

Un conjunto de leyes de los estados brasileros de Santa Catarina y Paraná, productoras de yerba mate brasilera, en los primeros años de la década de 1920 al 30, elevaron los aranceles aduaneros de la yerba canchada y elaborada importada del Brasil, con el consiguiente incremento del costo interno del producto para los consumidores de yerba, fue determinante de la política aplicada por el gobierno argentino respecto de la colonización de la Provincia de Misiones. Para que los colonos se establecieran en nuestra provincia se obligó a que implantaran plantaciones de yerba mate.

Para el año 1931, se consideró que el consumo de yerba en la Argentina alcanzaría un valor de cien millones de kilogramos, como la producción nacional no superaba los treinta millones de kilogramos, era necesaria la importación de yerba mate por una cantidad de setenta millones de kilogramos (la producción de Brasil era 60.000.000 de kilogramos y de Paraguay 10.000.000 de kilogramos). La limitación de la importación fue establecida por la Resolución del Ministro de Agricultura de la Nación de fecha 14 de marzo de 1931. La razón fundamental de esta resolución era la de proteger a los colonos que obligatoriamente debieron plantar yerba mate y consolidar el cultivo y la industria yerbatera.

El crecimiento del cultivo en la Provincia de Misiones y la presión de los importadores de yerba del Brasil y Paraguay, llevaron a la yerba mate a su primera crisis de mercado en la década del 30. Esto llevó a la creación de la Comisión Reguladora de la Yerba Mate, con el objeto de sostener el precio regulando la oferta del mercado, mediante la fijación de cupos de cosecha y prohibiendo nuevas plantaciones (Larguía, 2006). Esta

comisión fue disuelta, junto con el Mercado Consignatario Nacional de Yerba Mate Canchada, en 1991, cuando la desregulación del gobierno de Carlos Saúl Menem, la disolución de estos organismos llevó a la crisis más profunda que se conoció en el sector. La creación del INYM, Instituto Nacional de la Yerba Mate, con la sanción de la ley N° 25.564, el 21 de Febrero de 2002, organización no gubernamental donde discuten los representantes de los productores agrícolas, de las industrias y del gobierno, la problemática del sector, y se establece por consenso o por laudo de la SAGPYA el precio de la hoja verde de yerba y de la yerba mate canchada. La creación de este organismo produjo un efecto positivo en el sector que se manifestó por ejemplo en un mejoramiento de los precios para el productor de la hoja verde de 0,135 \$ / kg en el 2002 a 0,48 \$ / kg a octubre de 2006. Esto produjo un efecto notable en el mejoramiento del cuidado de los cultivos y en el bienestar de los pequeños productores de esta actividad.

La historia de la industria yerbatera no viene aislada de la actividad de notables científicos, generalmente extranjeros. Quizá el más notable de ellos fue el francés Aimé Jacques Alexandre Goujaud, más conocido por su apelativo Bonpland (1773-1858), quien recorrió México y Sudamérica con Alejandro von Humboldt, coleccionando un gran herbario. En 1840 de regreso a Francia fue nombrado Director del Jardín Botánico de Mailmason, después de la caída de Napoleón volvió a la Argentina, ocupó una Cátedra de Ciencias Naturales en Buenos Aires y más tarde se radicó en Candelaria (Misiones), ocupándose de estudiar la flora de la región, especialmente la yerba mate, su cultivo y su uso. Bonpland realizó innumerables trabajos botánicos, químicos y farmacológicos. Fue tomado prisionero, recorriendo yerbales del Paraguay, por el presidente de ese país, Dr. Francia, y permaneció ejerciendo la medicina dentro de determinado radio territorial hasta que gestiones del gobierno francés permitieron que fuera puesto en libertad en 1829.

El viajero y naturalista español Félix de Azara (1742-1821) que visitó la Provincia del Paraguay a fines del siglo XVII, describe en sus trabajos a la yerba mate, e incluye una lámina de la planta de yerba mate.

También el famoso botánico francés, nacido en Orleáns, Auguste de Saint Hilaire (1779-1853) en sus viajes, realizados entre 1816 y 1822 a través del Brasil y Paraguay, estudió la botánica de la yerba mate asignándole el nombre de *Ilex paraguarienses*, al que se ha agregado el de Saint Hilaire en su homenaje. Sus trabajos al respecto fueron publicados en su artículo “*Aperçu d’un Voyage dans l’intérieur du Brasil, la province Cisplatine et*

les Missions dites du Paraguay”, en *“Memoires du Museúm d’Histoire Naturele”* en 1822. Saint Hilaire envió a París más de 7000 plantas de 4500 especies diferentes, recogidas en sus viajes por Brasil y Paraguay, clasificándolas y publicando sus resultados en sus trabajos *“Histoire des plantes les plus remarquables du Brésil e du Paraguay”* y *“Plantes usuelles des Brésiliens*, aparecidos entre 1824 y 1825” (Guía de Consultas Botánica II, 2005).

Otro científico, este de origen suizo, Moisés Bertoni (1857-1929) también se radicó en la zona de Misiones y del Paraguay y estudió aspectos botánicos, agrícolas, especialmente la propagación de la yerba mate. También analizó aspectos de la industrialización y aún de las posibilidades del mercado. En su libro de 1903 *“Agenda y Almanaque Agrícola Paraguayo”*, publicado posteriormente con el nombre *Agenda y Mentor Agrícola*, Bertoni, 1926) en la sección *“Problemas & Puntos Críticos en la Plantación, Cultivo & Elaboración de la Yerba Mate (Té del Paraguay)”*, analiza los diferentes aspectos que hacen al cultivo (clima, suelo, aspectos culturales) y la elaboración de la yerba mate. Del análisis del mismo surgen aspectos fundamentales de la industrialización de la yerba mate que aún en la actualidad tienen plena vigencia.

Jean Antoine Victor Martín de Moussy (1810 – 1869), médico y naturalista francés, que vino a nuestro país convocado por Urquiza, en sus viajes recorrió más de 20 mil kilómetros, atravesando el Paraguay, Misiones, Chaco, el norte de la Patagonia, la cordillera de los Andes, buena parte de Chile y el sur de Bolivia, explorando al detalle los ríos Uruguay y Paraná. Estudió la distribución de las plantaciones naturales de yerba mate y determinó que la yerba crece en abundancia entre los paralelos 29 y 32 grados de latitud sur, sobre todo en las partes vecinas de los ríos Paraná y Uruguay. Encontró que además de la región de las misiones jesuíticas crecía, aunque en forma menos vigorosa y abundante, en Salta y Jujuy. Sus trabajos fueron publicados en *“Decripcion physique, geographique et statistique de la Confederation Argentine”* entre 1860 y 1864.

Una importante herramienta para el desarrollo del conocimiento científico y tecnológico de la yerba mate lo constituye la “Estación Experimental de Loreto” del Ministerio de Agricultura de la Nación, creada a fines de 1907 y su primer Director fue el Ing. Agr. Arturo A. Olivera, sustituido en 1925 por el Ingeniero Adolfo Furnus (1926). Olivera y el químico Dr. Víctor Garín publicaron trabajos sobre yerba mate, Garín en 1916 sus estudios “Contribución al estudio del cultivo de la yerba mate” (Dirección de Ensayos Agrícolas. Ministerio de Agricultura de la Nación) y “Germinación de la yerba” (Boletín

del Ministerio de Agricultura de la Nación) y Olivera en 1922 sus “Métodos prácticos para el cultivo de la yerba mate en el Territorio de Misiones”. A su vez el ingeniero Furnus, que ya en 1917 había publicado “La yerba mate: su composición, los análisis químicos, sus resultados discordantes”, en 1919 “Producción de yerba mate” y en 1921 “La yerba mate; la poda y la cosecha” y a través de la Dirección Nacional de Enseñanza Agrícola la “Cartilla del Cultivo de la Yerba Mate” (1926) da un minucioso detalle de las prácticas para el cultivo, incluyendo desde la elección del suelo, la plantación, la poda, etc..

Furnus reorganizó la estación incorporando al ingeniero químico Jacobo Tarabanoff, el entomólogo Alejandro Ogloblin, al fitopatólogo Nicolás Cherepenicoff y al botánico Glied Grüner. Son de esta Estación Experimental los primeros antecedentes de selección de yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) que datan de los años 1929-30. En esa época en la Estación Experimental de la Yerba Mate de Loreto, Misiones, se estableció una colección con distintas formas botánicas. Esta colección es mencionada en las memorias de dicha Experimental de los años 1931 a 1934, pero en las memorias posteriores no se encuentran referencias de los resultados de estos trabajos. Mutinelli entre 1931 a 1943, en la misma Estación Experimental, realizó una serie de ensayos de clonación con resultados negativos. El ingeniero Arturo L. Mutinelli, fue un referente en los temas vinculados con el cultivo y la industrialización de la yerba mate, graduado de la Universidad de la Plata, fue profesor universitario en la Universidad de Córdoba entre los años 1970 y 1982, permanentemente consultado por técnicos e investigadores, por más de sesenta años publicó sus trabajos y representa un caso único y de inestimable valor para el desarrollo de la ingeniería agronómica en la Provincia de Misiones, (Consejo Profesional de Ingeniería de Misiones, 1995). Entre los trabajos del Ingeniero Mutinelli se puede destacar: “La yerba mate Argentina, su composición y características generales” (1934), “El estacionamiento y la conservación de la yerba mate” (1937), “Caracteres histológicos de la yerba mate, reconocimiento micrográfico del producto de consumo” (1983) y “Variación anual de la cafeína en la planta de yerba mate” (1988). Desafortunadamente se ha perdido información de los trabajos realizados en esta estación experimental, pero son realmente notables los trabajos del Ingeniero Tarabanoff sobre cenizas en los palos, las hojas de la yerba mate, provenientes de diferentes lugares de la Provincia de Misiones y Corrientes, para diferentes períodos del año, (Tarabanoff, 1935, 1939) y de la composición de la yerba mate (Tarabanoff, 1940) y de

procedimientos de extracción de cafeína en yerba mate, (Tarabanoff, 1942). Es de destacar el desarrollo a nivel de planta piloto de un secadero de yerba mate, en la cual se realizaban estudios sobre el secado del producto. Se tiene también información respecto de aspectos entomológicos de las plagas de la yerba materializados por el Dr. Alejandro Ogloblin como el del “Psilido”, un parásito específico de cuya presencia está tan vinculada a esta planta que fue utilizado como indicador para analizar la zona de distribución geográfica de la misma.

Entre el material rescatado de la Estación experimental de Loreto hay una publicación del Agrónomo Desiderio M. de Olivera, publicado en “El Tiempo” en 1913, de Olivera, (1913), sobre el cultivo de la yerba mate, en el cual además de hacer un análisis de las diferentes especies del género *Ilex* que se encuentran en la región de Misiones y del Paraguay, detalla formas de germinar la semilla, hacer los almácigos y establecer las plantaciones.

Es importante destacar además, dentro de los hitos históricos del desarrollo tecnológico de la industria, el desarrollo de la técnica de estacionamiento acelerado de la yerba canchada. Este desarrollo fue realizado por el Ingeniero Químico Rodolfo Känzig investigador de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales de la Universidad Nacional de Misiones, durante el período comprendido entre los años 1977 a 1984 aproximadamente. Es sabido que para las costumbres argentinas la yerba después de elaborada debe estacionarse durante un período de no menos de nueve meses para que desarrolle el perfil de “flavors” que apetece al consumidor. El desarrollo redujo el tiempo de estacionamiento de nueve meses a 30 – 45 días, con los consiguientes beneficios financieros. Lo más importante de este desarrollo fue la oportunidad en que se produjo, en ese momento, debido a políticas restrictivas de la implantación de nuevos yerbales, se había producido una gran escasez de hoja verde para la elaboración. Esto significó un incremento de importaciones de yerba del Paraguay y principalmente del Brasil, así como la imposibilidad de exportar yerba a mercados tradicionales de Uruguay y Chile. El Brasil, fundamentalmente, produce yerba mate con características organolépticas diferentes a la de la Argentina, la escasez de yerba en nuestro país provocó que el consumidor uruguayo se acostumbrara al sabor brasilero y por tanto se produjera la pérdida de ese mercado para la industria misionera. La aplicación del proceso desarrollado por Känzig a la industria yerbatera (convertido en una de las transferencias de tecnología más importantes en la historia argentina desde una

universidad al sector productivo, según las palabras a mi persona, del Dr. Manuel Sadowsky cuando se desempeñaba como Secretario de Ciencia Técnica del gobierno del Dr. Raúl Alfonsín) permitió a la industria responder rápidamente a la demanda y salvar otros mercados entre los que quizá se puede incluir el de nuestro propio país.

En lo que se refiere a los aspectos agronómicos del cultivo existen varios trabajos para destacar entre los que se puede citar a Garese (1950), que realizó ensayos con hormonas, para provocar el enraizamiento de estacas de yerba mate, habiendo obtenido porcentajes de 15 a 24 %. Prat Kricun (1988) realizó trabajos de selección de plantas sobre la base de: producción (Kg planta^{-1}), sexo, variedad, ramificación basal, desarrollo de la copa, densidad del follaje, brotación, caída de hojas, resistencia a adversidades climáticas, resistencia a plagas y enfermedades y prendimientos de estacas en el vivero. Entre 1976 y 1987, en la EEA Cerro Azul, se realizaron trabajos sobre clonación de yerba mate en los cuales se estudiaron diversas variables: tipos de estacas, épocas de estaqueo, sexo de la planta, productos hormonales, etc. Los resultados en general, mostraban una gran variabilidad en el logro de plantines de un mismo clon. En diferentes campañas Rey *et al.* (1991) y Prat Kricun (1995) estudiaron diferentes medios de cultivo para el establecimiento in-vitro de explantes de yerba mate, con resultados no muy alentadores. Kryvenki (1997), en la EEA Cerro Azul, realizó trabajos de cultivos *in vitro* de tejidos de yerba mate, no logrando superar la etapa de establecimiento de los mismos. Caso y Dotta (1997), obtuvieron un alto porcentaje de enraizamiento de estacas de yerba mate, mediante el tratamiento basal de estas, con una solución de 4-cloro-resorcinol. Los problemas hallados en la propagación vegetativa de plantas adultas de yerba mate, han frenado los avances en la selección clonal (Belingheri y Prat Kricun, 1994). Entre 1984 y 1989 se instalaron, en tres localidades de la región yerbatera, cuatro ensayos comparativos de rendimientos, lo que permitió identificar a los primeros cultivares con un potencial de rendimiento entre un 30 a 50 % superior a las poblaciones comunes utilizadas por los agricultores (Belingheri y Prat Kricun, 1994).

1.1.2 Aspectos botánicos de la Planta.

Una de las especies más importantes de la familia es *Ilex paraguariensis* A. St-Hil. (yerba mate). La yerba mate no es una hierba, sino un árbol de considerable altura, el error del nombre proviene de los españoles porque conocieron el uso de las hojas antes de la planta de donde procedía y no imaginaron que era un árbol.

Pertenece la yerba mate a la clase de las dicotiledóneas, diapétales corolianas, familia de las Aquifoliáceas, del género *Ilex* que comprende casi toda la familia (175 de las 181 especies) dispersas en toda Sudamérica.

Las *Aquifoliáceas* presentan las siguientes características:

- Porte: árboles pequeños, arbustos, a veces lianas (plantas dioicas).
- Hojas: alternas, excepcionalmente opuestas; simples, coriáceas, con bordes espinosos, aserrados, crenulados o enteros; estípulas pequeñas, generalmente caducas.
- Flores: pequeñas, actinomorfas; perfectas o imperfectas; dispuestas en fascículos o cimas, raramente solitarias.
- Perianto: sépalos 4-6 mas o menos soldados en la base; pétalos 4-6 libres o cortamente soldados en la base.
- Estambres: en igual número y alternando con los pétalos.
- Gineceo: ovario súpero, con 4-6 carpelos y lóculos; óvulos de placentación axilar; estigma sésil, grande, conspicuo, 4-6 lobado.
- Fruto: baya, drupáceos con endocarpo leñoso rodeando cada semilla (pireno) y exocarpo generalmente de color rojo o negro llamativo.
- Semillas: varias, de embrión recto y con abundante endosperma.
- Biología floral: polinización entomófila (Izco, 2000).
- Distribución y hábitat: familia distribuida en regiones templadas y cálidas (Figura I.1).



Figura I.1: Zona natural de distribución de la familia de las Aquifoliáceas (Zuloaga y Morrone, 1999).

Según Giberti (1979), la *Ilex paraguariensis* A. St-Hil. es un árbol perennifolio dioico, de hasta 18 m. de altura. Hojas alternas, coriáceas, obovadas, margen aserrado, ápice obtuso. Inflorescencias en fascículos corimboides, las masculinas en dicasio, con 3-11 flores, las femeninas con 1 ó 3 flores. Flores pequeñas, 4 ó 5 meras, de corola blanquecina. Fruto en núcula; 4 ó 5 pirenos (propágulos) uniseminados. Florece en primavera (octubre-noviembre), polinización entomófila (dípteros, himenópteros), fructifica de marzo a junio; diseminación endozoica (aves). Embrión rudimentario en muchas semillas externamente maduras, que determina un largo período de germinación desde el momento de la siembra (Figura I.2).

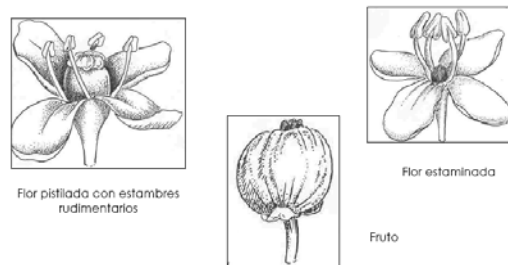


Figura I.2: Flores y frutos de la yerba mate (Izco, 2000).

I.1.3 Área de distribución geográfica natural de la yerba mate.

La yerba mate es una planta originaria de América, que se desarrolla en las regiones subtropicales. Para localizar en la actualidad la zona de distribución original de la planta hay que recurrir a la información de las crónicas de la época de la colonización española y especialmente de los jesuitas, además de los naturalistas mencionados en la reseña histórica.

La yerba se buscaba normalmente de la sierra de Mbaracayú, una sierra que se encuentra a la altura del paralelo 24° de latitud, en dirección este-oeste cerca del actual límite entre Paraguay y Brasil. En esta región se encontraban yerbales densamente poblados y prácticamente puros, así como en las sierras de Misiones y de la Victoria en la zona central de la Provincia de Misiones.

Otra región que se informa en las crónicas son las que corresponden a la región comprendida entre las actuales ciudades Brasileñas de Santo Ángel y Passo Fundo y en el norte del Río Iguazú en la zona de la actual Ciudad de Cascavel.

En general existía una relación entre la localización de las reducciones jesuíticas y la de los manchones de la yerba mate, en la zona comprendida entre los actuales territorios de Argentina, Paraguay y Brasil.

Grondona (1954) describe de la siguiente manera la distribución geográfica de la yerba mate: “el área de dispersión del *Ilex paraguariensis* es muy amplia. Se extiende desde el norte de Río de Janeiro y sur de Minas Gerais en su límite septentrional, hasta zonas aisladas del Departamento de Maldonado (Uruguay), en su límite sur. En el este queda limitada por la sierra do Mar y en el oeste llega a Misiones en la Argentina, este del Paraguay y el S.E. de Matto Grosso en Brasil (Figura I.3).

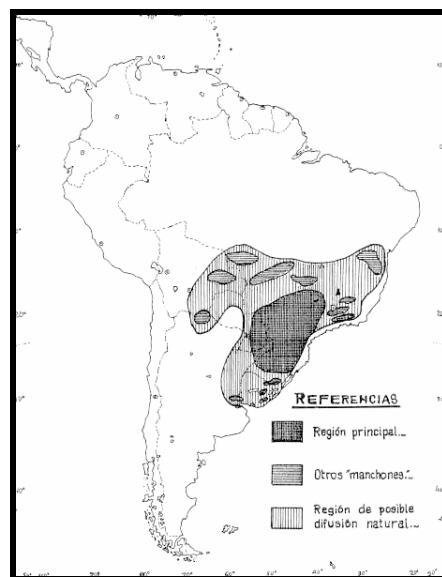


Figura I.3: Zonas de distribución natural del *Ilex paraguariensis* Saint Hilaire (Grondona, 1954).

Crece en el sotobosque de las selvas hidrófilas y en los pinares de *Araucaria angustifolia*; en esta última comunidad se encuentra en núcleos más densos.

En la Argentina forma el estrato arbóreo de la selva hidrófila que ocupa la vertiente oriental de Misiones. Esta selva es una asociación clímax, formada principalmente por las siguientes especies:

Árboles altos: *Araucaria angustifolia*, *Balfouidendron riedelianum*, *Cedrelia fissilis*, *Patagonula americana*, *Peltorporum dubium*, *Piptadenia macrocarpa*, *Myrocarpum frondosus*, *tabebuia ipé*, *tabebuia pulcherrima*, etc.

Arboles medianos: *Aspidosderma australe*, *Bastardiopsis densiflora*, *Cabralea oblongifolia*, *Campomanesia xantocarpa*, *Chorisia speciosa*, *Cordia tricótoma*, *Fagara acutifolia*, *Holocalix balansae*, *Lochocarpus leucanthus*, *Nectandra lanceolata*, *Nectandra saligna*, etc.

Arboles bajos y arbustos: *Allophyllus edulis*, *alsophila atrovirens*, *Chusquea ramosissima*, *Guada trinii*, *Helietta longifolia*, *Ilex brevicuspis*, *Merostachys clausenii*, *piper gaudichadnianum*, *Rollina salicifolia*, *Rapanea umbellata*, *Sorocea ilicifolia*, *trichilia catigua*, *Urera baccifera*, etc.

Esta comunidad se extiende a los estados de Paraná, Santa Catarina y Río Grande do Sul, en el Brasil. En gran parte de estos estados los bosques de *Araucaria* son casi puros, siendo los elementos acompañantes *Imbuia* (*Phoebe porosa*) y la yerba mate. En el Paraguay la selva tiene aproximadamente la misma composición, pero falta el pino, *Araucaria angustifolia* (Grondona, 1953).

Según Loesener T. y el Atlas de la Sociedad Agrícola Brasileira, se puede ver que el área de distribución natural de la yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) abarca todo el territorio de la provincia de Misiones (Argentina), la parte austro oriental del Paraguay correspondiente a la cuenca del Alto Paraná, la parte austro occidental de Matto Grosso (entre la Sierra de Amambáy y el Río Alto Paraná hasta Santa Ana de Paranaíba), todo el estado de Paraná, parte occidental de São Paulo, el estado de Santa Catarina y el Estado de Río Grande do Sul (excepción hecha de la parte austro oriental) en el Brasil. (Grondona, 1953).

Además de esta región principal, donde la *Ilex paraguariensis* se encuentra con frecuencia y donde se explotaron y se explotan yerbales naturales, existen otras localidades donde esta planta crece espontáneamente, como en los estados de Minas Gerais, Goias, Río de Janeiro y Bahía (Brasil). Según Loesener, la sierra de Síncora en la

región central del estado de Bahía debe ser el punto más al norte y al oeste de la dispersión de la planta.

En la República del Paraguay se encuentra probablemente hasta la región de la Ciudad de Asunción y el Río Paraguay; en la República Argentina, hasta el norte de la Provincia de Corrientes.

Toda la región descrita se encuentra entre los 18° y 31° de latitud Sur y los 47° y 57° de longitud oeste, caracterizada por lluvias anuales de 1500 y 2500 mm. de promedio y temperaturas medias de 20 a 24 °C.

Los puntos extremos de la región principal de la distribución natural de la yerba mate se pueden resumir en:

1. La Sierra de Síncora (Alejandro A. Oglobin) en el centro del estado brasilero de Bahía a 14° de latitud sur y 400 Km. de la costa atlántica.
2. La región de Villa Bella (ahora Cuiabá, capital de Matto Grosso, Brasil) (Moisés Bertoni) es el punto más oriental y más septentrional, en la intersección del paralelo de 15° de latitud sur y el meridiano de 60° de longitud oeste.
3. Porto Alegre (según el mapa de las Treinta Doctrinas de Guaraníes de los Padres de la Compañía de Jesús) sería el punto más al sur, en los 29° de latitud sur.

Además de esta zona de distribución principal de la yerba mate se encuentran mencionados ejemplares o pequeños “manchones” en:

1. Las cercanías de Montevideo (Uruguay), según fue informado por el Suizo Moisés Bertoni.
2. En la región de Maldonado (Uruguay), según el mapa de Eduardo M Grondona.
3. La Isla Martín García (Bonpland), en el Río de la Plata.
4. Orán (Martín de Moussy) en la provincia de Salta, Argentina. Prácticamente sobre el Trópico de Capricornio y el meridiano de 65° de longitud oeste.
5. Diversas islas del Delta del Río Paraná (Grondona, 1953).

En cuanto a la distribución de los yerbales naturales en la Provincia de Misiones (Figura I.4), existían numerosos “manchones” situados a lo largo de las Sierras de Misiones y de la Victoria, a lo largo de la actual traza de la Ruta Nacional N° 14. La distribución

comienza a la altura de los 27° 30' de latitud sur y 55° 15' de longitud oeste, en la región donde actualmente se encuentra emplazada la Ciudad de Oberá, conocido con el nombre de Yermal Viejo (primer nombre de la Ciudad de Oberá). La línea de los “manchones” continúa hasta los 26° 15' de latitud sur y 53° 49' de longitud oeste en la zona conocida como Barracão, donde hoy está Bernardo de Irigoyen, en la frontera con Brasil, punto más oriental de la República Argentina.

A lo largo de esta franja se destacaban cuatro zonas de yerbales más densos, el ya citado Yermal Viejo (Oberá), el de Yermal Nuevo (San Vicente), el de Fracrán y el más denso el de San Pedro. Separándose de la rama central de yerbales y siguiendo el curso de los arroyos afluentes del Río Uruguay, se registraban muchos manchones de yerbales naturales, entre ellos uno al norte de la desembocadura del Arroyo Soberbio, en la naciente del Arroyo Yabotí y en diversos puntos de los departamentos de San Pedro, Guaraní y 25 de Mayo. Sobre el Río Paraná solo se destacaban dos “manchones”, uno cercano a la población de Wanda, 100 km. al sur de Iguazú y el otro en lo que hoy se llama Colonia María Magdalena, quizá más conocida como Puerto MADO, por una compañía con ese nombre que producía madera compensada en ese lugar, esta localidad se encuentra a 60 km. al norte de la Ciudad de Eldorado (Figura I.4).

A partir de Bernardo de Irigoyen, siguiendo la Sierra de la Victoria, se presentaba una franja de unos 80 km. densamente poblada de manchones de yerba mate silvestre, registrándose una consociación natural entre la yerba mate y el pino Paraná (*Araucaria angustifolia*).

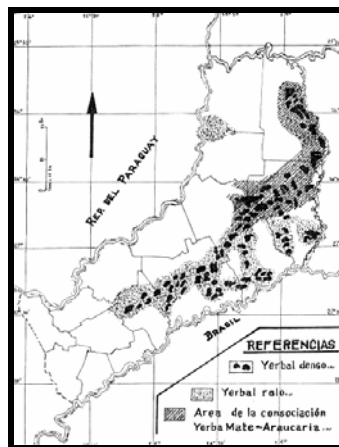


Figura I.4: Zonas de distribución natural del *Ilex paraguariensis* Saint Hilaire en la Provincia de Misiones (Grondona, 1953).

La explotación de los yerbales naturales, planteo la necesidad de vías de comunicación, para su transporte a las zonas de consumo y de alguna manera fueron determinantes de la distribución actual de las vías de comunicación terrestre de la provincia de Misiones. Como la principal vía de transporte de carga era la fluvial a través del Río Paraná, se hicieron “picadas” que comunicaban la zona de los yerbales con este río. Se destacan cuatro de ellas, que surcaban transversalmente el territorio misionero. De norte a sur se encuentra con una picada que salía de la zona del actual pueblo de San Antonio (frontera con el Brasil) hasta Puerto Esperanza; la segunda salía de San Pedro y llegaba a Puerto Piray. Una tercera arrancaba de la zona de Dos de Mayo y llegaba a Puerto Paranay (actual El Alcázar) y la cuarta unía Campo Grande con Puerto Tabay, junto a la desembocadura del arroyo del mismo nombre (zona del actual Puerto Leoni).

Aranda (1986 a, b) informa que en 1977, verificó la existencia de plantas de yerba mate silvestre en los montes de la zona central de la Provincia de Misiones. Concretamente en los terrenos del “CAMPO ANEXO CUARTEL RIO VICTORA”, en el km. 272 de la Ruta Nacional 14, propiedad del INTA, a 12 km. al NE de San Vicente, en la zona que se denominaba antiguamente como Yerbal Nuevo. Estos árboles de yerba mate tenían un diámetro medio en los ejemplares de mayor desarrollo de 60 cm. de diámetro a la altura del pecho (D.A.P.) y una altura estimada de unos 18 m. con un tronco libre de ramas de 12 m.

1.1.4 Requerimientos edafológicos y climáticos del Cultivo.

Es un cultivo que se concentra en la región subtropical húmeda Argentina, en las provincias de Misiones y Nordeste de Corrientes, donde los regímenes de lluvias son de alrededor de 1800 milímetros anuales y temperaturas medias de 21° C (Burtnik, 2003).

Los suelos aptos para este cultivo son los rojos profundos, con buen drenaje y fértiles. Su mayor fertilidad se encuentra en las capas superficiales, por lo tanto es menester protegerlos, evitando la erosión por lluvias y pérdida de fertilidad por insolación. Son preferibles los terrenos vírgenes o con un largo descanso previo a la plantación. En caso de lotes degradados o con cultivos previos, se debe realizar una recuperación del mismo, esto se logra realizando la implantación de algunas pasturas como por ejemplo el pasto elefante, que mejora la estructura del suelo (Burtnik, 2003).

I.1.5 Aspectos Químicos de la composición de la hoja de yerba mate.

No existe un estudio sistemático de la composición de la yerba mate, ni de la hoja fresca ni de las hojas elaboradas. Hay si una importante cantidad de trabajos relacionados con el tema, que tienen más bien finalidades tecnológicas, donde se estudian componentes químicos parciales de la yerba elaborada, a través de las diferentes etapas de elaboración o de las hojas en la planta en diferentes situaciones de cultivo. Se tratará de dar aquí un panorama de los estudios realizados sobre los componentes de la yerba y sacar, en las temáticas factibles, algunas conclusiones generales.

Peckolt (1883) en el American Journal of Pharmacy publica que la Yerba Mate ha estado sujeta a varios análisis, en 1836 Trommsdorf analizó la yerba y encontró “taninos, dos resinas, materias extractivas y una sustancia que cree que es un alcaloide”, pero poseía muy poco material como para completar la investigación. Según Peckolt (1883), Stenhouse, en 1843 halló que el alcaloide contenido en las hojas de yerba mate era idéntico a la cafeína y Oehrli en 1927 y Hauschild en 1935 identificaron la existencia de teobromina además de la cafeína (Haaf, 2004). Butchers en 1956 y Siesto en 1959 describieron la presencia de Teofilina (Haaf, 2004).

Tabla I.1: Análisis de yerba mate realizado por Peckolt publicado en American Journal of Pharmacy en 1883 (Gramos en 1000 gramos de sustancia seca) (Peckolt, 1883).

	Palitos de Nueva		Hojas de	
	Freiburgo	Montañas de Orgel	Yerba mate de Paraná	
Estearopteno	-	0,021	0,019	-
Aceites volátiles extraídos por éter	-	0,099	0,179	5,550
Sustancias grasas y ceras	-	19,800	18,800	-
Sustancias colorantes verdes	-	10,900	10,800	-
Clorofilas y resinas blandas	9,400	20,966	51,200	6,102
Resinas ácidas marrones	19,700	48,500	84,500	25,500
Cafeína	2,579	6,398	16,750	5,550
Sustancias aromáticas	-	-	2,500	-
Extractos amargos		2,038	-	-
	30,000			
Ácidos tánicos del mate puros		27,472	44,975	16,785
Ácidos tánicos piromáticos	-	-	-	1,465
Ácido virídico cristalizado	-	0,024	0,025	0,024
Azúcares, extractivos sacarínicos	-	39,266	6,720	1,370
Albumen, sales, dextrinas	-	47,666	36,102	18,189
Sustancias extractivas		8,815	65,130	16,610
Humedad	938,321	166,660	104,600	908,379
Celulosa y pérdidas		601,386	557,700	

Según Peckolt, en el año 1850 el Dr. Rochelder investigó en “té del Paraguay” (sinónimo de yerba mate) y halló que las reacciones del ácido tánico del mate eran idénticas a las de los ácidos tánicos del café. Lenoble, quien, como el Dr. Rochleder, suponía que el mate era producido por *Psoralea glandulosa*, denominó al principio activo cristalino como “psoraleina”. De acuerdo al Dr. Byasson, el mate contiene tanta cafeína como el té de la china. La variedad que había experimentado era la caá-guaçu. El halló una sustancia viscosa similar al pegamento para cazar pájaros, este fue considerado un cuerpo graso de la naturaleza de un éter, cuyo alcohol fue vinculado a la colesteroína (Tabla I.1).

Interesantes apreciaciones sobre la composición química de la yerba mate hace Corrado, (1915) respecto a los resultados obtenidos por distintos investigadores sobre la composición de la yerba mate. El primer análisis químico de la yerba lo atribuye a Parodi en 1859, cuyos resultados fueron consignados en la Revista Farmacéutica en 1860. El Dr. P. N. Arata realizó un análisis de la yerba mate en 1877 y determinó un contenido de cafeína de 1,300 % promedio. La apreciación de los resultados obtenidos por Moreau de Tours quién determinó la fórmula química del alcaloide contenido en la yerba mate, al que sometió a determinaciones físicas y químicas para establecer su identidad. Moreau de Tours estableció que la fórmula del alcaloide de la yerba era diferente de la del café, ya sea porque sus reacciones son distintas, ya teniendo en cuenta los coeficientes de solubilidad de los dos alcaloides en distintos disolventes y aún sometido a examen microscópico, lo que contradice lo expresado por Stenhouse. Además de los análisis mencionados, publica en su artículo los resultados de otros investigadores como los realizados por König, extraídos del libro “Chemie der menschlichen Nahrung und Genussmittel” publicado en 1896. El mismo Corrado realizó el análisis de seis yerbas de origen paraguayo y brasilero de primera marca de la época, que se encuentran detallados en el artículo.

Knöss *et al.* (1998) realizaron el análisis de una serie de muestras de hojas y palos de yerba durante el procesamiento de las mismas, en ellas se determinaron los siguientes componentes: ácido dicafelilquínico, ácido monocafelilquínico, cafeína, carotenoides, clorofilas totales y extracto seco. Estas muestras fueron tomadas de hojas frescas, hojas zapecadas, hojas presecadas, hojas secadas y palos secos. En la figura I.5 se representan

los contenidos medios de las muestras en relación a 1g. de materia seca, los contenidos se relacionan con los de las hojas frescas que se toman como el 100%. Para los ácidos cafeilquinicos el 100% se toma a partir de las hojas zapecadas, porque en las hojas frescas estos se oxidan muy rápidamente y su determinación puede dar lugar a errores. Después de la etapa de zapecado, la actividad enzimática disminuye o se hace nula por lo que se garantiza la estabilidad, que permite que los metabolitos puedan ser determinados con repetibilidad en las diferentes etapas posteriores (Haaf, 2004). Se puede notar que los ácidos cafeilquinicos disminuyen con las diferentes etapas de procesamiento, mientras que los dicafeilquinicos se incrementan. La cafeína llega a alcanzar al final del proceso un 20 % del valor inicial.

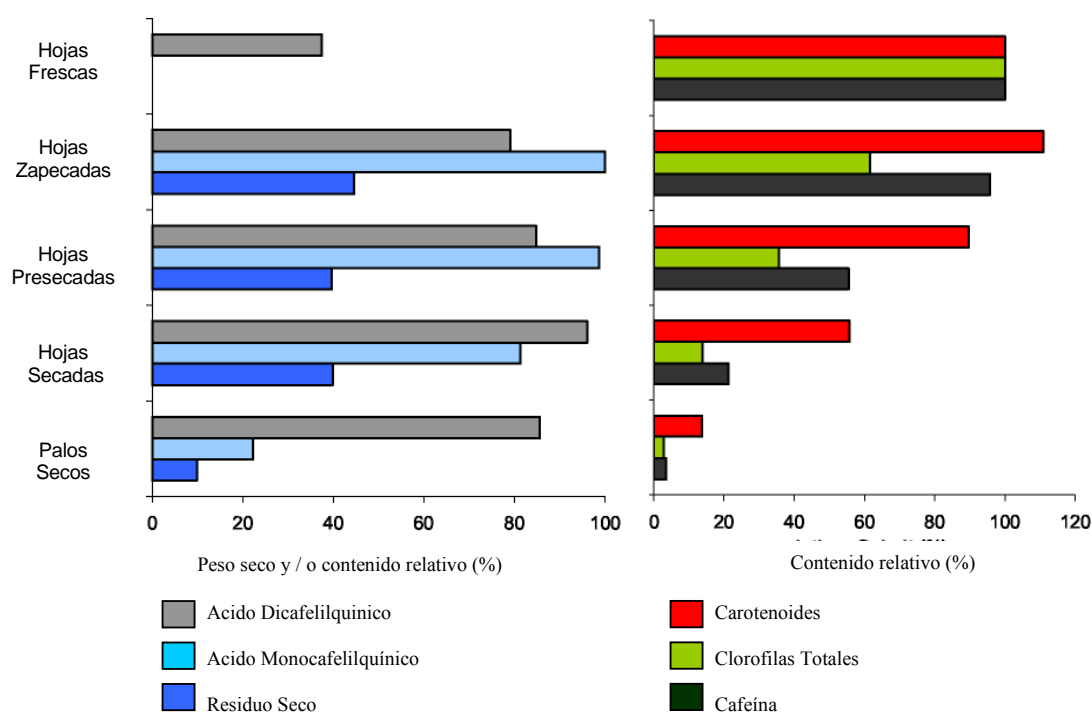


Figura 1.5: Peso seco (%) y contenidos relativos (%): relacionado con 1,0 g. de materia seca para el ácido monocafeilquinico y el ácido dicafeilquinico (el 100% es 38,2 mg. de ácido monocafeilquinico para 1,0 g. de materia seca), para la cafeína (el 100% es de 12,2 mg. para 1,0 g. de materia seca) para las clorofilas totales (el 100% es 11,6 mg. para 1,0 g. de materia seca) para los carotenoides (el 100% es 1,1 mg por cada 1,0 g. de materia seca) (Knöss et al., 1998).

Esmelindro *et al.* (2002) comparan las composiciones de la yerba mate (grasa, fibra bruta, proteínas, glucosa, sacarosa cuando se somete al procesamiento (secado) para diferentes tipos de secaderos. El proceso, en los dos casos presentados, es idéntico hasta el secado, varían en que el secadero (1) es un secadero de tambor rotativo (línea de procesamiento 01) y el secadero (2) es uno de lecho fijo de flujo a través del lecho (línea

de procesamiento 02), los resultados están presentados en las tablas I.2, I.3 y I.4. Es evidente, de los datos de Esmelindro et al. (2002), que durante el procesamiento de la yerba mate la mayor parte de los componentes analizados no sufrieron variaciones significativas, excepto la cafeína, cuyo contenido disminuyó drásticamente durante la operación de zapecado.

Tabla I.2: Composición físico-química de la yerba mate en función de las etapas de procesamiento: Línea de procesamiento 01 (Esmelindro et al., 2002).

MUESTRA	COMPOSICIÓN (% en base seca)					
	CENIZAS	FIBRAS	GRASAS	PROTEÍNAS	GLUCOSA	SACAROSA
Hoja seca	6,01	21,10	6,76	14,49	1,50	2,27
Zapecador 01	5,91	18,70	7,01	14,16	1,83	1,68a
Secadero 01	5,58	24,32	5,50a	12,04a	1,67	1,88a
Canchada de 5 días	6,06	22,53	5,74	12,84	1,71	1,54a
Canchada de 21 días	6,08	22,28	6,06	13,43	1,62	1,48a

(a) Diferencia significativa en un nivel del 5% en relación a la hoja seca.

Tabla I.3: Composición físico-química de la yerba mate en función de las etapas de procesamiento: Línea de procesamiento 02 (Esmelindro et al., 2002).

MUESTRA	COMPOSICIÓN (% en base seca)					
	CENIZAS	FIBRAS	GRASAS	PROTEÍNAS	GLUCOSA	SACAROSA
Hoja seca	6,01	21,10	6,76	14,49	1,50	2,27
Zapecador 02	5,87	19,38	6,52	13,33a	1,90a	1,57a
Secadero 02	6,05	22,63	6,32	11,69a	1,86	1,52a
Canchada de 5 días	6,08	21,89	5,84	12,50	1,62	1,70a
Canchada de 21 días	6,13	20,05	6,02	13,25	1,36	1,60a

(a) Diferencia significativa en un nivel del 5% en relación a la hoja seca.

Tabla I.4: Tenor de cafeína de la yerba mate en función de la etapa de procesamiento industrial: Líneas de procesamiento 01 y 02 (Esmelindro et al., 2002).

MUESTRA	TENOR DE CAFEÍNA (% en base seca)
Línea de procesamiento 01	
Hoja seca	1,31
Zapecador 02	1,18a
Secadero 02	1,07a,b
Canchada de 5 días	1,08a,b
Canchada de 21 días	1,09a,b
Línea de procesamiento 02	
Hoja seca	1,31
Zapecador 02	0,94a
Secadero 02	0,91a
Canchada de 5 días	0,96a
Canchada de 21 días	1,02a

(a) Diferencia significativa a nivel de 5% con relación a hoja seca.

(b) Diferencia significativa a nivel de 5% con relación al Zapecador.

Las condiciones de cultivo tienen una marcada influencia en la composición de las hojas de la yerba mate, Esmelindro *et al.* (2005) estudiaron la composición del extracto de hojas de yerba extraído por CO₂ supercrítico para hojas de plantas de 7 años de edad a las que se le habían cortado todas las ramificaciones, momento tomado como tiempo cero en el desarrollo de las hojas. Todas las plantas tuvieron la misma fertilización y la mitad de ellas cubiertas mediante un dispositivo que absorbía el 75 % de la radiación incidente. Las muestras fueron tomadas de la parte superior, el medio y de la parte inferior y homogenizadas. Es destacable de estos resultados el mayor contenido de **metilxantinas** de las hojas jóvenes respecto de las más viejas, así como de las que estuvieron con una mayor exposición a la luz solar. Los resultados de estos estudios se dan en las Tablas I.5 y I.6.

Athayde, *et al.* (2000) estudian la presencia de **metilxantinas** en *Ilex paraguariensis* en diferentes poblaciones, encontrando que el contenido medio de cafeína en las poblaciones del estado de Matto Grosso do Sul presentaban un contenido medio, en verano, mayor que las de los estados de Paraná y Río Grande do Sul, mientras que los tenores de **teobromina** no presentaban diferencias significativas. En cambio en primavera los tenores mayores de **cafeína** se encontraban en las poblaciones de Paraná, no presentando diferencias significativas los tenores de **teobromina**.

Jacques *et al.* (2006) estudiaron mediante cromatografía gaseosa CG/MS los componentes de la yerba mate extraídos mediante CO₂ supercrítico. La experiencia fue realizada a escala de laboratorio a temperaturas entre 20 y -40 °C y presiones entre 100 y 250 bar. Una mezcla de los extractos se percoló a través de una columna cromatográfica con sílica gel y sucesivas fracciones de 150 ml. fueron extraídas con los siguientes solventes: hexano, tolueno, diclorometano, acetato de etilo, acetona y metanol. Además de cada una de las fracciones obtenidas mediante la extracción por los diferentes solventes, una fracción del extracto crudo también fue analizada mediante CG/MS. Los extractos de hojas de yerba mate obtenidos por alta presión mostraron una compleja mezcla de **hidrocarburos**, **compuestos oxigenados (alcoholes, ácidos grasos, ésteres, etc.)** y **compuestos nitrogenados (cafeína, teobromina)** de acuerdo a lo informado anteriormente por la bibliografía. De estos extractos fueron detectados e identificados 51 compuestos (Standard of Wiley Library of the GC/MS). Los constituyentes más

abundantes de las hojas de yerba mate fueron: **cafeína, ácido hexadienoico, escualeno, fitol, vitamina E, estigmasterol, sitosterol.**

Tabla I.5: Rendimiento de extracción de las hojas de yerba mate con CO₂ de alta presión^a (Esmelindro et al., 2004).

Corrida	Intensidad de la luz b	Edad (meses)	Método de secado	Rendimiento de extracción ± error est. (g. ext./100g)	Nº de repeticiones (n)
1	alta	6	microondas	0,60 ± 0,04	2
2	baja	6	microondas	0,22 ± 0,01	2
3	alta	12	microondas	1,59 ± 0,03	2
4	baja	12	microondas	0,90 ± 0,01	2
5	alta	12	vacío	2,00 ± 0,05	2
6	alta	18	microondas	1,88 ± 0,06	3
7	baja	18	microondas	0,99 ± 0,05	2
8	alta	18	vacío	2,56 ± 0,04	2
9	baja	18	vacío	1,50 ± 0,03	2
10	alta	24	microondas	1,15 ± 0,04	2
11	baja	24	microondas	0,19 ± 0,01	2
12	alta	24	vacío	1,76 ± 0,03	2
13	baja	24	vacío	1,33 ± 0,02	2

a Condiciones de extracción: temperatura de 30 °C y presión de 175 bar. b Alta intensidad de luz significa que las plantas no están protegidas de la luz solar natural incidente, mientras que baja intensidad de luz significa plantas cubiertas con dispositivos que retienen un 75% de la luz natural incidente. c Valor medio del rendimiento de extracción obtenido de n repeticiones.

Tabla I.6: Análisis cuantitativo (valor medio ± error estándar) de los extractos de yerba mate obtenidos con dióxido de carbono a 30 °C y 175 bar^a (Esmelindro et al., 2004).

Prueba Nº	Nº de rep.	Cafeína (mg. /g. extracto)	Teobromina (mg. / g. extracto)	Fitol (mg. / g. extracto)	Escualeno (mg. / g. extracto)	Vitamina E (mg. / g. extracto)	Estigmasterol (mg. / g. extracto)
1	4	166,67±11,03	1,16 ± 0,10	29,27 ± 1,03	24,45 ± 2,95	51,15 ± 5,20	129,36 ± 11,59
2	3	535,20 ± 49,55	7,11 ± 1,22	21,70 ± 2,05	9,45 ± 0,53	32,20 ± 0,93	191,74 ± 16,22
3	4	24,84 ± 3,27	0,27 ± 0,04	5,59 ± 0,57	35,97 ± 4,58	52,63 ± 7,85	51,83 ± 5,41
4	5	92,45 ± 6,71	t	14,08 ± 1,40	20,55 ± 2,54	25,64 ± 6,95	49,04 ± 4,15
5	2	9,78 ± 0,75	0,05 ± 0,00	1,36 ± 0,23	35,62 ± 4,47	25,82 ± 4,26	24,18 ± 3,61
6	10	49,85 ± 5,84	0,13 ± 0,01	4,41 ± 0,81	79,03 ± 5,39	49,00 ± 5,05	50,53 ± 4,48
7	7	192,79 ± 24,20	1,42 ± 0,20	8,77 ± 1,16	56,08 ± 12,06	63,29 ± 10,77	111,73 ± 15,83
8	5	11,74 ± 1,34	0,03 ± 0,02	1,05 ± 0,08	85,82 ± 3,73	45,26 ± 2,25	36,96 ± 1,29
9	2	99,50 ± 7,34	1,33 ± 0,17	6,32 ± 0,74	44,10 ± 3,53	38,39 ± 1,56	74,95 ± 2,32
10	5	51,52 ± 5,81	0,27 ± 0,05	11,50 ± 1,58	24,48 ± 3,96	44,43 ± 5,12	52,40 ± 6,83
11	3	162,19 ± 9,38	0,67 ± 0,01	33,49 ± 1,34	24,41 ± 2,80	57,30 ± 4,76	83,07 ± 5,59
12	4	98,26 ± 6,63	0,28 ± 0,07	4,82 ± 0,53	53,43 ± 2,75	31,29 ± 2,34	47,28 ± 5,00
13	2	110,34 ± 1,95	0,33 ± 0,07	2,64 ± 0,11	35,39 ± 0,84	21,66 ± 0,33	32,21 ± 2,11

^a t, trazas (Cantidad de compuesto por debajo de 0,005 mg. por g. de extracto).

Tabla I.7: Análisis estadístico (Análisis de varianza y de Test de Tukey) del efecto de las variables agronómicas y del método de secado sobre el contenido cuantitativo de compuestos seleccionados en los extractos de hojas de yerba mate obtenidos por CO₂ a 30° C y 175 bar (Esmelindro et al., 2004).

Compuesto	Intensidad de la luz (mg. compuesto / g. extracto)		Edad de las hojas (meses) (mg. compuesto / g. extracto)				Método de secado (mg. compuesto / g. extracto)	
	alta	baja	6	12	18	24	Microondas	Vacío
Cafeína	58,95 ba	198,75 a	350,94 a	42,36 c	88,47 b	105,58 b	159,44 a	65,93 b
Teobromina	0,312 b	1,81 a	4,14 a	0,11 d	0,73 b	0,39 c	1,38 a	0,40 b
Fitol	8,29 b	14,50 a	25,46 a	7,01 c	5,14 c	13,11 b	16,10 a	3,24 b
Escualeno	48,40 a	31,66 b	16,95 b	30,71 b	66,26 a	34,43 b	34,30 b	50,87 a
Vitamina E	42,80 a	39,75 a	41,68 a	34,69 a	48,99 a	38,67 a	46,95 a	32,48 b
Estigmasterol	56,08 b	90,46 a	160,55 a	41,68 d	68,54 b	53,74 c	89,96 a	43,11 b

a números iguales indican diferencias no significativas al 5% (test de Tukey).

López et al. (2006) estudiaron la variación, mediante análisis por HPLC, de los principios activos más importantes (**metilxantinas**, **cafeilderivados** y **flavonoides**) en extractos acuosos obtenidos por cocimiento de un mismo lote de *Ilex paraguariensis* durante las diferentes etapas de industrialización (hoja verde, zapecado, secado, estacionamiento acelerado). Los extractos acuosos fueron obtenidos por cocimiento y posteriormente liofilizados, obteniéndose los siguientes rendimientos porcentuales (g. de liofilizado / 100 g. de hoja vegetal): 1) hoja verde: 32,17%; 2) zapecado: 35,98%; 3) secado: 36,03% y 4) estacionamiento acelerado 34,87 %. Se identificaron y valoraron los siguientes cafeilderivados: ácido cafeico, ácido clorogénico y ácido isoclorogénico. Los isómeros del ácido isoclorogénico: **3,4- dicafeilquínico (DCQ)**, **3,5- DCQ** y **4,5- DCQ** fueron valorados y expresados como **cinarina (1,3-DCQ)**. También se analizaron las metilxantinas: **cafeína** y **teobromina** y el flavonoide mayoritario: **rutina**. Los flavonoides **quercetina** y **canferol** se encontraron en muy bajas concentraciones (cerca al límite de cuantificación: 1 ppm.) por lo que no fueron valorados.

Los valores obtenidos en las diferentes etapas del procesamiento de la yerba mate se presentan en la tabla I.8. El análisis cuantitativo comparativo de las distintas muestras indicó que el zapecado, secado y estacionamiento acelerado poseen el mayor contenido de principios biológicamente activos (**cafeilderivados totales**, **cafeína**, **teobromina** y **rutina**) y diferencias cuantitativas poco significativas entre sí, mientras que en la hoja verde se observó el menor contenido de principios activos.

Bortoluzzi *et al.* (2006) evaluaron la concentración de metilxantinas y compuestos fenólicos en siete muestras comerciales de la ciudad de Toledo estado de Paraná, Brasil, en tres diferentes períodos del año 2004 (abril, julio y octubre). Los resultados revelan diferencias en los tenores de los compuestos, siendo los valores mínimos y máximos encontrados de 0,3796 - 0,7628% para **cafeína** y 0,0273 - 0,2094% para **teobromina**, en tanto que para **ácido clorogénico** los valores de máximo y mínimo fueron de 1,9181% - 0,2932% y 0,0549% - 0,0416% para el **ácido cafeico**, se comprobó una disminución del tenor de **cafeína** en el período de abril a octubre (0,6427 a 0,5664%), y para la **teobromina** la concentración media mayor fue en el mes de julio (0,1265%). Los **compuestos fenólicos** tuvieron una mayor concentración en el mes de octubre para al **ácido clorogénico** y para el **ácido cafeico**. Los valores de los contenidos de cafeína, teobromina y los compuestos fenólicos se presentan en las tablas I.9 y I.10.

Tabla I.8: Contenido porcentual de cafeilderivados, metilxantinas y rutina de la yerba mate en las distintas etapas de procesamiento industrial. Los valores representan el valor promedio \pm SD y se encuentran referidos a 100 g. de hoja vegetal seca (López *et al.*, 2006).

Compuesto %	Hoja Verde	Zapicado	Secado	Estacionamiento Acelerado
Ácido Clorogénico	1,84 ^a \pm 0,04	2,04 ^b \pm 0,03	2,06 ^b \pm 0,05	2,03 ^b \pm 0,05
Ácido Cafeico	0,033 ^a \pm 0,002	0,033 ^a \pm 0,003	0,035 ^a \pm 0,003	0,035 ^a \pm 0,002
3,4 – DCQ *	0,71 ^a \pm 0,01	0,76 ^b \pm 0,02	0,77 ^b \pm 0,01	0,75 ^b \pm 0,03
3,5 DCQ *	1,57 ^a \pm 0,01	1,65 ^b \pm 0,02	1,70 ^c \pm 0,02	1,63 ^b \pm 0,03
4,5 DCQ *	1,86 ^a \pm 0,02	2,03 ^b \pm 0,01	2,05 ^b \pm 0,01	2,17 ^c \pm 0,08
Cafeína	0,91 ^a \pm 0,03	1,49 ^b \pm 0,04	1,36 ^c \pm 0,04	1,39 ^c \pm 0,02
Teobromina	0,40 ^a \pm 0,01	0,46 ^b \pm 0,01	0,46 ^b \pm 0,02	0,44 ^b \pm 0,01
Rutina	0,98 ^a \pm 0,05	1,25 ^b \pm 0,01	1,35 ^c \pm 0,03	1,30 ^c \pm 0,03

DCQ: dicafeilquinico, * valorados y expresados como cinarina. En cada fila, diferentes letras indican diferencias significativas ($p < 0.05$).

Tabla I.9: Contenido de teobromina y cafeína de siete muestras comerciales de yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). Los valores representan las medias de las determinaciones de cada muestra cosechada en el mes de abril, julio y octubre del 2004 (Bortoluzzi *et al.*, 2006).

Muestra	Abril		Julio		Octubre	
	Teobromina	Cafeína	Teobromina	Cafeína	Teobromina	Cafeína
1	0,0773	0,6359	0,1740	0,5921	0,1369	0,5739
2	0,1420	0,7519	0,2094	0,6790	0,1487	0,6343
3	0,0411	0,5981	0,1219	0,6147	0,0979	0,6151
4	0,0273	0,3796	0,0822	0,5124	0,0981	0,5472
5	0,0735	0,6861	0,0773	0,5962	0,0821	0,5713
6	0,0840	0,6842	0,0706	0,6290	0,0592	0,4596
7	0,0968	0,7628	0,1500	0,6004	0,0775	0,5631

Como se mencionó, Stenhouse en 1843, Peckolt en 1883 y Oehrli en 1927 habían identificado la cafeína y la teobromina en las hojas de yerba mate (Haaf, 2004). Posteriormente recién en el último quinquenio del siglo XX se estableció que además contenía teofilina, Butchers en 1956 y Siesto en 1959 (Haaf, 2004).

Las estructuras de los tres alcaloides purínicos de la yerba mate se dan en la figura I.6

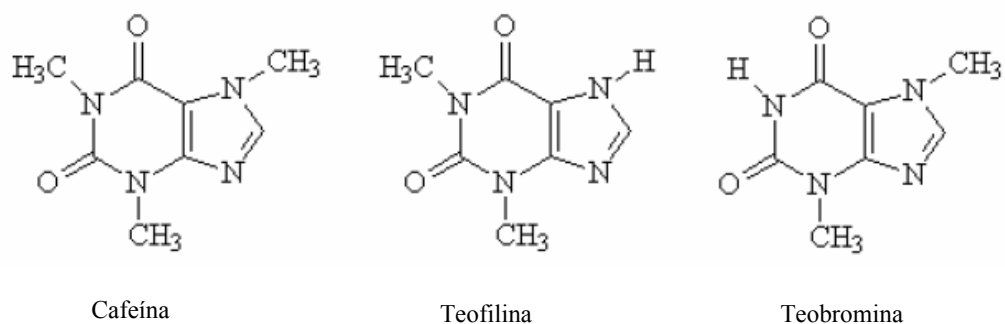


Figura I.6: Estructura de los alcaloides purínicos.

Los contenidos de **cafeína** en las hojas de yerba mate (b.s.) se encontraban entre 0,5 y 2,5%, así como la de **teobromina** entre 0,3 y 0,7%, (Scherer *et al.*, 2002).

Tabla I.10: Contenido de ácido clorogénico y ácido cafeico de siete muestras comerciales de yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). Los valores representan las medias de las determinaciones de cada muestra cosechada en los meses de abril, julio y octubre/2004 (Bortoluzzi *et al.*, 2006).

Muestras	Abril		Julio		Octubre	
	Ácido Clorogénico	Ácido Cafeico	Ácido Clorogénico	Ácido Cafeico	Ácido Clorogénico	Ácido Cafeico
1	0,2932	0,0467	1,4563	0,0496	1,3371	0,0549
2	1,2944	0,0483	1,5802	0,0535	1,4589	0,0416
3	1,0408	0,0453	1,4695	0,0492	1,9181	0,0485
4	0,8716	0,0436	1,2013	0,0517	1,5083	0,0545
5	1,0849	0,0508	1,5159	0,0523	1,5007	0,0513
6	1,3707	0,0497	1,3136	0,0480	1,6658	0,0472
7	1,2407	0,0477	1,3757	0,0530	1,5997	0,0455

Filip *et al.* (1998) analizaron siete clases de *Ilex*, de ellos solo la *Ilex paraguariensis*, contiene cantidades importantes de alcaloides, con medias de 1,92 % para la **cafeína** y 0,48 % para la **teobromina**. Los análisis se realizaron sobre hojas secas (Tabla I.11).

Las hojas de yerba mate además de contener **cafeína** y **teobromina** como metabolito interior de sus células, también la contiene en la cera epicuticular, que recubre las

mismas. Las metilxantinas naturales inhiben la alimentación de los insectos y se manifiestan como pesticidas a las concentraciones en que se encuentran en las plantas. Esto se debe a la inhibición de la actividad de la fosfodiesterasa y a un incremento en los ciclos intracelulares del adenosin monofosfato, por esta razón las metilxantinas son útiles para el control natural de insectos (Nathanson, 1984).

Tabla I.11. Contenido medio de xantinas en diferentes especies de *Ilex* (Filip et al., 1998).

	Contenido de (en g. /100 g. hierba seca)		
	Cafeína	Teobromina	Teofilina
<i>I. paraguariensis</i>	1,922 ±0,094	0,484 ±0,052	ND
<i>I. argentina</i>	ND	NQA	ND
<i>I. brevicuspis</i>	ND	ND	ND
<i>I. theezans</i>	NQA	ND	NQA
<i>I. dumosa</i>	NQA	ND	NQA
<i>I. microdonta</i>	NQA	NQA	ND
<i>I. pseudobuxus</i>	NQA	ND	0,0006 _ 0,0002

ND no detectada; NQA Cantidad no cuantificable.

Athayde *et al.* (2000) estudiaron el contenido en la cera epicuticular de cafeína y teobromina cuyo contenido varió entre 0,16 y 127,6 µg/mg. y 0 y 9,5 µg/mg. respectivamente, además encontraron una correlación positiva entre el contenido de estos alcaloides en el interior y el de la cera epicuticular de las hojas. Los resultados obtenidos por Athayde *et al.* (2000) se dan en las tablas I.12 y I.13.

Tabla I.12: Contenido medio de ceras en hojas de yerba mate (% en peso de hoja seca) de poblaciones de plantas colectadas en diferentes estados de Brasil en diferentes meses. Los superíndices indican diferencias significativas en un test de Student con $\alpha = 0,05^a$ (Athayde *et al.*, 2000).

Estado		Mes	
		Febrero	Septiembre
Matto Grosso do Sul	Media:	0,49 ± (0,16) ^a	0,38 ± (0,17) ^b
	Rango:	(0,21 – 0,71)	(0,08 – 0,55)
Paraná	Media:	0,47 ± (0,04) ^a	0,26 ± (0,12) ^b
	Rango:	(0,41 – 0,54)	(0,14 – 0,46)
Río Grande do Sul	Media:	0,53 ± (0,09) ^a	0,95 ± (0,30) ^c
	Rango:	(0,41 – 0,64)	(0,55 – 1,42F)

^a Los resultados están expresados como promedios (± desvío estándar).

Los rangos se muestran entre paréntesis

Mazzafera (1994) estudió el contenido de **cafeína**, **teobromina** y **teofilina** en hojas adultas y jóvenes, en la cáscara, en la corteza y en los frutos maduros e inmaduros de la planta de mate (Tabla I.14). La cafeína y la teobromina fueron detectadas en los tejidos jóvenes en tenores superiores que en los tejidos adultos. En las plantas cultivadas en zonas sombreadas el contenido de **teobromina** mostraba un incremento proporcional con relación a la **cafeína**. La **teofilina** no fue detectada por el autor en la cáscara, la corteza ni en los frutos.

Tabla I.13: Contenido de cafeína y teobromina epicuticulares en plantas colectadas en los meses de febrero, septiembre, octubre y noviembre de 1997 ^{a, b} (Athayde et al., 2000).

Estado	Cafeína		Teobromina	
	Febrero	Septiembre	Febrero	Septiembre
Matto Grosso do Sul	13,6 ± 8,8 ^a	8,7 ± 7,6	1,5 ± 1,0 ^a	1,2 ± 1,7
	(4,1 - 31,0)	(3,7 - 22,3F)	(0,3 - 2,8F)	(0,1 - 4,5)
Paraná	8,2 ± 6,3 ^{a, b}	54,7_44,2	1,6_0,7 ^a	4,1_3,5
	(1,0 - 15,6)	(4,2 - 127,6)	(0,9 - 2,6)	(0,6 - 9,5)
Río Grande do Sul	1,7 ± 1,9 ^b	3,2 ± 4,2	0,8_0,6 ^a	1,0 ± 1,0
	(0,2 - 5,5)	(0,1 - 9,5)	(0,0 - 1,7)	(0,0 - 2,9)

a Los resultados están expresados como promedio ± desvío estándar(mg/mg de cera peso seco), los rangos se muestran entre paréntesis.

b Las poblaciones son diferentes basado en el test de Kruskal-Wallis ($\alpha = 0,5$) diferentes superscritos indican diferencias basadas en el test de Nemeyi para comparación por pares (solamente se muestran las comparaciones entre poblaciones y entre datos a partir de febrero).

Tabla N° I.14: Contenido de alcaloides purínicos (mg. Kg.⁻¹ materia seca) en diferentes partes de la planta de yerba mate (Mazzafera, 1994).

Órganos	Teobromina	Teofilina	Cafeína
Hojas jóvenes -FB1,2	768 ±30	209 ±5	8375 ±251
Hojas adultas -FB	221 ±10	58 ±2	1626 ±52
Hojas Jóvenes -NFB	1565 ±45	47 ±4	9147 ±256
Hojas adultas -NFB	340 ±7	142 ±6	5371 ±161
Frutos inmaduros	14 ±0,6	nd	378 ±9
Frutos maduros	nd	nd	132 ±2
Corteza	695 ±21	nd	1484 ±59
Madera	151 ±3	nd	604 ±21
Hojas jóvenes -SL	093 ±52	48 ±2	7667 ±220
Hojas adultas -SL	3723 ±140	161 ±5	6361 ±125
Hojas jóvenes -SH	2627 ±40	69 ±2	8935 ±270
Hojas adultas -SH	4320 ±65	155±5	8288 ±166

1. FB = Ramas que portan los frutos; NFB = Ramas que no portan los frutos; SL = Hojas iluminadas por la luz solar de plantas parcialmente sombreadas; SH = hojas en la sombra de plantas parcialmente sombreadas; nd = no detectada.

2. Media de dos repeticiones.

Wolski Borille (2004) estudia la relación entre el contenido de **cafeína** y **teobromina**, para diferentes morfotipos de (amarelinha, cinza y sassafrás) de yerba mate, en hojas jóvenes y maduras. Informa que el contenido de ambas metilxantinas es función de cada morfotipo y que existe una marcada diferencia del contenido de las mismas entre las hojas jóvenes y maduras. Los resultados obtenidos por Wolski Borille se dan en la tabla I.15.

Tabla I.15: Tenores medios de cafeína y teobromina en tres morfotipos de yerba mate. (Wolski Borille, 2004)

Morfotipo	Edad de las hojas	Cafeína (g. / 100g. de muestra o %)	Teobromina (g. / 100. de muestra o %)
Amarelinha	Joven	1,7201 a	0,4687 a
Amarelinha	Madura	1,6685 a	0,2783 b
Cinza	Joven	1,8554 a	0,4864 a
Cinza	Maduras	1,7942 a	0,3970 b
Sassafrás	Joven	2,2255 a	0,4734 a
Sassafrás	Madura	1,7487 a	0,1480 b

Las medias seguidas por la misma letra en vertical, no difiere estadísticamente por el test de Tukey con un 5% de probabilidad

Pomilio *et al.* (2002) mediante un método automatizado de cromatografía capilar miscelar electrocinética (SDS-MEKCC), analizaron 30 muestras de infusiones de yerba mate, de 14 marcas comerciales preparadas mediante diferentes procesos, las infusiones fueron preparadas a temperaturas de 30 y 75 °C. Se analizaron cafeína, teobromina, teofilina y ácido clorogénico en las muestras de yerba mate. Los contenidos de **xantinas** variaban con las marcas, el proceso de elaboración y la temperatura de la infusión, como se ve en la tabla I.16.

El procesamiento de la yerba mate, tiene marcada influencia en el contenido de las metilxantinas, que varían notablemente durante el mismo, especialmente en la etapa de zapecado. Esmelindro *et al.* (2005) estudiaron la variación de diferentes compuestos de la yerba mate durante el proceso de elaboración, mediante la extracción de los componentes por CO₂ supercrítico a 10 a 55 °C y 10 a 20 MPa.; se analizaron muestras procesadas de la misma manera en la etapa del zapecado, pero el secado se realizó de dos modos diferentes: 1) mediante un secadero de tambor rotatorio a 250°C con un tiempo de residencia de 25 min. y 2) un secadero de cinta transportadora a 80-90 °C durante 3-4 horas, y. en muestras procesadas después de 5 y 21 días de estacionamiento.

El comportamiento del contenido de la **cafeína** y de la **teobromina** es similar, con una fuerte caída después del proceso de zapecado y un incremento durante el secado, especialmente con el secado con altas temperaturas de aire. Durante el estacionamiento se nota una elevación moderada de los tenores de las **metilxantinas**. Los resultados se pueden ver en la tabla I.17.

Tabla I.16: Determinación SDS-MEKCC de cafeína y teobromina en catorce muestras de yerba mate utilizando un método con patrón externo (Pomilio et al., 2002).

Muestra	Tipo	Cafeína (%)	Teobromina (%)	Desviación estándar relativa (RSD)(%)
Yerba Mate Taragüi	Molida	1,07	0,39	0,9
Yerba Mate Rosamonte	Molida	0,78	0,31	1,2
Yerba Mate Bárbara	Molida	0,97	0,38	1,7
Yerba Mate (Granel)	Molida	1,35	0,50	2,1
Yerba Mate CBSé	Molida	1,01	0,66	0,8
Yerba Mate Cruz de Malta	Molida	0,99	0,66	1,8
Yerba Nobleza Gaucha	Molida	1,07	0,20	1,7
Yerba Tranquera	Molida	1,05	0,57	1,6
Yerba Sol de Acuario	Orgánica	1,08	0,40	2,4
Yerba Esq. de las Flores	Orgánica	1,72	0,17	2,1
Yerba Cruz de Malta	Bolsas	0,36	0,16	1,6
Yerba Tranquera	Bolsas	0,30	0,18	2,2
Yerba Bell's	Bolsas	0,81	0,08	1,1
Yerba Norte	Molida	1,07	0,11	1,3

Tabla I.17: Influencia del proceso industrial sobre el contenido de las metilxantinas extraídas mediante SCCO₂ a 35°C y 20MPa (Esmelindro et al., 2005).

Componente	Etapa Industrial					
	Hojas frescas	Zapecador	Secadero 1	Almacenamiento de 5 días	Almacenamiento de 21 días	Secadero 2
Cafeína	11,60b	9,90c	13,02b	16,12a	15,64a	8,81c
Teobromina	0,49a	t	0,14b	0,38a	0,33a	0,32a

t (trazas, <0,03%). Letras iguales significa que no se observaron diferencias significativas (test de Tukey al 5%).

Marx *et al.*(2003) estudiando plantaciones de diferentes regiones de la Provincia de Misiones y Corrientes, con diferentes condiciones de localización, altura y temperaturas, informaron que el contenido de cafeína era en promedio del 1,44 % con una variación entre 1,87% para plantaciones de la región de Colonia Liebig (norte de Corrientes, límite con Misiones) y 1,16 % para plantaciones de la región de Andresito (norte de la

Provincia de Misiones), también encontraron que la variación del contenido de teobromina era menor que para la cafeína con valores límites de 1,16% para las plantaciones de la región de Colonia Liebig y 0,7 % para plantaciones de Oro Verde localizada sobre el Río Paraná en cercanías de la Ciudad de Puerto Rico. También destacan que cuando se realizaron cosechas muy extractivas de hojas al año siguiente el contenido de las xantinas en las hojas disminuyó, probablemente debido a la eliminación de la sombra de las hojas interiores. Los resultados de Marx et al. (2003) se sintetizan en la tabla I.18.

Tabla I.18: contenido medio de cafeína y teobromina en hojas de yerba en cultivos de la Provincia de Misiones y Corrientes (Marx et al., 2003).

Plantación	N° de árboles candidato	Cafeína		Teobromina	
		Contenido promedio		Contenido promedio	
		% ± Desv. std	Test de rango múltiple* (p = 0,05)	% ± Desv. std.	Test de rango múltiple (p = 0,05)
Andresito	45	1,160 ± 0,37	A	0,878 ± 0,41	B
Oro Verde	44	1,166 ± 0,42	A	0,705 ± 0,32	A
San Juan	50	1,458 ± 0,41	B	1,048 ± 0,40	CD
Villa Monte	46	1,565 ± 0,39	B	0,985 ± 0,46	BC
Colonia Liebig	45	1,872 ± 0,48	C	1,164 ± 0,36	D
Total	230	1,446 ± 0,49		0,959 ± 0,42	

* Plantaciones con la misma letra pertenecen al mismo grupo estadístico

Coelho et al. (2007), experimentaron con plantas establecidas a 1 m. x 1 m. en junio de 1997, al 100% y al 32 % de luz solar, regulando la luz mediante una tela de Nylon “Sombrite”, en un sector de suelo homogeneizado de 30 m.2. La radiación fotosintéticamente activa fue medida. De la misma manera se plantaron en monte, ya establecido, cada 2 m. x 3 m. en sectores con diferentes grados de sombra. El grado de irradiación solar se midió cuatro veces al año. Se realizaron análisis de cafeína y teobromina en las hojas secas para las diferentes intensidades de iluminación, cuando las plantas tenían una edad de 64 meses (Figura I.7).

Las variaciones de concentración de las **xantinas** crecen cuando las plantas se encuentran sometidas a menor irradiación solar. El mismo efecto se puede notar en el contenido de **cafeína** y teobromina para las hojas de las plantas con sombra natural para las diferentes intensidades de radiación. Para el 5%, 43 % y 93% de luz solar los contenidos medios de cafeína fueron de 14,31, 4,02 y 2,94 mg/g., los de **teobromina** 3,50, 4,44 y 4,24 y para la suma de ambas 17,82, 8,46 y 7,18.

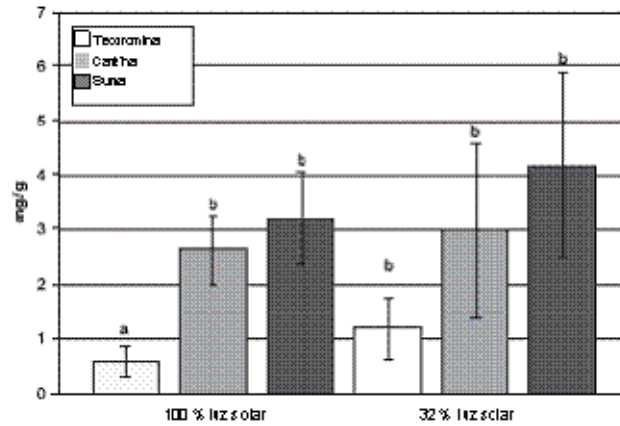


Figura 1.7. Efecto de la sombra artificial producida por una tela de nylon sobre los contenidos de cafeína y teobromina (mg. / g. b.s.) en *Ilex paraguariensis* A. St. Hil., de 31 meses de edad; $n = 10$; las diferencias estadísticas (t test, $\alpha = 0,05$) son indicadas por diferentes letras. Las barras indican la variación estándar (Coelho *et al.*, 2007).

Contrariamente a lo que ocurre con la concentración de **cafeína** la biomasa por planta se incrementa cuando se incrementa el grado de irradiación solar de la misma, de manera que el contenido de **xantinas** por planta permanece casi constante. Estos datos sugieren que esta correlación negativa entre contenido de **xantinas** y biomasa está de acuerdo con la teoría del desarrollo y defensa de Herms y Mattson (1992). El incremento de contenido de **xantinas** al disminuir la producción de biomasa permite mantener el nivel de **xantinas** totales, es decir el nivel de defensa de la planta, como mecanismo de adaptación a las condiciones de sombra.

Reginatto *et al.* (1999) determinaron el contenido de metilxantinas de diferentes especies de *Ilex*, que se puede ver en la Tabla I.19, y encontró la presencia de **cafeína** (0,646%) y **teobromina** (0,12%) en *I. paraguariensis* var. *paraguariensis*, **cafeína** (0,003%) y **teobromina** (aprox. 0,22%) en *I. paraguariensis* var. *vestita*, y ausencia de estas metilxantinas en *I. brevicuspis*, *I. dumosa* e *I. microdonta*. También encontró que el contenido de **cafeína** en la *Ilex paraguariensis* variaba entre 0,16 en las hojas maduras y 1,4 % en las hojas jóvenes y que la **teobromina** variaba en su contenido entre 0,02 % en las hojas maduras al 0,27% en las hojas jóvenes.

El contenido de metilxantinas de la yerba mate fue analizado por Coelho *et al.* (2001) en los meses de octubre 1998 y febrero 2000 para la *Ilex paraguariensis*, variedades **vestita** y **paraguariensis**, para las dos épocas de cosecha la variedad *vestita* exhibió un menor contenido de cafeína que la *paraguariensis* y no existían diferencias significativas en la

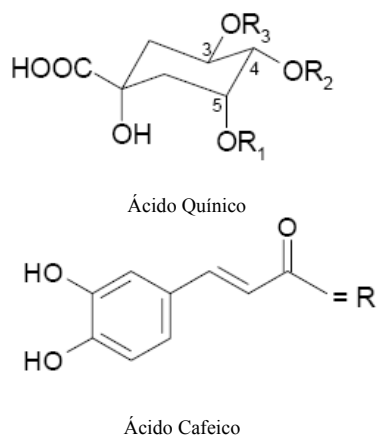
cantidad de teobromina. Las cantidades de **metilxantinas** para ambas variedades son mayores para el mes de febrero.

Tabla N° I.19: Rendimiento de cafeína y teobromina en extractos de diferentes especies de *Ilex* mediante HPLC^a. (Reginatto et al., 1999).

Especies de <i>Ilex</i>	Rendimiento de metilxantinas en extracto	Cafeína (m/m)	Teobromina (m/m)
<i>I. brevicuspis</i>	59,7 mg (0,40%)	No detectado	No detectado
<i>I. dumosa</i>	56,9 mg (0,39%)	No detectado	No detectado
<i>I. microdonta</i>	85,5 mg (0,57%)	No detectado	No detectado
<i>I. paraguariensis</i> var. <i>paraguariensis</i>	257,8 mg (1,72%)	0,646% CV 0,38%	0,12% CV 0,27%
<i>I. paraguariensis</i> var. <i>vestita</i>	48,0 mg (0,32%)	0,003% CV 0,77%	b

a) Los estándares y las muestra fueron inyectadas por triplicado. b) La teobromina fue eluida con otras sustancias, la resolución ambos picos no fueron adecuados para la determinación cuantitativa.

Bastos *et al.* (2006 a, b) estudiaron el efecto del proceso sobre la extracción de los compuestos bioactivos de la yerba mate, analizando **cafeína**, **ácidos fenólicos** y **flavonoides**. El contenido de los diferentes compuestos se realizó en muestras extraídas en diferentes momentos del proceso (hojas frescas, después del zapecado y después del secado), para plantas proveniente de yerbales naturales y de yerbales implantados. La eficiencia de la extracción dependía del grado de humedad de la muestra (Seca > zapecada > fresca); además existe una correlación lineal entre la cantidad de **cafeína** extraída y la cantidad de sólidos secos en el extracto. En la Tabla I.20 se presentan los contenidos de cafeína extraída en las distintas etapas del proceso. La presencia de **ácido cafeilquínico** en la yerba mate fue descrita en 1935, antes de que se considerara dentro del grupo de los taninos. Woodard y Cowland en 1953 demostraron la presencia de **ácido clorogénico** y en 1956 Robert la del **ácido neoclorogénico** (Alijkaridis, 1987). Scarpari y Guieso en 1963 (Alijkaridis, 1987) detectaron la presencia de **ácido dicafeilquínico** y Corse et al. (citado en Alijkaridis, 1987) identificaron seis **ácidos cafeilquínico**, consistentes en tres **ácidos monocafeilquínico**: **ácido clorogénico (5-CQA)**, **ácido neoclorogénico (3-CQA)** y **criptoclorogénico (4-CQA)** y otros tres **dicafeilquínico**: el **3,5-dicafeilquínico**, el **4,5 dicafeilquínico** y el **3,4 dicafeilquínico** (Haaf, 2004). Las estructuras de los mismos se muestran en la figura I.8.



Cafeilderivado	I	R1	R2	R3
5-CQA		-Caff	-H	-H
3-CQA		-H	-H	-Caff
4-CQA		-H	-Caff	-H
3,5-DiCQA		-Caff	-H	-Caff
4,5-DiCQA		-Caff	-Caff	-H
3,5-DiCQA		-H	-Caff	-Caff

Figura N° 1.8: Estructura de los cafeilderivados. (Bastos et al., 2006 a,b).

En la Tabla I.20 se presentan los contenidos de ácido **5 cafeilquínico (5-CQA)** extraída en las distintas etapas del proceso. El **ácido cafeico** se detectó solo en el 45% de las muestras secas de yerba mate analizadas y en un rango de 2,6 a 5,8 $\mu\text{g/L}$. Se notó una fuerte dispersión de datos, probablemente debido a condiciones ambientales, variabilidad genética y a la presencia de otras *Ilex* que podrían haber sido cosechadas junto con la paraguariensis. A pesar de ello las diferencias de los contenidos eran significativas cuando se comparaban las infusiones preparadas en diferentes etapas del proceso.

Rakocevic *et al.* (2006 b) en un estudio de la influencia del sexo, la edad y la sombra en las plantaciones de yerba mate y su correspondencia con el sabor del mate (chimarrão), analizaron el contenido de **metilxantinas (cafeína y teobromina)** de las hojas verdes y las elaboradas provenientes de plantas cultivadas como monocultivo (MO) o dentro de un bosque ya explotado por el hombre (FUS). Después del procesamiento se redujeron los contenidos de metilxantinas, produciéndose una degradación de la **cafeína** y de la **teobromina** del orden del 3 al 14 % y del 33 al 42 %, respectivamente, como se puede ver en la tabla I.21.

Además de las **metilxantinas** hasta aquí analizadas, la yerba mate contiene una gran variedad de compuestos **fenólicos** biológicamente activos, con uno o más anillos aromáticos. Estos compuestos **fenólicos** se encuentran naturalmente en las plantas, participando en importantes propiedades de los alimentos como ser el color, el sabor y la textura. Entre estos compuestos **fenólicos** se encuentran compuestos simples como los

monofenoles con un solo anillo bencénico, tal como el **3-etilfenol** y el **3,4-dimetilfenol** que se hallan en las frutas y semillas, el grupo del **ácido hidroxicinámico** que contiene **ácido cafeico** y **ferúlico**, y los **flavonoides** y sus glucósidos que incluyen en su grupo a **catequinas, proantocininas, antocianidinas y flavonoles** (Johnson, 2000).

Tabla I.20: Contenido de cafeína, 5-CQA y ácido cafeico ($\mu\text{g/ml}$) en infusión de mate de acuerdo con la localidad, el tipo de plantación (nativa o implantada) y la etapa del procesamiento de la yerba mate (hojas frescas, después del zapecado y hojas secas) sobre yerba colectadas en Brasil en el año 2003.

Ciudad	Área de producción	Etapas del proceso	5-CQA ($\mu\text{g. /mL.}$)	Cafeína ($\mu\text{g. /mL.}$)	Ácido Caféico ($\mu\text{g. /mL.}$)
Paulo Frontin	cultivada	Hojas frescas (n=3)	139,2 \pm 13,1	114,1 \pm 12,8	nd
		Después Zapecado (n=3)	217,9 \pm 24,6	150,5 \pm 20,8	nd
		Hojas secas (n=3)	376,5 \pm 24,2	144,6 \pm 15,3	5,7 \pm 0,2
	nativa	Hojas frescas (n=3)	92,0 \pm 37,2	86,4 \pm 26,6	nd
		Después Zapecado (n=3)	231,21 \pm 40,5	207,1 \pm 58,2	nd
		Hojas secas (n=3)	320,3 \pm 51,5	263,0 \pm 42,3	2,6 \pm 0,2
Cascavel	cultivada	Hojas frescas (n=3)	72,1 \pm 2,2	126,3 \pm 3,5	nd
		Hojas secas (n=6)	357,1 \pm 73,7	194,8 \pm 11,3	nd
		Hojas frescas (n=3)	88,6 \pm 13,0	114,0 \pm 5,9	nd
	nativa	Después Zapecado (n=3)	108,1 \pm 20,9	87,3 \pm 15,6	nd
		Hojas secas (n=3)	245,4 \pm 8,7	159,2 \pm 14,3	nd
		Hojas frescas (n=3)	71,1 \pm 10,0	106,7 \pm 10,7	nd
Santa María	cultivada	Hojas secas (n=9)	447,1 \pm 31,0	294,0 \pm 20,3	4,5 \pm 0,6
		Hojas frescas (n=3)	74,0 \pm 30,9	108,8 \pm 20,6	nd
		Después Zapecado (n=3)	125,3 \pm 14,3	88,4 \pm 18,7	nd
	nativa	Hojas secas (n=6)	258,6 \pm 31,2	157,8 \pm 16,9	3,8 \pm 0,2
		Hojas frescas (n=3)	59,4 \pm 10,4	31,4 \pm 0,4	nd
		Después Zapecado (n=3)	69,1 \pm 28,1	49,2 \pm 13,7	nd
Pinheiro Fernandes	nativa	Hojas secas (n=3)	243,7 \pm 38,7	172,6 \pm 31,6	nd

n = número de muestras analizadas. Los resultados se expresan como el promedio \pm desvío estándar. nd = no detectado.

Tabla I.21: Contenido de metilxantinas (teobromina, teofilina y cafeína), en hojas de plantas clonales y en el producto zapecado, secado y molido (elaborado). Las plantas clonales fueron cultivadas en monocultura (MO) y en el bosque primario antropizada (FUS) (Rakocevic et al., 2006 b).

Muestra	Teobromina	Teofilina	Cafeína
	g. 100g. ⁻¹		
Hojas MO	1,145	0	1,565
Hojas FUS	0,315	0	1,735
Elaboradas MO	0,775	0	1,340
Elaboradas FUS	0,185	0	1,685

Filip et al. (2000) determinaron la cantidad de **cafeilderivados** mediante una técnica espectrofotométrica de seis especies de *Ilex* (*I. theezans* C. Martis ex Reisseck; *I. dumosa* Reisseck var. *dumosa*; *I. argentina* Lillo; *I. brevicuspis* Reisseck; y *I. pseudobuxus* Reisseck.) y de dos yerbas comerciales. Los contenidos de los **cafeilderivados** estuvieron en el rango de 0,96 a 10,7 g. de **ácido clorogénico** / g. de material vegetal. Las yerbas comerciales tuvieron un contenido promedio de 6,9 g. de **ácido clorogénico**/ g. de material vegetal. En la Tabla I.22 se dan los valores de los contenidos de los **cafeilderivados** y la capacidad antioxidante de cada una de las especies de *Ilex* estudiadas y de las yerbas comerciales.

Filip et al. (2001) estudiaron los compuestos fenólicos de siete especies sudamericanas de *Ilex*, adulterantes de la *Ilex paraguariensis* en el proceso de la yerba mate, encuentran que en la *Ilex paraguariensis* la concentración de los **cafeilderivados** y **flavonoides** es mayor que en las otras especies (*I. brevicuspis*; *I. theezans*; *I. microdonta*; *I. dumosa* var. *dumosa*; *I. taubertiana*; *I. pseudobuxus*; *I. integerrima*; y *I. argentina*.). Los análisis se realizaron mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) y determinaron **ácido clorogénico**, **ácido cafeico**, **rutina**, **quercetina** y **kempferol**, cuyos contenidos están dados en la Tabla I.23.

Tabla I.22: Actividad antioxidante y contenido de cafeilderivados en extractos de *Ilex* spp. (Filip et al., 2000).

<i>Ilex</i> spp. (#)	Actividad Antioxidante (mM trolox)	Contenido en Cafeilderivados (equivalentes de ácido clorogénico)
<i>I. paraguariensis</i> (1)	18,5	10,71 ± 0,40
<i>I. argentina</i> (2)	3,42	1,53 ± 0,43
<i>I. brevicuspis</i> (3)	7,78	3,65 ± 0,33
<i>I. theezans</i> (4)	1,50	1,42 ± 0,12
<i>I. dumosa</i> (5)	1,85	0,96 ± 0,08
<i>I. pseudobuxus</i> (6)	6,44	4,26 ± 0,07
Muestra Comercial yerba mate 1 (7)	18,5	6,96 ± 0,31
Muestra Comercial yerba mate 2 (8)	11,4	6,83±0,28

La actividad antioxidante está expresada en equivalente de un bien reconocido antioxidante (trolox), para un 50 % de inhibición del TBARS.
Los cafeilderivados son expresado como g. /100g. de material vegetal seco. Los resultados muestran el valor medio± SD.

Tabla I.23: Contenido (% bs) de cafeilderivados y flavonoides de especies de *Ilex*. (Filip et al., 2001)

Plantas	Ácido Clorogénico	Ácido Cafeico	3,4-DCQ ^b	3,5-DCQ ^b	4,5-DCQ	Ácidos Cafeilderivados Totales	Rutina	Quercetina	Kempferol
<i>I. paraguariensis</i>	2,800±0,300	0,023±0,004	0,855±0,064	3,040±0,180	2,890±0,060	9,608	0,0600±0,0054	0,0031±0,0009	0,0012±0,0003
<i>I. breviscuspis</i>	0,915±0,064	0,005±0,001	0,130±0,010	0,360±0,060	0,490±0,040	1,900	0,0022±0,0003	0,0006±0,0002	0,0003±0,0001
<i>I. theezans</i>	0,039±0,001	0,002±0,001	0,016±0,006	0,062±0,025	0,040±0,001	0,160	0,0015±0,0004	0,0023±0,0005	0,0015±0,0003
<i>I. dumosa</i>	0,042±0,009	0,012±0,008	0,017±0,001	0,14±0,060	0,070±0,014	0,288	0,0055±0,0005	0,0004±0,0002	0,0013±0,0002
<i>I. microdonta</i>	0,032±0,003	0,009±0,001	0,031±0,001	0,045±0,007	0,026±0,005	0,143	0,0089±0,0006	0,0016±0,0005	0,0008±0,0003
<i>I. pseudobuxus</i>	0,190±0,030	0,010±0,001	0,140±0,030	0,090±0,020	0,240±0,060	0,670	0,0300±0,0015	0,0031±0,0004	0,0011±0,0004
<i>I. taubertiana</i>	0,025±0,005	0,004±0,001	0,011±0,002	0,035±0,003	0,043±0,004	0,118	NQA	NQA	NQA
<i>I. argentina</i>	0,090±0,015	0,003±0,001	0,047±0,010	0,545±0,049	0,043±0,003	0,728	0,0016±0,0005	0,0020±0,0006	0,0007±0,0003

a Son valores medios ± S.D (*n* =3).

DCQ, Ácido dicafeilquinico; NQA, Cantidades no cuantificables a un nivel de 1 ppm.

b Expresado como 4,5-DCQ.

La *Ilex paraguariensis* presenta el más alto contenido de cafeilderivados de todas las especies de *Ilex* estudiadas. El **ácido caféico**, el **ácido clorogénico** y tres **ácidos dicafeilquínicos** están presentes en todas las especies de *Ilex* analizadas, sin embargo las diferencias de contenidos entre la *Ilex paraguariensis* y las otras especies es notable. Estos resultados muestran que los altos contenidos de **cafeilderivados** y **flavonoides** de la *Ilex paraguariensis* justifican el uso del mate como colerético, antioxidante e hipocolesterémico.

Ricco *et al.* (1995) informaron la presencia de dos antocianos, el **cianidin -3 O- mono glucósido**, es el antociano que se encuentra en mayor proporción en las hojas de yerba mate y que ya se había informado que está presente en otra especie de *Ilex*. El **cianidina-O-xilosilglucósido** se encuentra en una proporción sumamente baja y es el antociano más distribuido en hojas y frutos de especies de *Ilex*.

Chandra y Gonzalez De Mejia (2004) realizaron un estudio comparativo de los contenidos totales de polifenoles de *Ardisia compressa*, *Ilex paraguariensis* (yerba mate), *Camellia sinensis* (té verde), expresándolos como miligramos equivalentes de **galato de epigalocatequina (EGCG)**, **ácido gálico**, o (+) - **catequina** por mililitro de extracto acuoso o de hoja seca. Se puede ver que el contenido de **polifenoles** de la *Ilex paraguariensis* (EGCG = 190,89 mg. / g. b.s. en hoja) es intermedio entre el contenido de la *Ardisia compressa* (EGCG = 81,19 mg. / g. b.s. en hoja) y la *Camellia sinensis* (EGCG = 306,63 mg. / g. b.s. en hoja). Sin embargo cuando se determinó la capacidad antioxidante expresada como nmol TE / µg. equivalente de **ácido gálico**, la yerba mate tiene un valor de 13,1 contra 9,1 del té verde y la *Ardisia compressa* de 8,5 (Tabla I.24).

Tabla I.24: Contenido de polifenoles totales de té verde, yerba mate y *Ardisia compressa*. (Chandra y Gonzalez De Mejia, 2004),

Polifenoles	Ardisia		Té verde		Yerba mate	
	mg. / mL.	mg. / g. DL	mg. / mL. ^e	mg. / g. DL ^f	mg. / mL.	mg. / g. DL
EGCG	1,20 ± 0,03 ^b	81,19 ± 2,33	4,58 ± 0,12 ^c	306,63±12,73	2,68 ±0,06 ^d	190,89±0,59
Ácido gálico	0,58 ± 0,02 ^b	39,07 ± 1,11	2,22 ± 0,06 ^e	148,77 ± 6,11	1,33 ±0,03 ^d	94,91 ± 4,18
(+)Catequina	0,54 ± 0,02 ^b	36,78 ± 1,07	2,05 ± 0,06 ^e	137,19 ±5,79	1,15 ±0,03 ^d	82,13 ± 3,83

^a Los valores son el promedio de tres preparaciones independientes. Todos los CVs son menores que el 5,0%.

Abreviaturas: DL, Hojas secas; EGCG, galato de epigalocatequina. ^{b-d} Diferentes sobrescriptos en una fila indican diferencias estadísticas D ($P < 0,001$). ^e La concentración de los compuestos fenólicos se expresan como miligramos equivalentes de EGCG, ácido gálico, o (+)-catequina por mililitro de extracto acuoso. ^f la concentración de compuestos fenólicos se expresan como miligramos equivalentes de EGCG, ácido gálico, o (+)-catequina por gramo de hojas secas.

Wolski Borille (2004) estudió el contenido de **taninos** para diferentes morfotipos (morfotipo: en las especies que presentan varias formas, cada una de las formas distinguibles) de (amarelinha, cinza y sassafrás) de yerba mate, en hojas jóvenes y maduras. Observó que existen diferencias significativas para las edades (hojas jóvenes y hojas maduras) y para los morfotipos, siendo el morfotipo amarelinha estadísticamente al cinza y al sassafrás.

Los contenidos de **taninos** de las hojas jóvenes del morfotipo sassafrás (22,13%) fueron los mayores, seguido por el morfotipo cinza (15,77%) y del morfotipo amarelinha (19,95%) (Tabla I.25).

Tabla I.25: Contenido medio de taninos para tres morfotipos de yerba mate para hojas jóvenes y maduras (Wolski Borille, 2004).

Morfotipo	Edad de las hojas	Contenido medio de taninos (g/100g muestra o %)
Amarelinha	Jóvenes	13,6958 C
Amarelinha	Maduras	12,9530 C
Cinza	Jóvenes	20,5911 AB
Cinza	Maduras	18,2607 ABC
Sassafrás	Jóvenes	22,1339 A
Sassafrás	Maduras	15,7772 BC

Las medias seguidas por la misma letra en una columna, no difieren estadísticamente por el test de Tukey a 5% de probabilidad.

Bastos *et al.* (2006 a) en el estudio de la influencia del proceso sobre la extracción de los compuestos bioactivos de la yerba mate, analizando **cafeína**, **ácidos fenólicos** y **flavonoides**, ya mencionado, encontraron que existe una correlación lineal entre la cantidad de **ácido cafeilquínico** extraída y la cantidad de sólidos secos en el extracto y la misma correlación se encontró con la cafeína, con r^2 de 0,95 y de 0,89 respectivamente (Figura I.9).

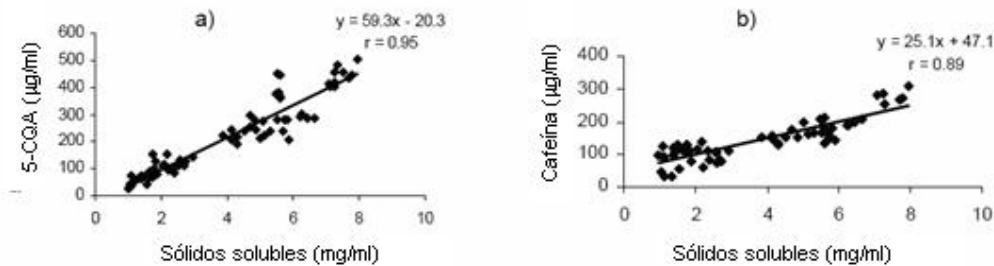


Figura 1.9: Relación entre a) el contenido de 5-CQA y b) el contenido de cafeína con el contenido de sólidos solubles en infusiones de mate (Bastos et al., 2006 a).

Rakocevic et al. (2006 a), en un trabajo ya citado, determinaron la cantidad de fenoles totales en extractos acuosos y alcohólicos (etanólicos) de yerba mate verde y tostada y la actividad antioxidante por el método de la captación de **DPPH (2,2-difenil-1-picril hidracilo)** y por la inhibición de la oxidación del sistema β -caroteno/ácido linoléico. Los extractos acuosos presentaban mayor concentración de sólidos solubles totales que los alcohólicos tanto en la yerba mate verde como en la tostada. El extracto etanólico de la yerba mate tostada presentó el menor contenido de compuestos fenólicos totales que los demás extractos. En el cuadro de la Tabla I.26 se pueden ver los contenidos de compuestos fenólicos totales para los extractos acuosos y etanólicos.

Tabla I.26: Tenor de residuo seco (mg. / mL.) y compuestos fenólicos totales (mg. /mL.) de extractos acuosos y etanólicos de yerba mate verde y yerba mate tostada (Rakocevic et al., 2006 a).

Extracto	Tipo de yerba	Residuo seco (mg. / mL.)	Compuestos Fenólicos totales (mg. / mL.)	Compuestos Fenólicos totales/residuo seco x 100
Acuoso	Yerba mate verde	17,0 ± 1,0 ^a	7,4 ± 0,4 ^a	43,5%
	Yerba mate tostada	13,9 ± 0,7 ^b	6,8 ± 0,2 ^a	48,9%
Etanólico	Yerba mate verde	13,9 ± 1,9 ^a	4,1 ± 0,3 ^a	29,5%
	Yerba mate tostada	10,1 ± 1,8 ^b	3,4 ± 0,6 ^b	24,5%

Los resultados expresan las medias de ensayos triplicados de cada lote (n=6)± desvío estándar. Para cada solvente y para cada parámetro evaluado, las letras diferentes de cada columna representan diferencias estadísticamente significativas.

Schneider *et al.* (2006) analizaron yerbas argentinas, comparándolas con una marca brasilera que se comercializa en Alemania, con la finalidad de conocer las características de las yerbas preferidas por el mercado alemán. Analizaron **xantinas**,

saponinas y **ácidos cafeilquínicos** de cada una de las muestras y correlacionaron los contenidos de estos compuestos con el perfil sensorial de cada muestra. Se encontraron 7 **saponinas** diferentes, con contenidos entre el 5 y el 10 % en hojas frescas de yerba mate. Utilizaron para el trabajo como indicador del contenido de **saponinas** el método del **índice de saponina**, que estima el contenido de **saponinas** en función de la columna de espuma que se forma en condiciones estándar. Las **xantinas** se determinaron por HPLC y en las muestras se encontraron que el contenido de **cafeína** se encontraba en el rango del 0,5 al 2,5 %, la teobromina entre el 0,1 y el 0,9 % del peso seco. El contenido de los **ácidos cafeilquínicos** es sorprendente, pues llegaron a representar hasta un 12% del peso seco de las muestras estudiadas. El sabor de la yerba mate está determinado por un conjunto de compuestos pero la elevada presencia de los **ácidos cafeilquínicos** indica su importancia en la posible definición del sabor del producto final.

En el análisis sensorial se determinaron diferencias bien marcadas entre los perfiles de sabores de las diferentes muestras estudiadas. Una de las plantas seleccionadas presentó un perfil de sabores muy similar al estándar brasileño usado para el estudio. Por otra parte, para el mercado alemán debería seleccionarse materiales que combinen las siguientes características químicas:

- Alta **teobromina**, y bajo contenido de **cafeína**.
- Bajo contenido del **índice de saponina**.
- Contenidos medios de **ácidos cafeilquínicos totales**.

El conocimiento del contenido de los diferentes componentes químicos, su correlación con el análisis sensorial, y el comportamiento de estos por medio de la mejora genética de los diferentes materiales, es de fundamental importancia para el desarrollo de nuevos mercados, En esta línea, la agricultura clonal facilitará en gran medida el estudio de variedades con determinadas características de sabores. Nuevos estudios serán necesarios para aclarar el panorama al respecto.

Rakocevic *et al.* (2006 b), en el estudio citado anteriormente sobre la influencia del sexo, la edad y la sombra en las plantaciones de yerba mate y su correspondencia con el sabor del mate (chimarrão), analizaron también el contenido de **compuestos fenólicos** y de **taninos condensados** de las hojas verdes y las elaboradas provenientes de plantas cultivadas como monocultivo (MO) o dentro de un bosque ya explotado por el hombre

(FUS); en las hojas MO, fueron detectados mayores tenores de compuestos fenólicos y taninos condensados que en las hojas FUS del bosque antropizado. Muchos compuestos fenólicos y tánicos se presentan relacionados con la fotoinhibición (Close *et al.*, 2003) lo que justifica mayor concentración en los cultivos a pleno sol (Tabla I.27).

Holovatty *et al.* (2006) estudiaron el contenido total de **polifenoles** en cada una de las etapas del proceso y durante el estacionamiento natural de la Yerba Mate, utilizando el método de Folin - Ciocalteau, en los extractos acuosos. No se observaron variaciones significativas en el contenido de **polifenoles** de la hoja fresca de *Ilex paraguariensis*, tanto durante el proceso primario como a lo largo de los 12 meses de estacionamiento, siendo el valor del producto final $16,4 \pm 0,3$ equivalentes de **ácido clorogénico** por 100 g de materia seca. Estos resultados sugerirían, en principio, una gran estabilidad de los **compuestos polifenólicos** de la yerba mate, tanto a las temperaturas de procesado como a las condiciones de almacenamiento. En las tablas I.27 a I.29 se dan las variaciones con el procesamiento y durante el estacionamiento del contenido de **polifenoles** en la yerba mate.

Tabla I.27: Contenido de compuestos fenólicos y tánicos en hojas de plantas clonales y en el producto zapecado, secado y molido (elaborado) . Las plantas clonales fueron cultivadas (MO) y en (FUS) (Rakocevic *et al.*, 2006 a).

Muestra	Compuestos Fenólicos Taninos condensados	
	mg. g ⁻¹	
Hojas MO	102,71	3,5795
Hojas FUS	40,56	2,5088
Elaboradas MO	144,48	2,2717
Elaboradas FUS	92,90	1,112

Tabla I.28: Contenido de polifenoles en cada etapa del proceso primario (Holovatty *et al.*, 2006).

Etapa	Contenido de polifenoles ^a
Verde (sin procesar)	$18,0 \pm 2,1$
Zapecada	$17,2 \pm 0,2$
Presecada	$16,3 \pm 0,7$
Canchada	$17,0 \pm 1,0$

a: expresados en g. de ácido clorogénico por 100 g. de materia seca.
Valores medios \pm DS

La actividad antioxidante de los extractos acuosos de yerba mate fue estudiada por Chaves *et al.* (2002), comparándola con la de los extractos de té verde y de té negro. Encontraron que los **ácidos clorogénicos** presentes en los extractos de yerba mate

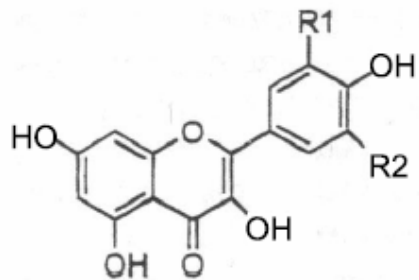
representan el 78% de la fracción fenólica total, por lo que la actividad antioxidante de las infusiones de yerba mate está determinada por el alto contenido de **ácidos clorogénicos**. Según Chaves et al. (2002), la actividad antioxidante de la yerba mate, como infusión de mate, es similar a la de té verde y superior a la de té negro.

Tabla I.29: Contenido de polifenoles en el proceso secundario (estacionamiento) (Holovatty et al., 2006).

Tiempo en meses	Contenido polifenoles ^a
0	17,0 ± 1,0
3	16,4 ± 0,6
6	16,9 ± 1,1
9	18,2 ± 0,3
12	16,4 ± 0,3

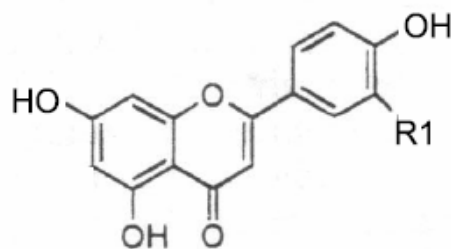
a: expresados en g. de ácido clorogénico por 100g. de materia seca.
Valores medios ± DS.

Otro grupo importante de componentes químicos de la yerba mate son los flavonoides. Según “USDA Database for the Flavonoids Content of Selected Foods”, (2003), la estructura química de los flavonoides se da en las figura I.10 a la I.14.



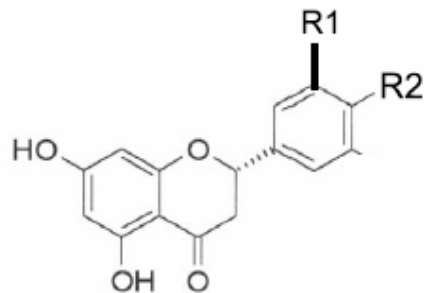
Flavonol	R1	R2
Quercetina	OH	H
Kempferol	H	H
Miricetina	OH	OH
Isorhamnetina	OMe	H

Figura I.10: Estructura química de los flavonoles.



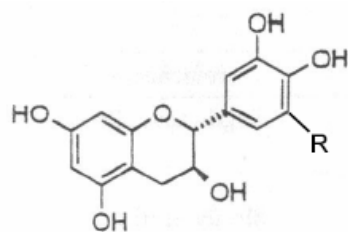
Flavona	R1
Apigenina	H
Luteolina	OH

Figura I.11: Estructura química de las flavonas.

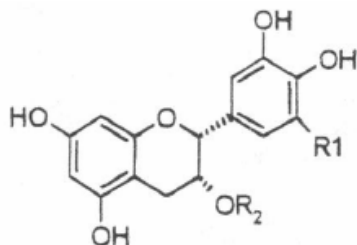


Flavononas	R1	R2
Eriodictiol	OH	OH
Hesperetina	OH	OMe
Naringenina	H	OH

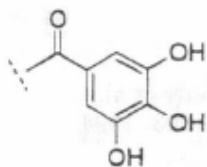
Figura I.12: Estructura química de los flavononas.



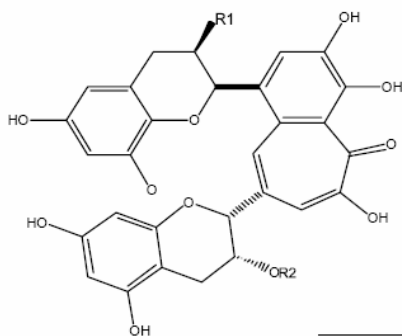
Catequinas	R
(+)-Catequina	H
(+)-Gallocatequina	OH



Epicatequinas	R1	R2
(!)-Epicatequina (EC)	H	H
(!)-Epigallocatequina (EGC)	OH	H
(!)-Epicatequina-3-galato (ECG)	H	Galato
(!)-Epigallocatequin-3-galato (EGCG)	OH	Galato

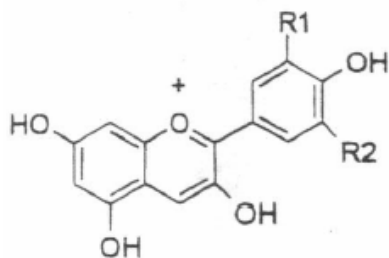


Galato



Teaflavinas	R1	R2
Teaflavina	H	H
Teaflavina-3-galato	Galato	H
Teaflavina-3'-galato	H	Galato
Theaflavina-3,3'-galato	Galato	Galato

Figura I.13: Estructura química de los flavan-3-oles (catequinas, epicatequinas, teaflavinas y tearrubiginas[#]). [#] La estructura química de las tearrubiginas, un polímero, no están aún determinadas.



Antocianidina	R1	R2
Cianidina	OH	H
Delfinidina	OH	OH
Malvidina	OMe	OMe
Pelargonidina	H	H
Petunidina	OMe	OH
Peonidina	OMe	H

Figura I.14: Estructura química de las antocianidinas (cianidina, delfinidina, malvidina, pelargonidina, peonidina y pelargonidina).

Los estudios sobre el contenido de **flavonoides** en yerba mate (*Ilex paraguariensis*) son relativamente escasos si se los compara con los del té y otros tés herbales, la mayor parte de los trabajos que tratan este tema tienen como objeto de estudio la capacidad antioxidante de los extractos de yerba mate, más que la identificación o el contenido de **flavonoides** en el producto o en la hoja fresca.

Hoffmann-Ribani y Rodríguez Amaya (2006), determinaron **flavonol rutina** (Ru) y los **HCA** como **ácido cafeico** y **ácido 5-cafeoilquínico (5-CQA)** en mate (chimarrão) a partir de seis muestras de yerba mate del estado de Paraná (Brasil), así como los **flavonoides miricetina, quercetina y kempferol** y las **flavonas luteolina y apigenina**, después de la hidrólisis para separar la aglicona. El **ácido cafeico, miricetina, apigenina y luteolina** no fueron detectados. El tenor de **rutina** varió de 0,05 a 0,15 mg. / mL. (10 veces superiores a lo que informa la literatura), el de 5-CQA de 0,26 a 0,49 mg. / mL. en las muestras de mate (chimarrão), el tenor de **quercetina** de 0,02 a 0,06 mg. / mL. y el de **kempferol** de 0,009 a 0,014 mg. / mL. de mate (chimarrão).

Filip *et al.* (2001), en el trabajo ya mencionado al tratar los **alcaloides purínicos**, estudian además, el contenido de **flavonoides** de las seis especies de *Ilex*. Con referencia al contenido de flavonoides, en las especies de *Ilex* normalmente adulterantes de la Yerba Mate, el *I. pseudobuxus* mostró el contenido de **rutina** (0,030%) más elevado que los demás, pero muy por debajo del valor de la *Ilex paraguariensis* (0,060%). Los contenidos de **quercetina y kempferol** de la *Ilex paraguariensis* fueron 0,031 y 0,0012% respectivamente. Estos contenidos pueden verse en la tabla I.23.

Del Pero Martínez *et al.* (1997) estudiaron 59 especies de *Ilex*, en cuanto su contenido de **flavonoides**, encontrando en las diferentes especies tres flavonoles (**kempferol, quercetina e isoramnetina**) y dos flavonas (**apigenina y luteolina**), los flavonoles estaban distribuidos en todas las especies, mientras que las flavonas solo se encontraron

en dos especies: *I. belizensis* de Guatemala e *I. leucoclada* de Japón. De la *Ilex paraguariensis* solo informan la detección de **kempferol**.

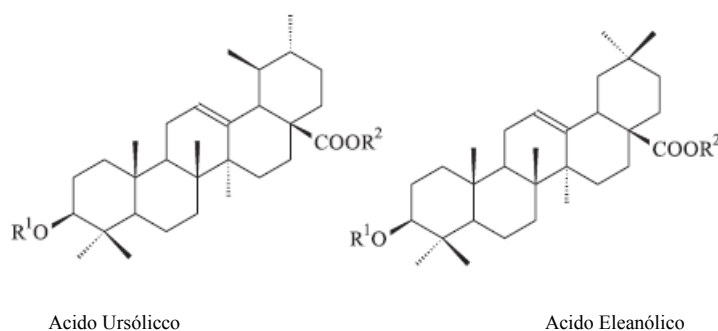
Bastos *et al.* (2006 a) en los estudios de la influencia del proceso sobre la extracción de los compuestos bioactivos de la yerba mate, analizando **cafeína**, **ácidos fenólicos** y **flavonoides**, no detectaron **quecercina**, **miricetina** ni **kempferol** en las muestras de yerba mate analizadas .

Además de cantidades sustanciales de alcaloides purínicos y derivados del **ácido cafeilquínico**, las hojas de *Ilex paraguariensis* contienen una cantidad significativa de **saponinas triterpenoides**. Gosmann y Schenkel (1989) reportaron el aislamiento y la elucidación mediante espectrometría ¹³C NMR de la estructura de una **saponina** en las hojas de la yerba mate, denominada **metasaponina 1** cuya estructura fue establecida como: **ácido ursólico-3-O-[β-D-glucopiranosil-(1→3)-α-L-arabinopiranosil)-(28→1)β-D-glucopiranosil éster**. Kraemer *et al.* (1996) aislaron y determinaron mediante espectrometría la estructura de la **metasaponina 5** en hojas de *Ilex paraguariensis*, la estructura fue establecida como: **ácido ursólico -3-O-(β-D-glucopiranosil-(1→3)-[α-L-ramnopiranosil-(1→2)]-α-L-arabinopiranosil)}(28→1)-[β-D-glucopiranosil-(1→4)-β-D-glucopiranosil-(1→6)-β-D-glucopiranosil] éster**.

Se han aislado saponinas **monodesmosídicas** y **bidesmosídicas** de las partes aéreas de la planta, todas las moléculas de las **saponinas** constan de una parte que es una molécula de **ácido ursólico** o de **ácido eleanólico** (Figura I.15). Estos compuestos son amargos y muy solubles en agua y son responsables parcialmente del sabor de las bebidas así como de la espuma que se forma en el mate cebado (Gnoatto *et al.*, 2005). Estos autores, desarrollaron un método para la detección de **saponinas** en *Ilex paraguariensis*, mediante el uso de una técnica en HPLC con fase reversa y detección por UV. Al no poseer la **saponina** grupos cromóforos no era posible la detección UV, se procedió en este trabajo a la derivatización con **bromuro de 4-bromofenilo**, que permitió la detección a 254 nm.

Pires *et al.* (1997) durante diez años estudiaron sistemáticamente las **saponinas** de las especies sudamericanas de *Ilex*. Este trabajo les permitió buscar las diferencias en las estructuras de las **saponinas** de la yerba mate (*Ilex paraguariensis*) y de sus principales adulterantes. La aglicona de todas las principales **saponinas** fueron siempre de la serie del **ácido ursólico** y **eleanólico**. Sin embargo, una mirada más cercana a las estructuras

de las **saponinas** aisladas de la *I. theezans*, (Athayde et al., 1999) de la *I. pseudobuxus*, (Gossmann et al., 1995), la *I. argentina* (Schenkel et al., 1995), y la *I. taubertiana* (Gossmann et al., 1995) pertenecen a la serie del **ácido ursólico** y su aglicona es un derivado del **ácido 19-R-hidroxiursólico**. Contrariamente esta aglicona nunca ha sido encontrada en las saponinas de la *I. paraguariensis* y de la *I. dumosa* (con una excepción el **ácido 29-OH-oleanólico (ácido mesembriandesmosidigenico)** que se halló en las **saponinas** de la *I. dumosa*), cuyas agliconas son el **ácido ursólico** o el **ácido eleanólico**; (Gossmann y Schenkel, 1989; Gossmann et al., 1995; Kraemer et al., 1996; Schenkel et al., 1997).



	R ¹	R ²
Metasaponina 1	β-D-glucopiranosil-(1→3)- α-L-arabinopiranosil	β-D-glucopiranosil
Metasaponina 2	β-D-glucopiranosil-(1→3)-[α-L- ramno piranosil(1→2)]arabinopiranosil	β-D-glucopiranosil
Metasaponina 3	β-D-glucopiranosil-(1→3)- α-L- arabinopiranosil	β-D-glucopiranosil-(1→6)-β-D-glucopiranosil
Metasaponina 4	β-D-glucopiranosil-(1→3)-[α-L- ramnopiranosil(1→2)]arabinopiranosil	β-D-glucopiranosil-(1→6)-β-D-glucopiranosil
Metasaponina 5	β-D-glucopiranosil-(1→3)-[α-L- ramnopiranosil(1→2)]arabinopiranosil	β-D-glucopiranosil-(1→4)-β-D-glucopiranosil-(1→6)-β-D-glucopiranosil
J1a	α-L-ramnopiranosil-(1→2)-α-L- arabinopiranosil	H
J1b	α-L-ramnopiranosil-(1→2)-α-L- arabinopiranosil	H
J2a	β-D-glucopiranosil-(1→3)- α-L-arabinopiranosil	H
J2b	β-D-glucopiranosil-(1→3)- α-L-arabinopiranosil	H
J3a	α-L-ramnopiranosil-(1→2)-α-L- arabinopiranosil	β-D-glucopiranosil
J3b	α-L-ramnopiranosil-(1→2)-α-L- arabinopiranosil	β-D-glucopiranosil

Figura I.15: Estructuras químicas del ácido ursólico y del ácido oleanólico y de las saponinas de la yerba mate. (Gossmann y Schenkel, 1989).

Además, Pires *et al.* (1997) identificaron las 10 principales **saponinas** de la *I. paraguariensis* y la *I. dumosa*, y reportan que no se aislaron **saponinas** comunes a las dos especies.

Esta información, además de tener un importante significado taxonómico sugiere que estas diferencias en el tipo de saponinas presente puede hacer posible el desarrollo de un método para detectar las adulteraciones de la yerba mate (*Ilex paraguariensis*), basándose en la caracterización de las agliconas de las **saponinas** aisladas a partir del mate comercial. Un segundo punto de vista importantes, según Pires *et al.* (1997), es el elevado contenido de **saponinas** de las *Ilex paraguariensis* y *dumosa* (6 al 10%) en relación con las otras *Ilex* (2 al 3 %), En relación sobre la influencia de las **saponinas** en el sabor del mate, se probaron las fracciones de **saponinas** crudas de las dos especies ricas en **saponinas**, utilizando el método del papel de filtro (Jisaka *et al.*, 1992, 1993). La cantidad de **saponina** cruda requerida para un sabor amargo era de 20 µg de la **saponina** de la *Ilex dumosa* y de 40 µg de la **saponina** de la *Ilex paraguariensis*. Este resultado está de acuerdo con el conocimiento popular de que la yerba mate adulterada con *I. dumosa* es más amarga que la yerba mate genuina. Esto parece confirmar la importancia de las **saponinas** en el sabor del mate y que las saponinas que contienen como aglicona al **ácido ursólico** aparecen como menos amargas que las **saponinas** que contienen a el **ácido eleanólico** como aglicona.

Athayde y Schenkel. (2000), analizaron durante años la composición de **saponinas triterpenoides** de la yerba mate y de otras *Ilex* que son utilizadas como adulterantes y encontró que las saponinas aisladas de la *Ilex theezans* tiene como aglicona un derivado del **ácido 19-a-dihidroxiursánico**, un tipo de aglicona que nunca ha sido aislada en la *I. paraguariensis* ni de la *I. dumosa*, pero si ha sido identificada en las *I. taubertiana*, *I. pseudobuxus* y la *I. argentina*. Respecto de esta última, Athayde *et al.* (2001) encontraron la presencia de una **saponina triterpenoide** con aglicona de ácido rotúndico y sin grupo azúcar, además detectaron las **saponina pedunculósido** un triterpenoide que ya había sido aisladas en la *I. rotunda*, la *I. pedunculosa* y la *I. oldhami* y que ellos identificaron en la *I. taubertiana* y la *I. theezans*. Un tercer triterpenoide fue identificado con una unidad β-glucosil que fue identificado como el 20(S) isómero del **28-O-β-glucopiranosil éster del ácido rotúndico**.

Pezzuto De Andrade *et al.* (2002) establecieron que la diversidad de las **saponinas** no depende solo del esqueleto **triterpénico**, sino también de la variedad de **azúcares** que

se unen a la aglicona núcleo. Las saponinas aisladas de la *Ilex amará* son basadas en los **triterpenos ursanos, oleanos** y del **triterpeno del 19-hidroxiursano**. Si bien **saponinas** algo similares fueron aisladas de la *Ilex paraguariensis*, no se hallaron saponinas con esqueletos **terpénicos del 19-hidroxiursano o 19-hidroxioleanano** en infusiones acuosas de la *Ilex paraguariensis*. Para comprobar esta hipótesis, realizaron un estudio comparativo de las **saponinas** de la *Ilex amara* y de la *Ilex paraguariensis*. En la figura I.16 se muestran los perfiles cromatográficos de las *Ilex amara* y de la *Ilex paraguariensis*, de acuerdo a lo que se ve por los tiempos de retención y la detección UV, las **19-hidroxisaponinas**, aparecen en el pico señalado como 8 en el perfil de la *Ilex amara*, que no aparece en el perfil de la *Ilex paraguariensis*.

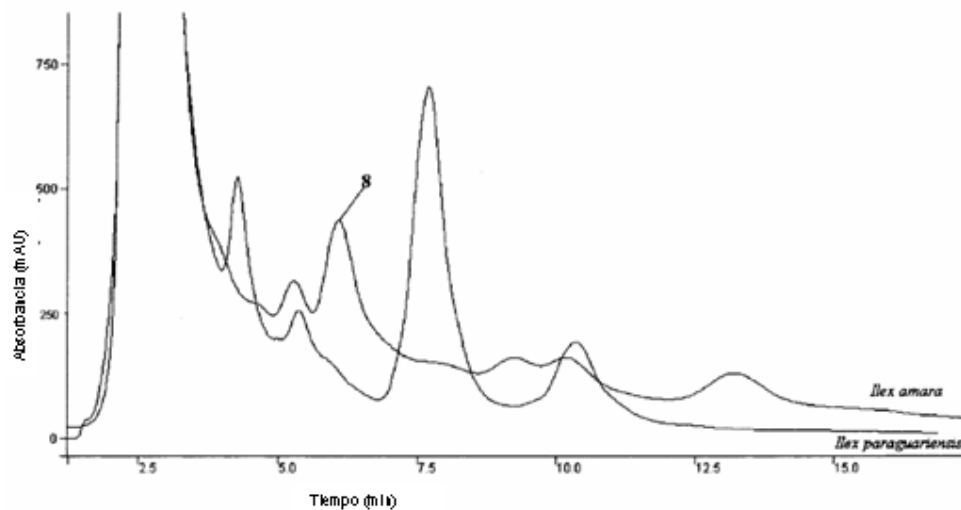


Figura I.16. Análisis comparativo por HPLC de las infusiones de *I. amara* y de *I. paraguariensis*. (Pezzuto De Andrade et al., 2002).

Taketa *et al.* (2000) aislaron e identificaron dos saponinas de las hojas del *Ilex brevicuspis*, un adulterante del *Ilex paraguariensis* en la elaboración de la yerba mate. Estas saponinas son la breviscispissaponina 1 (con un **ácido 24-dihidroxiursólico** como aglicona) y la breviscispissaponina 2 (con un **ácido 24-trihidroxiursólico** como aglicona). Hay que destacar que estas saponinas como las antes mencionadas también difieren en su esqueleto con las de la *Ilex paraguariensis*, dado que en las saponinas de esta especie sus agliconas son el **ácido ursólico o el ácido eleanólico**.

Taketa *et al.* (2004, a,b) aislaron a partir de los frutos de la yerba mate un nuevo glucósido triterpenoide, el **ácido rotúndico 3 β -O- α -L-arabinopiranosido**, denominado

matesido, los triterpenos **ácido ursólico**, **ácido acetilursólico**, **ácido 23-hidroxiursólico** y las saponinas **ziyuglucósido** e **ilexglucósido**. Sus estructuras fueron establecidas mediante espectroscopia NMR mono y bidimensional. Determinaron además los valores de amargo del **matesido** e **ilexido II**, por el método del sulfato de quinina, comparándolos con los obtenidos para las saponinas de *Ilex paraguariensis* y otras especies *Ilex*. El amargor del **ilexido II**, saponina presente mayoritariamente en los frutos, es muy elevado comparado con los de las saponinas de las hojas. Esto sugiere que el uso de los frutos en la preparación de la yerba mate modificará de una manera importante el sabor. Si la yerba mate se cosechara entre diciembre y febrero, período en que las plantas se encuentran con frutas se producirían importantes modificaciones del sabor, especialmente del amargo y no se conocen los efectos fisiológicos que se pueden producir por la presencia de las saponinas de los frutos.

Taketa *et al.* (2004) aislaron de las hojas de *Ilex affinis* y de *Ilex buxifolia*, dos especies adulterantes de la yerba mate, tres nuevos **triterpenoides**, cuyas estructuras fueron dilucidadas mediante ¹H NMR. De la especie *I. Affinis* se aisló **Affinosida 1** y de *I. buxifolia* se aislaron las saponinas **buxifoliosida I** y **buxifoliosida II**, además de estos nuevos compuestos se aislaron **ilexosida II**, **ácido ursólico**, **28- ácido nor-ursólico**, **3β-O- ácido acetilursólico**, y **uvaol**. De los resultados obtenidos se confirmó la especificidad estructural de las saponinas del *Ilex paraguariensis* y que el análisis de los triterpenoides puede ser un método adecuado de detección de adulteraciones de la yerba mate.

Kawakami y Kobayashir (1991) estudiaron los compuestos volátiles de la yerba mate elaborada (estilo argentina) y la yerba mate elaborada tostada (tipo sha mate brasilero). El análisis lo realizaron mediante cromatografía gaseosa/espectrometría de masa, sobre muestras obtenidas mediante destilación con vapor (SDE) y extracción simultánea con éter etílico. Encontraron más de 250 componentes, de los que 196 habían sido identificados previamente como componentes volátiles del mate. Los componentes presentes en el aroma del mate fueron semejantes a los del té (aunque no especifica que tipo de té), encontrando unos 140 componentes que son comunes a ambos como **terpenos**, **alcoholes**, **linalool**, **α-terpineol**, **geraniol**, y **nerolidol** y compuestos

relacionados con la **ionona**, **α -ionona**, **β -ionona**, y **2,6,6-trimetil-2-hidroxiciclohexanona**. Encontraron niveles elevados de **2-butoxietanol** y compuestos relacionados con la **3,3,5-trimetilciclohexanona**. El aroma de la yerba mate elaborada y tostada presentaba componentes característicos de la reacción de Maillard tales como **furanos**, **pirazinas** y **pirroles** que se forman durante el tostado. El aroma concentrado de la yerba mate consiste en muchos compuestos de degradación que se producirían durante el proceso de zapecado-secado. Posee un “flavor” complejo: a humo, a tierra, agrios, dulces, floral, a madera y a tostado, algunos de las cuales son considerados como “off flavors”. Los componentes del “flavor” de la yerba mate tostada son componentes de degradación en gran extensión. El **linalol**, principal componente de la yerba mate verde disminuye y se oxida a los **óxidos de linalol**. Otros **terpenoides** también disminuyen en la yerba mate tostada. También disminuyen los **alcoholes**, y los compuestos de carbonilos como los **ácidos octanoico** y **nonanoico** se incrementan. Las cantidades de **pirazinas**, **pirroles** y **furanos**, compuestos de degradación de la reacción de Maillard se incrementan notablemente. Esto puede verse en la Tabla I.30. El complejo patrón del “flavor” del mate puede ser uno de los factores que contribuye a una amplia aceptación en muchas partes del mundo. El aroma concentrado del mate verde contiene niveles elevados **2-butoxietanol** y de **linalol**. La presencia de **2-butoxietanol** sugiere que este es un contaminante de alguna etapa del proceso agrícola o de la elaboración industrial.

Romero *et al.* (2005) estudiaron los aromas de la yerba mate elaborada, con etapa de estacionamiento acelerado, mediante análisis cromatográfico CG/MS, con análisis por “headspace”. Un total de 36 compuestos fueron identificados como volátiles de la yerba, incluidos **alcoholes alifáticos**, **aldehídos**, **ácidos**, **lactonas**, **terpenos alicíclicos**, **aromáticos**, **furan(ona)s**, **piranos** y **pirazoles**. Los resultados, que se dan en la Tabla I.31, no indican presencia de **2-Butoxietanol**, en comparación con lo encontrado por Kawakami y Kobayashir (1991), utilizando el método SDE. Otros autores encontraron altos niveles de **linalol** mediante métodos diferentes, en este caso, se detectó oxido de **linalool I (cis furanoide)** que se trata de un producto de oxidación del **linalol** y su presencia se debe a la exposición a altas temperaturas que tiene la yerba mate durante el estacionamiento acelerado.

Bastos *et al.* (2006 a) estudiaron el contenido de **sólidos solubles**, **fenoles totales**, la actividad antioxidante y los **aceites esenciales** de las infusiones de yerba mate verde y tostada. Los aceites esenciales fueron separados por hidrodestilación y analizados mediante cromatografía gaseosa GC/MS, que permitió que se detectaran importantes compuestos que participan en el “flavor” de las infusiones, tales como el **linalol**, que se encuentra presente en altas concentraciones en el aceite esencial de la yerba mate verde y los **óxidos de linalol** después del tostado. Este proceso de tostado produce cambios importantes en la composición de los aromas. Los compuestos formados por este proceso, tales como **furanos**, **furanonas** y **óxidos de terpenos** son los responsables del sabor (usualmente descriptos como a caramelizado o a humo) y del color (pardo) de los tés de yerba mate tostada. Los aromas responsables de los sabores florales, como el **limoneno**, disminuye notablemente en su concentración (del 18,2 al 5,4%) después del proceso de tostado, y el **linalol** es oxidado a **óxido de linalol**. Los principales compuestos identificados en el aceite esencial de yerba mate son el trans-geraniol, acetona, el limoneno y la **β -E-ionona** (Tabla I.32).

Los minerales presentes en la yerba son también importantes componentes desde el punto de vista nutricional así como en su participación en las características organolépticas, dado que forman complejos con los taninos y la solubilidad de ambos está condicionada a esta interrelación. Wróbel *et al.* (2000) determinaron **aluminio** total, **romo**, **cobre**, **hierro**, **manganeso**, y **níquel** en té negro, te verde, *Hibiscus sabdariffa* y en *Ilex paraguariensis* mediante espectrometría de absorción atómica electrotrémica, después de una digestión con una mezcla de ácido nítrico y perclórico. Los niveles de **aluminio** de la yerba mate es de 369 mg/g, de **magnesio** de 369 mg/g y el autor sugiere que el beber mate podría ser una fuente importante de **manganeso** a la dieta, dado que su contenido es de 2.223,0 mg/g y el 48,1 % es extraído durante la infusión. La extracción de minerales de las infusiones herbales está fuertemente relacionada con los contenidos de taninos, a más bajos contenidos de taninos mayores extracciones se han conseguido.

Tabla I.30; Composición de los aromas de la yerba mate verde y tostada (Kawakami y Kobayashir, 1991).

KI ^a	Compuesto	Área de pico de GC			KI ^a	Compuesto	Área de pico de GC		
		Verde	Tostada	d			Verde	Tostada	d
788	Propanal	b	0.3	d	1415	Oxido de linalool I (cis, furanoide)	0.8	2.2	d
864	Butanal	b	c	d	1418	1-octen-3-ol	0.1	c	d
888	2-butanona	b	c	d	1420	3,5,5-trimetilciclohex-3-en-1-ona	0.2	c	
912	3-metilbutanal	0.1	b	d	1425	heptanol	1.3	1.5	d
925	Etanol	0.1	0.2	d	1427	furfural	0.6	3.2	d
932	3-buten-2-ona	b	c	d	1430	(E)-2-(Z)-4-heptadienal	0.4	0.3	d
936	2-etilfurano	0.5	c	d	1440	Oxido de linalool II (trans, furanoide)	0.5	1.3	d
948	2,3- butanediona	0.1	b	d	1453	2-etilhexan-1-ol	0.4	0.4	d
960	Pentanal	0.8	0.2	d	1456	(E)-2,(E)-4- heptadienal	1.3	1.0	d
972	2-metil-3-pentanona	b	c		1463	2-decanona	0.3	0.5	d
99 1	1-penten-3-ona	0.4	0.3		1463	2-acetilfurano	0.3	0.5	d
1005	2-metil-3- buten-2-01	0.5	0.3	d	1467	decanal	0.2	c	
1012	(E)-a-butenal	0.1	c		1482	benzaldehido	0.4	0.9	d
1012	a-pinene	b	0.1	d	1482	(E)-3,(2)-5-octadien-2-ona	0.8	0.4	d
1017	Tolueno	b	c	d	1486	1-acetoxi-2-propioniloxiethane	c	0.4	
1026	2,3-pentanediona	0.2	0.1	d	1491	ácido propiónico	0.1	0.7	d
1039	1,l-dioxano	0.2	b		1509	(E)-2-nonenal	0.3	0.2	d
1064	Hexanal	1.2	0.4	d	1515	2,10,10-trimetil-6-metil idene-l- oxas pirol[4,5] dec-7-eno	c	1.0	
1073	2-metil-2-butenal	0.1	b		1520	(isomer of 1515)	c	1.5	
1100	β-pineno	0.3	0.2	d	1522	linalool	7.5	0.9	d
1104	(E)-2-pentenal	0.8	0.3	d	1534	octanol	1.4	1.5	d
1110	4-metil-3-penten-2-ona	b	0.1	d	1539	5-metilfurfural	0.6	4.3	d

Área de pico de GC					Área de pico de GC				
KI ^a	Compuesto	Verde	Tostada		KI ^a	Compuesto	Verde	Tostada	
1118	Butanol	0.2	0.3	d	1539	(E)-3,(E)-5-octadien-2-ona	0.4	0.8	d
1126	Etilbenzeno	b	0.1	d	1548	ciclopent-2-eno- 1,4-diona	0.1	0.1	
1139	1-penten-3-ol	2.5	0.9	d	1548	6-metil-(Z)-3,5-heptadien-2-ona	c	b	d
1142	2-metil-2-pental	0.5	b		1555	(E)-2,(2)-6-nonadienal	0.1	0.1	d
1149	8-mirceno	0.2	c	d	1557	(E)-2,(E)-4- octadienal	b	c	d
1154	1-pelandreno	b	c		1561	6-metil-(E)-3,5-heptadien-2-ona	1.6	1.0	d
1158	2- heptanona	0.2	0.3	d	1570	2,6,6- trimetil-2- hidroxiciclohexanona	1.5	1.1	d
1160	Heptanal	0.4	0.3	d	1572	2-undecanona	c	0.2	d
1170	4-metil-2,3-dihidrofurano	0.3	0.3		1573	3,7-dimetil-1,5,7-octatrien-3-ol	0.1	c	d
1177	3-metilbutanol	b	0.3	d	1577	2-metil-5-acetilfurano	0.1	0.4	
1184	Limoneno	0.5	0.5	d	1583	undecanal	b	c	
1188	(E)-3-hexen-2-ona	b	b		1583	1-metilformilpirrol	c	0.2	d
1192	(E)-2-hexenal	1.1	0.5	d	1585	ácido butírico	0.2	1.0	d
1198	1,6,cineola	b	b		1590	α ,4-dimetil-3-ciclohexen-1-acetaldehido	b	0.1	
1208	Etilmetilbenzeno	b	0.1	d	1594	8-ciclocitral	0.4	0.3	d
1215	2-pentilfurano	0.4	0.2	d	1596	safranal	0.2	0.2	d
1221	6-methyl-2-heptanona	0.3	0.4		1596	(E)-2-decenal	0.6	0.3	d
1231	Pentanol	0.7	0.7	d	1609	fenilacetaldehido	0.1	b	d
1242	γ -terpineno	0.2	c	d	1626	furfuril alcohol	0.2	0.5	d
1242	3-octanona	c	b	d	1631	nonanol	b	c	d
1245	2-metil-3-oxotetrahidrofurano	b	0.2		1631	ácido 3-metilbutanoico	0.1	c	d
1258	Metilpirazina	0.1	0.3	d	1632	ácido 2-metilbutanoico	0.1	1.0	d
1261	p-cimeno	0.2	0.4		1635	4-metil-5-hexen-4-olido	0.4	0.4	d

Área de pico de GC					Área de pico de GC				
KI ^a	Compuesto	Verde	Tostada		KI ^a	Compuesto	Verde	Tostada	
1266	Acetoina	0.3	b	d	1649	neral	0.4	0.3	d
1273	2-octanona	0.2	0.2	d	1655	2,6,6-trimetilciclohex-2-eno- 1,4-diona	0.4	0.7	d
1278	Octanal	0.4	0.3	d	1660	6,10-dimetilundecanona	0.5	0.6	d
1280	α -terpinolene	0.1	c	d	1662	α -terpineol	1.9	0.4	d
1296	(Z)-2-pentenol	0.2	0.1	d	1674	2-dodecanona	b	b	
1298	4-metilpentanol	c	0.1		1682	1-fenilpropanona	0.3	0.7	d
1302	(E)-2-pentenol	1.1	0.8	d	1682	dodecanal	b	c	
1308	2,6,6-trimetilciclohexanona	0.2	0.3	d	1686	acetato de bencilo	c	0.2	d
1308	2,5-dimetilpirazina	0.1	0.1	d	1689	ácido valerico	0.3	0.8	d
1313	2,6-dimetilpirazina	b	0.2	d	1693	geranial	0.5	0.6	d
1317	Etilpirazina	b	0.1	d	1698	naftaleno	0.2	0.3	d
1320	6-metil-S-hepten-2-ona	1.5	1.3	d	1698	Oxido de linalol III (cis, pyranoide)	c	0.7	d
1328	2,3-dimetilpirazina	c	0.1	d	1714	1,3,5-trimetil-2-(1,3-butadienil) benzene	0.1	0.5	
1332	Hexanol	0.3	0.4	d	1720	(E)-2-undecenal	0.5	0.2	d
1342	3,3,5-trimetilciclohexanona	0.2	0.1		1727	Oxido de linalol IV (trans, pyranoide)	0.1	0.7	d
1352	6-metil-2-heptanol	b	0.1		1730	decanol	0.4	0.2	d
1355	2-acetoxipropanal	c	0.1		1734	1-(2-furil)-1,2-propanodiona	b	0.2	
1361	(Z) -3- hexenol	0.2	0.4	d	1739	salicilato de metilo	0.2	0.8	d
1364	2-etil-5-metilpirazina	c	0.1	d	1753	ácido 3-metil-2-butenóico	0.1	0.2	
1366	2-nonanona	0.4	0.4	d	1766	nerol	0.7	0.1	d
1368	(E)-2,(E)-4-hexadienal	0.2	0.2	d	1766	4- heptanolido	c	0.1	d
1368	Nonanal	0.4	b	d	1777	(E)-2,(E)-4-decadienal	0.3	0.2	d
1371	2-butoxietanol	9.5	1.2		1787	2- tridecanona	0.1	b	
1376	2,6,6-trimetilciclohex-2-en-1-ona	0.4	0.4	d	1807	ácido hexanóico	2.8	3.2	d

Área de pico de GC					Área de pico de GC				
KI ^a	Compuesto	Verde	Tostada		KI ^a	Compuesto	Verde	Tostada	
1389	3-formilfurano	c	b		1812	geraniol	1.7	0.3	d
1394	2,3-dihidro-2,5-dimetilfurano	0.2	0.2	d	1815	guayacol	0.2	0.6	d
1405	ácido acético	0.2	2.2	d	1818	α -ionone	1.5	0.7	d
1408	1,2-diclorobenceno	c	0.2		2041	tridecanol	0.4	0.1	
1820	Geranilacetona	3.4	1.8	d	2046	4-propilguayacol	0.1	0.2	d
1827	Undecanol	0.2	0.1		2069	6,10,14-trimetilpenta decanona	1.3	1.7	d
1833	alcohol bencilico	0.3	0.9	d	2074	4-decanolido	0.1	0.1	d
1863	2-feniletanol	c	0.2	d	2087	bovolido	0.3	0.4	d
1867	4-octanolida	0.2	0.2	d	2096	ácido nonanoico	1.7	2.0	d
1871	Cianuro de bencilo	0.1	0.1	d	2099	eugenol	c	2.5	
1874	2-tetradecanona	0.1	c		2105	3-etilfenol	0.3		
1887	ácido heptanoico	0.7	1.2	d	2115	4-etilfenol	0.1	0.1	
1889	β -ionona	1.4	1.0	d	2122	1,6,7-trimetilnaftaleno	b	0.1	
1892	4-metilguayacol	b	c	d	2131	dihidrobovolide	0.4	0.2	d
1920	Dodecanol	0.3	0.1		2134	tetradecanol	0.2	c	
1943	2-etenilnaftaleno	b	0.2		2144	2,4-dihidroxiacetofenona	c	0.2	
1953	Fenol	0.6	0.9	d	2149	Palmitato de metilo	0.2	c	d
1957	5,6-epoxi- β -ionona	1.4	1.3	d	2151	cadinol T	b	c	d
1959	1,2-dimetilnaftaleno	c	0.2		2163	ácido decanoico	0.8	0.6	d
1973	I-indanona	c	0.1		2177	fitol	0.2	0.1	d
1978	2-formilpirrol	b	0.3	d	2180	1-(2,3,6-trimetilfenil)-3-buten-2-ona	c	0.2	
1985	4-etilguayacol	c	0.3	d	2294	ácido trans-geranico	0.1	0.1	d
1989	4-nonanolido	0.2	0.2	d	2304	isoeugenol	c	0.3	d
1995	2,3-dihidro-2-metilbenzo furano	0.1	0.6		2308	dihydroactinidiolide	0.5	0.4	d
1995	2-pentadecanona	0.1	c		2319	ácido undecanoico	0.1	0.1	d
2005	Nerolidol	0.3	b	d	2325	4-vinilfenol	0.1	c	d
2008	6,10-dimetil-3,5,9-undeca trien-2-ona	0.3	0.1		2365	indol	0.2	c	d
2013	ácido octanoico	2.8	3.5	d	2500	ácido dodecanoico	0.1	0.1	d
2025	o-cresol	0.6	0.5	d	2031	<i>m,p</i> -cresol	0.1	0.3	d

^a Índice de Kovats en Carbowax 20M. ^b valores menores que 0.05. ^c no detectado. ^d Componentes del té (*Camellia sinensis*).

Tabla I.31: Componentes volátiles de la yerba mate elaborada, estacionado por el método de estacionamiento acelerado (Romero et al., 2005).

RT	Compuesto	Área de pico GC	
		HSA ^a	SDE ^b
1.03	Indol	0.19	0.20
1.06	Clorometano	0.33	c
1.6	Pirazina	21.23	d
1.98	2-metilfurano	8.48	c
2.20	1-penten-3-ol	3.74	2.50
2.25	(Z)-3-hexenol	0.94	0.2
2.30	4-etil-3-penten-2-ona	2.78	c
2.35	2-etilfurano	13.54	0.5
2.54	2-penten-1-ol	2.38	0.2
2.56	4-metil-ciclohexanol	2.11	-
2.67	4-heptanolido	5.58	c
2.94	2-metil-2-butenal	0.7	0.10
3.00	3-metil-2-butenal	0.47	-
3.24	2,3-dihidro-2,5-dimetilfurano	1.12	0.2
3.78	2-metil-3-buten-2-ol	1.83	0.5
4.01	Hexanal	0.92	1.20
4.36	2-metil-2-pental	0.72	0.50
4.45	3,5-dimetil-1H-pirazol	1.03	-
4.50	3,4-dimetil-1H-pirazol	2.64	-
4.64	Furfural	2.09	0.6
5.97	Biciclo[3.1.0]hex-2-ene,2-metil-5-(1-metiletil)-(Thujeno)	0.26	-
6.08	alpha-pineno	0.35	d
7.09	beta-myrceno	2.59	0.2
7.13	beta-pineno	1.95	0.3
7.26	3,7-dimetil-1,5,7-octatrien-3-ol	0.68	0.1
7.31	alpha-fellandreno	0.94	d
7.52	(+)-2-careno	0.43	-
7.56	(+)-2-careno-3-ol	0.36	-
7.66	p-cimeno	0.97	0.2
7.72	d-limoneno	2.82	-
7.76	Limonen0	1.48	0.5
7.87	3,7-dimetil-1,5,7-octatrien-3-ol	1.13	0.1
8.04	1,3,7-Octatrien, 3,7-dimetil-(Ocimeno)	1.26	0.1
8.22	gama-terpineno	0.66	0.2
8.49	Oxido de linalool I (cis, furanoide)	0.36	0.8
8.71	alfa-terpinoleno	0.89	0.1

^aHSA; ^bSDE; c No detectado; d Valores menores que 0.05.

Rakocevic *et al.* (2006 a) analizaron el contenido de **nitrógeno** y de micronutrientes de las hojas verdes y las elaboradas provenientes de plantas cultivadas como MO o FUS, La presencia de **manganeso** e **hierro** fueron mucho mas importantes en las hojas (MO), no sombreadas (Tabla I.33) El tenor de **magnesio** fue mucho mayor para las hojas FUS lo que se puede relacionar con la gran participación de este elemento en la **clorofila**, del 15-20 % (Rakocevic et al., 2006 a,b), compuesto que generalmente tiene mayor concentración en la FUS. La misma respuesta se observó para el **fósforo**, **cobre** y **zinc**, elementos importantes en actividades fisiológicas celulares. El **zinc** está altamente inmóvil en las células, especialmente en hojas viejas de yerba mate (Rakocevic et al., 2006 a, b).

El **potasio** que tiene un papel importante en la regulación de abertura de estomas, según Humble y Raschke, 1971 (Rakocevic et al., 2006 a, b), y de acuerdo a Bednarz y Oosterhuis en 1999 (Rakocevic et al., 2006 a,b), la actividad bioquímica no presentó variación entre ambientes. Después del proceso los tenores de macro y micronutrientes se redujeron (Tabla I.33).

Heinrichs y Malavolta (2001) evaluaron el contenido de minerales en productos comerciales de la yerba mate. El **nitrógeno** fue determinado mediante micro Kjeldahl, mientras que **fósforo**, **potasio**, **calcio**, **magnesio**, **azufre**, **boro**, **cobre**, **hierro**, **manganeso**, **níquel**, **zinc**, **aluminio**, **cadmio**, **cobalto**, **cromo**, **sodio** y **plomo** se analizaron mediante absorción atómica o con plasma de argón. Las infusiones tienen altas concentraciones de **potasio**, **magnesio** y **manganeso**, concentraciones intermedias de **azufre**, **calcio** y **fósforo** y bajas concentraciones de **aluminio**, no se encontró **cadmio** ni **plomo**. Los autores señalan que si bien estos minerales se encuentran presentes en las infusiones no se realizaron estudios de su biodisponibilidad. Los resultados de Heinrichs y Malavolta (2001) se encuentran en la Tabla I.34.

Tabla I.32: Compuestos volátiles identificados en mate verde y mate tostado en base al Índice de Kovats y espectros de masa (Bastos et al., 2006 a).

Índice de Kovats: experimental	Índice de Kovats: literatura	Compuesto	Mate verde: relativo %	Mate-tostado: relativo %
—	830	Furfural	n.f.	1.69
—	854	Hexenal (E)-2	1.50	n.f.
932	939	α -Pino	0.51	n.f.
955	961	Benzaldehído	n.f.	0.34
957	962	Metil-5-furfural	n.f.	1.17
982	985	Hepten-2-ona/6 methyl-5S	0.66	0.41
990	991	Mirceno	1.10	n.f.
995	998	Furfuril metil sulfuro	1.88	1.80
1001	1001	n-Octanal	0.56	n.f.
1008	—	Furfuril metil sulfuro isómero	4.32	1.92
1028	1031	Limoneno	18.22	5.40
1070	1074	Oxido de Linalool /cisS	n.f.	0.98
1087	1088	Oxido de Linalool /transS	n.f.	0.78
1093	1098	Linalool	12.16	n.f.
1104	1098	n-Nonanal	1.06	0.45
1189	1189	α -Terpineol	2.17	n.f.
1191	1190	Salicilato de metilo	n.f.	0.46
1204	1204	n-Decanal	0.64	0.44
1253	1255	Geraniol	1.91	n.f.
1259	1261	Decenal (E)-2	1.10	n.f.
1313	1314	(E,E)-2,4-decadienal	n.f.	1.34
1383	1383	β -(Z)-damascona	1.74	0.67
1412	1409	β -(E)-damascona	0.95	0.70
1426	1426	α -(E)-ionona	n.f.	1.51
1452	1453	Geranil acetona	7.05	11.35
1485	1485	β -(E)-ionona	2.81	4.83
1559	1559	Longicamfenilona	n.f.	0.56
1563	1564	(E)-nerolidol	n.f.	0.67
1700	1700	Heptadecano	0.68	n.f.
1927	1927	Metil hexadecanoato	2.65	n.f.
2106	2100	n-Heneicosano	1.19	n.f.
2302	2300	n-Tricosano	1.15	n.f.

Tabla I.33: Contenido de macro-(g kg⁻¹) e micro-elementos (mg kg⁻¹) en hojas de plantas clonales y en el producto zapecado, secado e molido (elaborado). Las plantas clonales fueron cultivadas en MO y en FUS (Rakocevic et al., 2006 a).

Muestra	N	P	K	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn
	g kg ⁻¹				mg kg ⁻¹				
Hojas MO	25,88	1,0754	16,399	6,23	3,95	7,16	384,23	3,06	44,3
Hojas FUS	22,08	1,7993	19,551	7,63	5,51	9,11	151,91	2,06	94,6
Elaborada MO	25,70	0,9728	16,352	5,48	3,52	7,31	226,61	2,92	41,0
Elaborada FUS	21,78	1,6720	16,166	7,01	5,30	7,84	93,83	1,96	84,4

Tabla I.34: Tenores de elementos minerales en la infusión de yerba mate tipo chimarrão y porcentaje medio de solubilidad en relación con la concentración en la materia seca (Heinrichs y Malavolta., 2001).

Elemento	Mínimo mg.l ⁻¹	Máximo mg.l ⁻¹	Media mg.l ⁻¹	CV(n=2) (%)	Fracción soluble (%)
N	9,1	12,2	11	14	1
P	32	49	41	20	65
K	619	735	683	9	75
Ca	31	58	44	30	10
Mg	168	200	188	9	55
S - SO4	51	69	58	17	92
B	2,02	2,38	2,22	8	99
Cu	0,16	0,44	0,28	49	45
Fe	0,31	0,35	0,33	6	2,5
Mn	31	37	34	8	55
Mo	0,02	0,04	0,03	18	-
Ni	0,05	0,31	0,20	64	150
Zn	2,14	2,38	2,25	5	80
Al	2,99	3,75	3,43	11	12
Ba	1,15	1,34	1,25	8	-
Cd	0,00	0,00	0,00	-	-
Cr	0,03	0,06	0,04	39	38
Na	2,85	3,54	3,23	10	118
Pb	0,00	0,00	0,00	-	-
Si	5,22	7,47	6,31	18	-
Sr	0,36	0,81	0,52	50	-

Tenorio Sanz y Torija Isasa (1991) estudiaron la composición mineral de las hojas secas y de los extractos de la yerba mate, obtenidos mediante la infusión y la cocción en agua de la yerba mate. Los resultados señalan que el macroelemento que se encuentra en mayor proporción en la hoja, en la infusión y en la cocción es el **potasio** y el microelemento que se encuentra en mayor proporción es el **manganeso**, estos son coincidentes con los de Heinrichs y Malavolta (2001) y Rakocevic *et al.* (2006 a). La proporción del cobre y del hierro es mayor que en el café y en el té verde.

En el grupo de los hidratos de carbono los **azúcares** son los que constituyen el subgrupo más importante. Como es de esperar la yerba mate comercial está constituida principalmente por hojas, acompañadas por palos fundamentalmente de los peciolo y de las ramas más delgadas de la planta. Ninguna de estas partes de la planta, se caracteriza por poseer otros **hidratos de carbono** distintos de los azúcares en cantidades importantes.

Rakocevic *et al.* (2006 a) analizaron también el contenido de azúcares (**glucosa**, **fructosa** y **sacarosa**) de las hojas de plantas clonales cultivadas en dos áreas diferentes: a) como MO y b) en FUS. Encontrando mediante análisis sensorial que los sabores más suaves provienen de las plantaciones más soleadas, al contrario de lo que se consideraba normalmente sobre el sabor del mate, más suave el proveniente del monte y más fuerte el proveniente de cultivos. Como se puede ver en la tabla I.35 el contenido de **glucosa** y **fructosa** es mayor para las plantas de monocultivo que las cultivadas bajo bosque (a la sombra). En las hojas verdes no se encontró niveles detectables de **sacarosa**, que si aparece como azúcar mayoritario en las muestras que se analizaron después de la elaboración. Esta transformación, los autores lo atribuyen a la degradación del almidón presente en las hojas que puede ser correlacionada con fermentaciones que ocurren a las elevadas temperaturas del zapeado o del secado (60°C).

Ramallo *et al.* (1998) estudiaron el contenido nutricional del extracto acuoso de yerba mate en tres formas de consumo diferentes, en saquitos, como mate caliente y como mate frío, encontrando que el contenido de **glucosa**, y **sacarosa** en la infusión era de 0,54 g/100g y 2,97 g/100 g en la infusión hecha con saquito (caliente), 0,59 g/100g y

2,77 g/100g para el mate caliente y 0,15 g/100g y 1,19g/100g para mate frío respectivamente. Como era de esperar se produce una extracción mayor de nutrientes con la infusión de saquito y el mate en caliente que cuando se prepara el mate frío. El análisis del aporte a la Dosis Diaria Recomendada (DDR) del mate caliente los autores mencionados lo vuelcan en la tabla I.36

Tabla I.35: Contenido de azúcares (fructosa, glucosa y sacarosa), en hojas de plantas clonales y en el producto zapecado, seco y molido (elaborado). Las plantas clonales provienen de áreas cultivadas en MO y en FUS (Rakocevic et al., 2006 a).

Muestra	Fructosa	Glucosa	Sacarosa	Totales
	g 100g ⁻¹			
Hojas MO	4.205	4.97	0	9.175
Hojas FUS	2.785	3.705	0	6.490
Elaboradas MO	3.84	4.55	9.44	17.830
Elaboradas FUS	2.26	2.175	7.885	12.320

Tabla I.36: Aporte nutricional de 100 g de yerba mate en la forma de mate caliente con respecto a la DDR (Ramallo et al., 1998).

	Valor medio	DDR	% de la DDR
Proteínas (g)	2,14	50	4,3
Vitamina C (mg)	5,11	60	8,5
Tiamina (mg)	1,48	2,4	100
Niacinamida (mg)	1,27	18	7,1
Piridoxina (mg)	0,94	2	47
Calcio (mg)	80,94	800	10,1
Hierro(mg)	2,22	14	15,99
Magnesio (mg)	58,78	300	19,5

Paredes *et al.* (2000a) encontraron que la **glucosa** y la **fructosa** presentes en la hoja de yerba mate disminuyen de concentración durante el proceso de zapecado, mientras que paralelamente se incrementa el contenido de **sacarosa**. En las hojas jóvenes de verano no se detectó la presencia de **sacarosa**, mientras que estas mismas hojas con el tratamiento de zapecado presentaban un contenido considerable de **sacarosa** (1,22% b.s.), mientras que el contenido de **glucosa** disminuyó del 0,91 % al 0,37 % y el de **fructosa** del 0,61% al 0,00%. El incremento del contenido de **sacarosa** es función de la

temperatura y del tiempo de tratamiento. En las hojas jóvenes la temperatura tiene mayor incidencia en el contenido mientras que en las hojas viejas es el tiempo de exposición el que produce el mayor incremento de la **sacarosa**.

Paredes *et al.* (2000 b) estudiaron la variación del contenido de **glucosa**, **fructosa** y **sacarosa** durante el secado de la yerba mate. Durante el estudio las hojas fueron zapecadas y luego secadas y encontraron que se producen variaciones en el contenido de **azúcares** durante estas operaciones y que la mayor variación se produce durante la etapa de zapecado. En la Tabla I.37 se muestran las variaciones durante las diferentes etapas del proceso. Las determinaciones realizadas a nivel de laboratorio se repitieron con muestras extraídas de la industria y los resultados fueron similares como se pueden ver en la Tabla I.38.

Tabla I.37: Contenido medio de glucosa, fructosa y sacarosa para hojas verdes, zapecadas y secadas (Paredes et al., 2000 b)

Hidrato de carbono	Hojas verdes	Hojas zapecadas	Hojas secadas
Glucosa	1,085 %	0,49%	0,64%
Fructosa	1,62%	0,42%	0,35%
Sacarosa	0,25%	3,11%	2,85%

Tabla I.38: Contenido medio de glucosa, fructosa y sacarosa para hojas verdes, zapecadas y secadas en la industria (Paredes et al., 2000 b).

Hidrato de carbono	Hojas verdes	Hojas zapecadas	Hojas secadas
Glucosa	1,40 %	0,51%	0,23%
Sacarosa	0,49%	5,59%	4,64%

Paredes *et al.* (1999) estudiaron la variación del contenido de **almidón** en la hoja de yerba mate durante el procesamiento de la misma. Encontraron que:

- ✓ El contenido de **almidón** de las hojas verdes disminuyó el 75,5% a lo largo de todo el proceso y la cantidad de **almidón** en el palo fue el 45,4 % más bajo que el correspondiente al palo verde.
- ✓ No se manifestó variación significativa del contenido de **almidón**, entre las hojas verdes recién arrancadas y las hojas zapecadas, después de un reposo de 12 horas y 24 horas respectivamente.

- ✓ En los dos puntos correspondientes a tratamientos térmicos (zapecado y secado), se manifestó una reducción del contenido de **almidón** de aproximadamente la mitad del contenido inicial.
- ✓ La mayor variación se observó en la etapa del zapecado, coincidiendo con lo observado en el estudio anterior realizado sobre la variación de los **azúcares** en el proceso de elaboración de la yerba mate.

Similares contenidos a los informados por Paredes *et al.* (1999, 2000, a, b) son los obtenidos en los análisis realizados sobre la composición de la yerba mate por el Programa Eco Mate, en convenio entre la Provincia de Misiones y la Universidad Nacional de Misiones.

Bertoni *et al.* (1991, 1992a,b, 1993) realizaron estudios químicos de las hojas de yerba mate y determinaron **extracto acuoso, lípidos totales, nitrógeno total, nitrógeno de cafeína, cenizas solubles y nitrógeno soluble**. Sobre los **lípidos** determinaron **fósforo lipídico, insaponificables** y mediante cromatografía gaseosa la composición acídica de los lípidos. Estos estudios fueron realizados para tres clones diferentes de yerba mate, tomando en cuenta:

1. los diferentes grados de madurez de las hojas y época de cosecha.
2. la composición **acídica** de los **lípidos** residuales (Folch) sobre las harinas de extracción con hexanos.
3. la influencia de las diferentes etapas del proceso para un clon de los estudiados previamente (clon 44/75) y sobre las hojas de *I. dumosa* e *I. breviscuspis*, procesadas como yerba mate.

Son de destacar estos estudios de la composición **acídica** de los **lípidos** de la yerba mate y de otros *Ilex*, puesto que son los únicos trabajos encontrados en ésta búsqueda sobre este punto. La composición **acídica** de los **lípidos** de la yerba mate para diferentes grados de madurez de las hojas y diferentes momentos de cosecha se dan en la Tabla I.39. Las composiciones acídicas (% de ácidos totales) de **lípidos** residuales (Folch) de harinas de extracción (por hexano) de hoja fresca en la tabla I.40. **Lípidos** (hexano) y sus composiciones **acídicas** de hoja fresca, hoja zapecada, hoja con palo secada +

canchada y de hoja con palo estacionada de *Ilex paraguariensis*. Saint Hil, clon 44/75 (Cosecha 1988) en la tabla I.41. Lípidos (hexano) y sus composiciones acídicas de hoja fresca, hoja zapecada, hoja con palo secada + canchada y de hoja con palo estacionada de *Ilex dumosa*, *Ilex brevicuspis* e *Ilex paraguariensis* Saint Hil. (CLON 44/75) (Cosecha 1988) en la tabla I.42 y las características analíticas de las harinas de extracción (hexano) - Lípidos residuales (Folch) y sus composiciones acídicas de hoja fresca, hoja zapecada, hoja con palo secada + canchada y de hoja con palo estacionada de *Ilex dumosa*, *Ilex brevicuspis* e *Ilex paraguariensis* Saint Hil. (CLON 44/75) (Cosecha 1988) en la tabla I.43

Ramallo *et al.* (1998) hicieron determinaciones de vitaminas hidrosolubles en diferentes muestras de yerba mate, encontrando **piridoxina**, **tiamina**, **riboflavina**, **ácido ascórbico** y **niacinamida**, informan que no detectaron **cianocobalamina**. Los valores encontrados tiene una gran dispersión entre muestras, siendo los valores medios y los desvíos estándar (media; ds en mg/100 g b.s.) los siguientes: **piridoxina** (4,36; 1,48), **tiamina** (19,82; 1,94), **riboflavina** (2,36; 0,188), **ácido ascórbico** (10,83; 2,6) y **niacinamida** (9,68; 2,76).

I.1.6 Efectos fisiológicos de los componentes de la yerba mate

Gorzalczany *et al.* (2001) estudiaron el efecto de decocciones, (extracción mediante cocción con ebullición) de hojas de diferentes *Ilex* y el efecto que tenía sobre el tránsito intestinal, encontraron que las *Ilex paraguariensis* y la *Ilex brevicuspis*, producen un incremento del flujo biliar y posterior propulsión intestinal. El *I. paraguariensis* produce una aceleración paulatina, mientras que la *I. brevicuspis* tiene un rápido máximo y después disminuye. Sugieren además que las propiedades terapéuticas de la *I. paraguariensis* pueden verse afectadas por la presencia de otros *Ilex* contaminantes.

Gugliucci y Stahl (1995) y Gugliucci (1996), demostraron que la capacidad antioxidante *in Vitro* de los extractos de yerba mate era equivalente a la de la vitamina C y que también en vivo es capaz de ser absorbida y alcanzar altos niveles en el plasma como para inhibir la autoxidación inducida por cobre de las “Low density lipoprotein” (LDL).

Tabla I.39: Composiciones ácidas (% de ácidos totales) de lípidos extraíbles por hexano de hoja fresca de tres clones de *Ilex paraguariensis* Saint Hil. (Bertoni et al., 1991).

Cosecha	1er envío (21/3/83)						2do envío (6/7/83)			3er envío (3/10/83)			Valores extremos				
Clon	1/74			44/75			9/74			1/74	44/75	9/74	1/74	44/75	9/74	Min.	Max.
*	J	I	M	J	I	M	J	I	M								
10:0	0,6	0,4	0,5	0,8	0,8	0,7	2,0	1,3	1,3	vest.	vest.	vest.	vest.	vest.	vest.	vest.	2,0
12:0	vest.	0,1	0,1	vest.	vest.	vest.	vest.	vest.	vest.	0,2	vest.	0,1	0	1	0	vest.	0,2
14:0	2,4	2,4	2,4	0,9	1,2	2,1	1,5	2,4	1,9	3,2	1,9	1,9	3,6	2,0	3,0	0,9	3,6
15:0+15:1	vest.	0,4	0,4	0,1	vest.	0,5	vest.	0,3	0,1	0,3	vest.	0,1	0,3	0,2	0,2	vest.	0,5
16:0	67,5	58,6	63,2	50,5	54,2	60,9	60,6	57,9	62,2	65,4	49,9	56,0	69,2	55,0	49,9	49,9	69,2
17:0	0,1	0,5	0,8	0,3	0,3	0,6	0,3	0,6	0,3	0,4	0,2	0,2	0,1	vest.	vest.	vest.	0,6
18:0	1,9	3,4	3,2	2,3	2,3	2,6	2,4	3,3	2,6	2,9	2,0	2,5	2,7	3,1	2,8	1,9	3,4
18:1	4,3	6,6	5,4	11,8	9,5	8,9	7,8	5,7	7,5	2,9	4,6	3,3	3,7	6,0	4,8	2,9	11,8
18:2	3,1	4,1	3,5	4,6	3,9	3,7	4,7	6,8	3,2	3,6	5,7	4,6	2,5	4,8	4,2	2,5	6,8
18:3	20,1	23,4	20,5	28,7	27,8	20,0	20,7	21,7	20,9	21,1	35,7	31,3	17,8	28,8	34,8	17,8	35,7
20:1	-	-	-	-	vest.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	vest.	0,3
* y 13:3 (vest. – 01); 17:1 (vest.)																	
Índice de yodo (calc.)	64,4	77,3	67,2	97,4	91,6	69,7	72,1	76,8	69,7	66,8	112,1	96,9	56,5	92,8	107,3	56,6	112,1

JIM = mezcla de hojas jóvenes (60), intermedia (180), y madura (360)

Tabla I.40: Composiciones ácidas (%de ácidos totales) de lípidos residuales (Folch) de harinas de extracción (por hexano) de hoja fresca de tres clones de *Ilex paraguariensis* Saint Hil. (Bertoni et al., 1991).

Cosecha	1er envío (21/3/83)						2do envío (6/7/83)						3er envío (3/10/83)			Valores extremos				
Clon	9/74			44/75			1/74			9/74			44/75			1/74			Min.	Max.
*	J	I	M	J	I	M	J	I	M	JIM	JIM	JIM	JIM	JIM	JIM	JIM	JIM	JIM	Min.	Max.
10:0	0,3	0,3	0,3	0,5	0,5	0,2	20,9	0,2	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,9
14:0	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,4	0,5	0,4	0,3	0,4	0,3	0,6	1,0	1,1	2,6	0,2	2,6	0,2	2,6	
r 16:0	0,2	vest.	0,1	-	vest.	0,2	0,4	0,1	vest	-	-	-	vest	0,2	-	vest.	0,4	vest.	0,4	
16:0	39,1	38,5	41,5	34,0	30,6	36,4	37,6	43,7	33,0	31,0	28,5	36,5	33,7	35,4	32,6	28,5	43,7	28,5	43,7	
16:1	2,3	2,6	2,0	2,8	2,8	1,8	3,4	2,3	2,0	1,4	2,3	2,4	2,6	3,3	3,3	1,4	3,4	1,4	3,4	
17:0	0,2	0,2	0,3	vest.	0,1	0,4	0,2	0,2	0,5	0,3	0,3	0,4	0,2	0,2	0,3	vest.	0,5	vest.	0,5	
17:1	0,1	vest.	0,1	vest.	0,2	0,1	vest.	0,2	0,2	-	-	-	-	-	vest.	vest.	0,2	vest.	0,2	
18:0	1,7	2,0	1,9	1,7	2,0	1,6	2,6	2,1	2,4	1,8	1,9	2,4	1,9	2,1	1,5	1,5	2,6	1,5	2,6	
18:1	10,2	9,6	8,2	13,0	11,6	12,6	8,8	9,4	10,4	5,2	7,0	6,4	4,8	7,4	5,0	4,8	13,0	4,8	13,0	
18:2	5,5	3,8	3,2	5,7	5,3	3,5	3,1	3,1	4,5	3,9	4,6	4,5	2,4	3,3	2,5	2,4	5,7	2,4	5,7	
18:3	40,0	42,7	42,0	42,1	46,3	42,7	42,4	38,4	46,3	56,0	55,1	46,8	53,4	47,0	52,2	38,4	56,0	38,4	56,0	
Índice de yodo (calc.)	130,9	134,9	130,1	139,9	149,6	136,3	132,9	121,6	146,3	166,3	167,6	144,39	157,36	144,5,	155,19	121,6	167,6	121,6	167,6	

(*) 12:0 y 13:0 (-, vest.); r-14:0 (-, vest.); r-15:0 (-, 0,1); 15:0 (-, 0,1); 15:1 (-, vest.)

JIM = mezcla de hojas jóvenes (60), intermedia (180), y madura (360)

Schinella *et al.* (2000) estudiaron la actividad antioxidante de los extractos de *Ilex paraguariensis* sobre liposomas de hígado de ratas y encontraron que inhiben la peroxidación de los lípidos enzimática y no enzimática. También inhiben la peroxidación de las membranas de los glóbulos rojos inducida por H₂O₂, y sugieren a partir de sus resultados que la ingestión de mate puede ser una manera eficaz y económica de suministrar antioxidantes ya que incrementa el sistema de defensa del organismo.

Filip *et al.* (2000) encontraron que los extractos de yerba mate eran capaces de inhibir la oxidación de liposomas y observaron una alta correlación entre la capacidad de inhibición de la oxidación de los liposomas con el contenido de componentes fenólicos, lo que permite sostener la idea que los **cafeilderivados** presentes en los extractos son los responsables de la capacidad antioxidante observada. La presencia de **rutina**, **quercetina** y **kempferol**, libres o en forma de glucósidos, en algunas especies de *Ilex* podría también en parte ser responsable de la actividad antioxidante. Filip *et al.* (2000) propone tres caminos para explicar la acción antioxidante de los extractos de *Ilex paraguariensis*: i) la directa eliminación de los radicales peróxidos derivados del 2,2'-azobis (2-amidinopropano) ácido clorhídrico (AAPH) utilizados en el ensayo, ii) la intercepción de los radicales peróxidos derivados de los lípidos, iii) la quelación con metales. De acuerdo a las características de solubilidad en agua de los cafeilderivados y de la de no dependencia de metales del sistema de generación de radicales libres utilizado, propone que la acción de eliminación de los radicales peróxidos del AAPH por parte de los cafeil derivados, antes de la oxidación de los lípidos, como el mecanismo de acción de la actividad antioxidante de los extractos de *Ilex*. Propone también que la actividad antioxidante de los extractos de *Ilex paraguariensis* es el doble que la que representa el vino tinto equivalente a 1,54 en 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2-ácido carboxílico (TROLOX) contra 0,74 del vino tinto. Una persona que consume 400 ml de mate preparado con 70 gr. de yerba consume aproximadamente el equivalente antioxidante de 2 vasos de vino tinto o cuatro tazas de té.

Tabla I.41: Lípidos (hexano) y sus composiciones ácidas de hoja fresca, hoja zapecada, hoja con palo secada + canchada y de hoja con palo estacionada de *Ilex paraguariensis* Saint Hil (CLON 44/75, Cosecha 1988) (Bertoni et al., 1992 b).

	hoja fresca	hoja zapecada	hoja + palo (secada + canchada)	hoja ÷ palo estacionada	palo zapecado
Extracto de hexano % b.s.	5,44	5,83	5,09	4,27	1,34
Insaponificable % lípidos	61,81	92,35	61,79	55,19	31,99
Cuerpos ácidos totales % lípidos	33,33	3,40	15,71	26,56	52,17
<i>Composiciones ácidas (CGL)</i>					
<i>Componentes</i>					
12:0	0,1	0,7	vest.	vest.	0,1
14:0	2,0	1,5	1,3	1,7	0,9
15:0+15:1	0,2	0,1	0,1	0,4	0,4
16:0	44,9	57,8	55,4	78,8	29,1
17:0	0,3	0,4	0,2	0,6	0,2
18:0	1,5	2,3	1,3	2,7	2,2
18:1	5,1	10,0	6,3	10,5	17,5
18:2	18,0	6,0	6,1	2,6	31,0
18:3	27,9	21,2	29,3	1,8	18,6
20:0	-	-	-	0,9	-
13:0 y 17:1 (vest.)					
Índice de yodo ácidos totales (calc.)	113,5	77,8	96,8	19,4	122,7

Tabla I.42: Lípidos (hexano) y sus composiciones acidicas de hoja fresca, hoja zapecada, hoja con palo secada + canchada y de hoja con palo estacionada de *Ilex dumosa*, *Ilex brevicuspis* e *Ilex paraguariensis* Saint Hil. (CLON 44/75, Cosecha 1988) (Bertoni et al., 1992 b).

		Hoja fresca			Hoja zapecada			Hoja con palo Secada + canchada			Hoja con palo estacionada			Palo zapecado (b,t.c.)		
		Lp.	Ld.	Lh.	Lp.	Ld.	Lh.	Lp.	Ld.	Lh.	Lp.	Ld.	Lh.	Lp.	Ld.	Lb
Extracto en hexano	% b.s.	5,44	5,62	4,14	5,83	5,41	4,54	5,09	5,35	4,00	4,27	3,27	1,90	1,34	2,06	1,40
insaponificables	% lípidos	61,81	55,17	81,23	92,35	80,49	78,47	61,79	44,12	63,43	55,19	43,77	45,22	31,99	49,70	38,44
Cuerpos acídicos totales .	% lípidos	33,33	39,10	17,39	3,40	5,64	2,89	15,17	27,61	21,99	26,56	24,90	36,69	52,17	30,81	40,56
<i>Componentes acídicos, (CCL)</i>																
<i>Ácidos grasos % Ácidos totales</i>																
12:0		0,1	0,2	0,3	0,7	0,6	0,2	vest.	0,1	vest	vest	vest.	0,2	0,1	0,1	0,5
14:0		2,0	3,3	2,8	1,5	4,9	1,8	1,3	1,6	1,6	1,7	2,0	3,0	0,9	2,8	2,8
15.12 + 1,5:1		0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,3	0,2	0,4	vest.	0,7	0,4	1,3	1,1
16:0		44,2	38,0	27,2	57,8	34,7	35,7	55,4	42,7	32,8	78,8	66,4	60,6	29,1	44,4	33,4
17:0		0,3	0,4	0,3	0,4	-	0,2	0,2	0,4	0,1	0,6	0,5	0,5	0,2	0,4	0,6
18:0		1,5	1,9	3,3	2,3	1,4	2,8	1,3	1,9	3,4	2,7	2,4	5,2	2,2	2,4	4,4
18:1		5,1	8,6	5,8	10,0	10,9	8,1	6,3	13,1	7,6	10,5	15,7	18,0	17,5	11,2	10,5
19:2		18,0	10,9	11,5	6,0	0,9	9,7	6,1	9,9	8,7	2,6	5,1	5,9	31,0	20,0	22,0
18:2		27,9	35,7	48,5	21,2	33,4	42,4	29,3	30,0	45,6	1,8	1,9	2,0	18,6	17,3	24,7
20:0		-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,9	-	3,1	-	-	-
20:1		-	0,1	0,1	-	-	-	-	-	vest	-	2,0	-	-	-	-
17:1		-	vest,	vest.	-	vest.	vest,	-	vest,	vest,	-	vest,	vest,	-	0,1	vest.
Indices de yodo (calc.)		113,5	125,1	158,6	77,8	119,0	139,0	96,8	111,9	147,3	19,4	39,5	33,0	122,7	93,6	116,8

Tabla I.43: Características analíticas de las harinas de extracción (hexano) -Lípidos residuales (Folch) y sus composiciones acidicas de hoja fresca, hoja zapecada, hoja con palo secada + canchada y de hoja con palo estacionada de *Ilex dumosa*, *Ilex brevicauspis* e *Ilex paraguariensis* Saint Hil. (CLON 44/75, Cosecha 1988) (Bertoni et al., 1993).

	Hoja fresca			Hoja zapecada			Hoja con palo sec. + can.			Hoja con palo estacionada			Palo zapecado (b.t.c.)		
	Lp.	Ld.	Lh.	Lp.	Ld.	Lh.	Lp.	Ld.	Lh.	Lp.	Ld.	Lh.	Lp.	Ld.	Lh.
Humedad residual (100°, vacío) %	3,59	415	2,49	452	405	3,42	649	6,37	5,44	5,75	3,40	5,72	7,81	4,98	6,26
Ceniza, % bs.	6,90	5,17	4,86	6,93	6,26	6,09	5,81	5,65	6,40	6,23	5,63	6,24	6,39	4,82	5,28
Fibra cruda % bs.	16,25	20,67	13,25	19,57	22,06	13,74	25,21	30,06	18,19	20,88	29,70	19,10	36,04	38,88	34,95
Nitrógeno total %bs.	2,73	1,51	1,90	2,59	1,37	1,96	2,03	1,21	1,71	2,13	1,15	1,66	1,30	0,81	—
Lípidos residuales															
(Folch) % bs.	4,63	—	—	5,71	5,72	6,23	4,45	4,85	4,96	6,26	4,80	6,28	3,18	2,61	4,67
Insaponificables % lípidos	—	—	—	19,88	22,60	16,07	15,37	21,42	18,48	24,01	37,50	17,29	33,18	28,90	52,70
Ácidos grasos totales % lípidos	---	—	—	50,12	48,48	53,57	29,62	42,40	46,96	35,03	35,36	43,15	33,52	42,07	29,03
Composición acidica, (CCL) (ácidos grasos % ácidos totales)															
12:0	—	—	—	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	vest.	0,3	0,3	0,1	0,3	vest.	0,7
14:0 14:1	—	—	—	1,3	2,5	1,6	1,7	1,9	0,8	4,1	6,0	2,0	0,7	1,9	3,5
15:9 + 15:1	—	—	—	0,4	0,4	0,4	8,8	0,2	0,2	2,1	1,3	0,7	3,2	1,9	4,8
16:0	—	—	—	45,0	42,3	42,6	48,1	40,4	34,1	64,0	55,4	49,7	44,7	65,1	45,6
16:1	—	—	—	1,4	3,0	3,8	2,0	1,8	1,7	3,2	3,6	5,1	4,1	1,1	0,4
17:0 + 17:1	—	—	—	0,2	—	0,2	0,3	0,3	0,2	0,8	2,9	0,3	0,4	0,6	2,4
18:0	—	—	—	1,3	1,1	4,4	1,2	2,1	3,0	2,2	1,6	3,2	1,7	1,5	6,2
18:1	—	—	—	8,1	7,1	7,5	8,2	10,6	21,6	7,1	7,0	11,4	8,3	9,6	7,6
18:2	—	—	—	5,9	5,5	5,7	5,8	9,4	7,0	2,3	1,4	6,7	5,6	8,2	1,7
18:3	—	—	—	36,2	27,6	33,4	31,5	31,2	33,2	10,3	14,3	20,5	25,8	7,6	16,0
20:0	—	—	—	—	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
21:0	—	—	—	—	—	0,3	—	0,2	—	—	5,5	—	—	—	1,9
21:1	—	—	—	—	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Índice de yodo (calc.)	—	—	—	118,5	122,4	112,7	106,5	119,2	119,2	44,4	51,9	03,9	92,6	48,2	63,7

Schinella *et al.* (2005) informan que extractos de hojas de yerba mate atenúan la disfunción del miocardio provocada por la isquemia y perfusión, mejorando la recuperación postisquemia, en corazones aislados de ratas. Los compuestos de los extractos causan una notable atenuación del atontamiento (stunning) del endotelio y miocardio y de la oxidación de los lípidos. Estos efectos benéficos se producen a través de vías metabólicas que comprenden la participación del óxido nítrico.

Görge *et al.* (2005) informó que las infusiones de *Ilex paraguariensis* son capaces de interferir en el sistema circulatorio, actuando como un agente diurético y antihipertensivo. Muchos procesos de daño vascular son el resultado de la liberación de los nucleótidos de adenina, que ejercen una variedad de efectos. Los **Nucleosido 5' tri- y difosfatos** pueden ser hidrolizados por miembros de la familia de los **ecto-nucleosidos trifosfatos difosforilhidrolasa (E-NTPDasa)**. La acción sincrónica de un **NTPDasa** y a **5'-nucleotidasa** promueve el catabolismo de los **ATP** a **adenosina**, la cual es capaz de controlar la relación nucleótidos extracelulares / nucleósidos. La ingestión crónica de extractos acuosos de *Ilex paraguariensis* por ratas, durante 15 días, disminuyó significativamente la hidrólisis de **ATP** (55%), **ADP** (50%) y **AMP** (40%) en el suero sanguíneo. Según los autores, estos resultados sugieren cambios en los niveles de purinas inducidos por la ingestión de *Ilex paraguariensis*. Considerando el potencial efecto del *Ilex paraguariensis* en el sistema circulatorio, estos resultados pueden ser relevantes dado que **NTPDasas** son una nueva gama de drogas para el tratamiento de las enfermedades cardiovasculares.

Bixby *et al.* (2005) basados en la creciente importancia de la patología del estrés de nitrosación y la eficiencia mostrada por los **flavonoides** para anular los efectos del peroxinitrito, realizaron un estudio comparativo de bebidas con alto contenido de **polifenoles** y probadas actividades antioxidantes. Se estudiaron extractos acuosos de té (*Camelia sinensis*), mate (*Ilex paraguariensis*) y vinos blancos y rojos de los principales varietales. Directamente compararon los extractos y los vinos como inhibidores de la nitración de proteínas utilizando 3-nitrotirosina como un biomarcador. Se estudiaron los extractos para observar su capacidad como protectores de la citotoxicidad inducida por peroxinitritos. Tanto el té verde como el mate poseen un elevado contenido en

polifenoles, en el caso de la *Ilex paraguariensis* su alta concentración de **polifenoles** y su alta capacidad neutralizadora de los radicales libres en los ensayos realizados con el método del **2,2'-difetil-1-picrilhidrazil (DPPH)** pueden deberse a su procedimiento de extracción sui generis. Cuando albumina sérica bovina (BSA) fue incubada en presencia de **SIN-1, (1,3-morfolino-sidnonimina-HCl)** se observa una nitración de la proteína dependiente del tiempo y de la dosis. La co-incubación de BSA con extractos de *Ilex paraguariensis*, de té verde y de vinos rojos da una inhibición del efecto que es dependiente de la dosis. Los extractos de *Ilex paraguariensis* muestran la más elevada capacidad inhibitoria, seguida por el vino rojo y el té verde. Diluciones tan bajas como de 1/5000 producen una inhibición del 80% de la nitración de la albúmina. Cuando estudiaron la toxicidad inducida por los peroxinitrilos en murina RAW 264.7 macrófago y en células mamarias 31EG4, se halló un efecto protector dependiente de la dosis de la *Ilex paraguariensis* >vinos rojos> té verde. Los resultados de la experiencia demuestran que el extracto de *Ilex paraguariensis* presentaba la más alta inhibición de la nitración de las proteínas y la más alta promoción de supervivencia de las células, mientras que el té verde y los vinos rojos a la misma concentración presentaban un efecto significativamente menor. Sugieren que se requieren más estudios para el aislamiento de los principios activos responsables de estos efectos, a partir de los extractos de la *Ilex paraguariensis*.

La glicación es la formación no enzimática de un compuesto de adición entre los dicarbonilos de un azúcar y las proteínas. Es la principal base molecular de las complicaciones diabéticas debido a la hiperglucemia. Dado el acoplamiento existente entre la glicación y la oxidación, Lunceford y Gugliucci (2005) presumen que los extractos de hierbas con una alta concentración de antioxidantes fenólicos pueden poseer también actividad significativa *in vitro* de antiglicación. El objeto del estudio de Lunceford y Gugliucci (2005) se basaba en la hipótesis que los extractos ricos en **polifenoles** del *Ilex paraguariensis* (IP) serían capaces de inhibir la formación de los productos finales de la glicación (AGE's) y planteaban comparar el poder antiglicación de estos extractos con los de té verde y con el estándar del agente de la antiglicación, la aminoguanidina. Cuando estudiaron los efectos de la *Ilex paraguariensis* sobre la fluorescencia generada por los AGE's sobre la BSA, por glicación y metilglicoxal, se notó un efecto dependiente de la dosis que alcanza un 40% a un nivel de 20 µl/ml. El té verde

no mostró ningún efecto significativo. Las preparaciones de *Ilex paraguariensis* tiene un efecto 2 a 2,5 veces mayores comparado con las preparaciones de té verde.

I.2 El cultivo de la Yerba Mate

I.2.1 Prácticas agrícolas del cultivo de la yerba mate.

Las prácticas agrícolas de la yerba mate fueron exhaustivamente estudiadas por el INTA, que posee una extensa bibliografía sobre las mismas. Brevemente se darán algunas de las pautas propuestas por Burtnik (2003) en el Manual del Pequeño Yerbatero Correntino, publicado por la Agencia de Extensión Rural Santo Tomé – Provincia de Corrientes.

Obtención y preparación de las semillas

Un año y medio antes de la fecha elegida para la plantación de un yerbal, ya debe comenzar la recolección de las semillas. Los frutos de la yerba mate se cosechan desde la segunda quincena de enero hasta abril, cuando el fruto adquiere un color tinto-morado-negro. Se aconseja seleccionar las mejores plantas del yerbal, mediante controles individuales realizados por más de seis años.

Selección y conservación de las semillas

Se sumergen las semillas en agua y, por diferencia de peso, se pueden eliminar las que flotan (vanas), recolectando únicamente las que precipitan, permitiendo también eliminar material no deseado, como palitos, hollejo y otros. Para la conservación de las semillas, se pueden utilizar fungicidas para prevenir ataques de hongos.

Preparación y siembra del almácigo

El almácigo debe estar en un lugar alto de tierra colorada, con una fuente de agua para riego cercana y permanente. Estos tendrán un ancho entre 0,80 m y 1,20 metros y tendrán una altura de unos 15 centímetros sobre el nivel original del suelo.

La siembra se efectúa entre los meses de marzo a mayo, distribuyendo las semillas en la superficie de los almácigos en cantidad de 250 a 500 gramos de semilla por metro cuadrado y luego tapando con una delgada capa de tierra. Se riega abundantemente para que las semillas entren en contacto con el suelo, y se cubre el almácigo con un túnel de polietileno, manteniendo luego el suelo siempre con suficiente humedad.

Control de enfermedades

Es necesario inspeccionar diariamente el almácigo a fin de constatar su estado sanitario y de humedad del suelo: la germinación comienza a los 100 días, pero se puede prolongar hasta un año después de la siembra. Las plantitas son más susceptibles a contraer enfermedades, el mal de los almácigos o “damping off”, causado por un complejo de hongos del suelo (*Fusarium sp*, *Rhizoctonia sp*, *Pythium sp*, *Rhizopus sp*, *Phytophthora sp*). Para evitarla, es necesario pulverizar preventivamente el almácigo con diferentes fungicidas, cada 10 a 15 días.

Vivero

La finalidad principal del vivero es mantener la calidad de los plantines, ofreciéndoles un hábitat sin factores estresantes que pudieran afectar su normal desarrollo y crecimiento. Las etapas en el vivero son:

1.2.1.1 Etapa de invernadero

El invernadero es un lugar donde el ambiente debe permanecer controlado (luz, temperatura y humedad), brindándole al plantín las condiciones óptimas para su desarrollo.

1.2.1.2 Etapa de rustificación (media sombra)

En esta etapa lo que se busca es la adaptación gradual del plantín a las condiciones naturales, pues cuentan con un ambiente menos controlado.

1.2.1.3 Etapa de rustificación al aire libre

Esta etapa se diferencia de las anteriores por no poseer riego programado, sino que se realiza el riego según la necesidad de la plántula,

Plantación

Los suelos aptos para este cultivo son los rojos profundos, con buen drenaje y fértiles. Su mayor fertilidad se encuentra en las capas superficiales, por lo tanto es menester protegerlas, evitándo la erosión por lluvias y pérdida de fertilidad por insolación. Cuando solo se puede hacer uso de maquinaria convencional el distanciamiento más

usado es de 3 x 1,50 m, lo que da un total de 2220 pl/ha o el sistematizado moderno que permite alrededor de 2,50 x 1 m, lo que da 4000 pl/ha.

Con plantines en macetas el período de implantación se extiende del 15 de abril al 15 de septiembre. Con plantines a raíz desnuda el período se reduce a junio y julio.

Plagas, enfermedades y malezas

Las plagas y sus enemigos naturales conviven en equilibrio en condiciones naturales. Cuando se produjo la expansión del cultivo de yerba, también se incrementaron las poblaciones de plagas. Las plagas más importantes de los yerbales son el “rulo”, el “taladro”, el “marandová” y los ácaros.

I.2.1.4 “Rulo” o Psílido de la yerba mate: Gyropsylla spegazziniana (Lizer)

Es la principal plaga de la zona productora argentina. Se trata de un insecto, cuyos huevos miden aproximadamente 0,42 milímetros de largo y 0,15 milímetros de ancho. La hembra adulta realiza la postura de los huevos sobre brotes, inyectando la secreción de una glándula venenosa en el nervio central de las hojitas, que forman en su conjunto el “rulo” característico. La *G. spegazziniana* es específica de la yerba mate. Existe una estrecha relación entre la brotación de la planta y la infestación del psílido, que es considerada la plaga de la brotación. Para evitar daños económicos, conviene realizar aplicaciones de plaguicidas en primavera, verano u otoño. Los principios activos utilizados son Dimetoato, Metildemetón y Endosulfán, diluidos en agua a razón de 100-150 mL cada 100 L.

I.2.1.5 Taladro grande o “Tigre de la yerba mate” Hedyphates betulinus (klug)

Ya desde el primer estadio, las larvas se introducen en el tronco y comienzan a comer leño verde y fresco, ocasionando daños al cultivo durante aproximadamente 9 meses. Al pié del árbol se puede observar aserrín, y por ello se puede detectar la presencia de la plaga en el interior de las ramas. Éstas se debilitan y se pueden romper por alguna acción mecánica, a veces hasta por el viento.

Las principales medidas de control pasan por la conservación de la salud de las plantas desde el inicio de la plantación, o sea evitar las heridas al tronco y ramas y la degradación del suelo.

I.2.1.6 Marandová de la yerba mate o oruga rabuda, Perigonia lusca (F.)

La hembra coloca los huevos en forma aislada sobre los brotes terminales. De estos nacen las larvas, que se alimentan únicamente de hojas de yerba, con gran rapidez y avidez, citándose que dos o tres de ellas pueden comerse todas las hojas de una planta. Cuando el ataque es intenso pueden observarse los tallos desnudos.

I.2.1.7 Ácaros

Los principales son: ácaro del bronceado de la yerba mate, *Dichopelnus notus* (Keifer), ácaro rojo, *Oligonychus spp* y ácaro blanco, *Polyphagotarsonemus latus* (Banks).

El manejo integrado de plagas (MIP)

El MIP es una buena alternativa para mantener en un nivel bajo, los daños que producen las plagas. Algunas prácticas que se podrían implementar en cualquier chacra son las siguientes:

1. Cosechar semillas de plantas con buenas condiciones sanitarias.
2. Cuidar de que el vivero brinde buenas condiciones sanitarias:
3. Prevenir con el uso de abonos orgánicos, la protección de la vida de los microorganismos del suelo, el uso de cubiertas verdes, etc.
4. Evitar el monocultivo de la yerba, mas bien favorecer la implantación de especies que no compitan con ella,
5. Reducir el uso de agrotóxicos hasta el mínimo posible.
6. Usar métodos alternativos de control:
 - Químicos: feromonas, esterilizantes y atrayentes.
 - Físicos: esterilización de machos de plagas por radiaciones.
 - Biológicos: favorecer los enemigos naturales de las plagas, uso de *Baculovirus perigonia* y *Bacillus thuringiensis*.

- Mecánicos: uso de trampas y juntado manual de adultos de taladro.
7. Manejar el cultivo de acuerdo a las últimas recomendaciones técnicas
 8. Prescindir del uso del fuego: destruye la materia orgánica del suelo y provoca lesiones graves en el esqueleto de la planta.
 9. Evitar la erosión y la compactación del suelo mediante coberturas del suelo, naturales implantadas.
 10. Monitorear periódicamente el cultivo, para apreciar los cambios poblacionales de las plagas y poder prevenir o curarlas adecuadamente

Malezas y su conducción

En un yerbal se busca disminuir la cantidad de malezas que compiten fuertemente con el cultivo, y aumentar la presencia de especies espontáneas que compiten poco y ayudan a conservar buenas propiedades del suelo. Se trata de cambiar el concepto de control, por el de manejo de malezas.

Enfermedades

Caída de hojas: causada por el hongo *Cylindrocladium spathulatum*. Los síntomas son de lesiones redondeadas en las hojas adultas.

Tizón: aunque se ha descubierto que el hongo productor de la enfermedad es *Colletotrichum spp.*, cuyo género provoca antracnosis en otras plantas, aún se desconocen cuáles son las condiciones que favorecen o que dificultan la ocurrencia de esta enfermedad.

I.2.2 Cosecha

La tecnología de cosecha tiene gran importancia económica para la producción yerbatera. Las técnicas que permiten una mayor duración del yerbal, manteniendo la productividad, se basan en la extracción de una parte del follaje (de manera que las hojas remanentes permitan a las plantas continuar con su actividad fisiológica). La cosecha se divide en tradicional y sistematizada moderna. La primera consiste en un conjunto de técnicas de poda manual individualizada, efectuada en diferentes épocas y formas donde el cosechero o tarefero es una pieza fundamental. La otra consiste en establecer pautas fijas, en cuanto al nivel de corte y su posterior elevación, tareas que

pueden ser realizadas en forma: manual o mecanizada. En la cosecha cada dos años se obtiene un rendimiento superior en un 30% con relación a la cosecha anual. La que se realiza cada año y medio, consta de una cosecha otoño-invierno y la siguiente primavera verano (Misiones Relevamiento Yerbatero, 2002).

A modo de conclusión, se puede afirmar que se pueden implementar varios tipos de cosecha, siendo el más sencillo el “tradicional mejorado”, pues incorpora dos importantes conceptos:

- 1) A las plantas no se le extraen todas sus hojas, con lo cual no se resiente su actividad normal
- 2) Se cortan ramas gruesas (banderas), las cuales darán brotaciones vigorosas en el futuro.

Con este tipo de cosecha, si se acompaña de un manejo sustentable del suelo, se pueden lograr producciones de 8 toneladas por hectáreas, sin el agregado de fertilizantes.

1.2.3 Sistemas actuales del cultivo y su implicancia.

Como se verá más adelante, el cultivo actual de la yerba mate se realiza por diferentes tecnologías, que se pueden resumir en dos tipos: la tradicional de baja densidad donde se plantan 2.000 plantas por hectáreas, que corresponde a los cultivos más antiguos, de los primeros colonos misioneros y que disponen de una superficie cultivada de yerba mate de 3 a 20 Has. Y la sistematizada moderna, que puede realizar el productor que dispone de tecnología, en la que se plantan 4.000 plantas por hectárea, que corresponde a los cultivos de las empresas yerbateras más grandes, generalmente integradas con secaderos y molinos.

Esta realidad provoca problemas a la hora de fijar (por negociación dentro de Instituto Nacional de la Yerba Mate – INYM) los precios del producto en la etapa de la hoja verde y lógicamente la de la yerba canchada. Los que disponen de mayor densidad de cultivo tienen menores costos e inversamente los que poseen chacras con cultivos de baja densidad tienen costos mayores. Esto trae una discusión que nunca terminó de cerrarse y la consecuencia es que los precios terminan siendo laudados por la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentación, que se ha convertido en el organismo que fija el precio de la yerba mate en las diferentes etapas.

I.3 Proceso de industrialización de la Yerba Mate

I.3.1 Desarrollo de la tecnología de elaboración de la Yerba Mate

El secado de la yerba mate no es solo una operación de conservación del producto sino que de él depende de gran manera las características organolépticas del producto final. En esencia la sucesión de operaciones que se realizan para lograr la yerba mate elaborada son las mismas que los indios guaraníes realizaban con las diferencias de algunos equipos que se utilizan. Solo el estacionamiento acelerado es un cambio sustancial del proceso. En la figura I.17 se muestra un diagrama físico de un secadero de yerba mate. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentación (2006).

El zapecado

Si bien la forma de elaborar la yerba mate es esencialmente la misma que utilizaban los guaraníes para preparar su yerba, existió una evolución de la tecnología de realización de las diferentes etapas, fundamentalmente del equipamiento utilizado.

La yerba llega al establecimiento en bolsones de arpillera denominados raídos, que en tiempos anteriores llegaba en carretas. Una interesante descripción de la tecnología utilizada para la elaboración de la yerba mate en el siglo pasado la da Gallardo (1898) y menciona que la operación que sigue a la poda en el proceso de elaboración es el zapecado, esta operación consiste en pasar por una llama viva las ramitas a ser tostadas y tiene por objeto conseguir por medio del calor una rápida evaporación de una parte del agua que contiene la hoja con la finalidad de *“evitar su descomposición inmediata”*. Menciona que: *“se han de reconcentrar los principios apreciables de la hoja... porque depende en gran parte la bondad futura del producto”* y que las hojas que *“no han recibido la benéfica influencia del calor se vuelven negras”*.

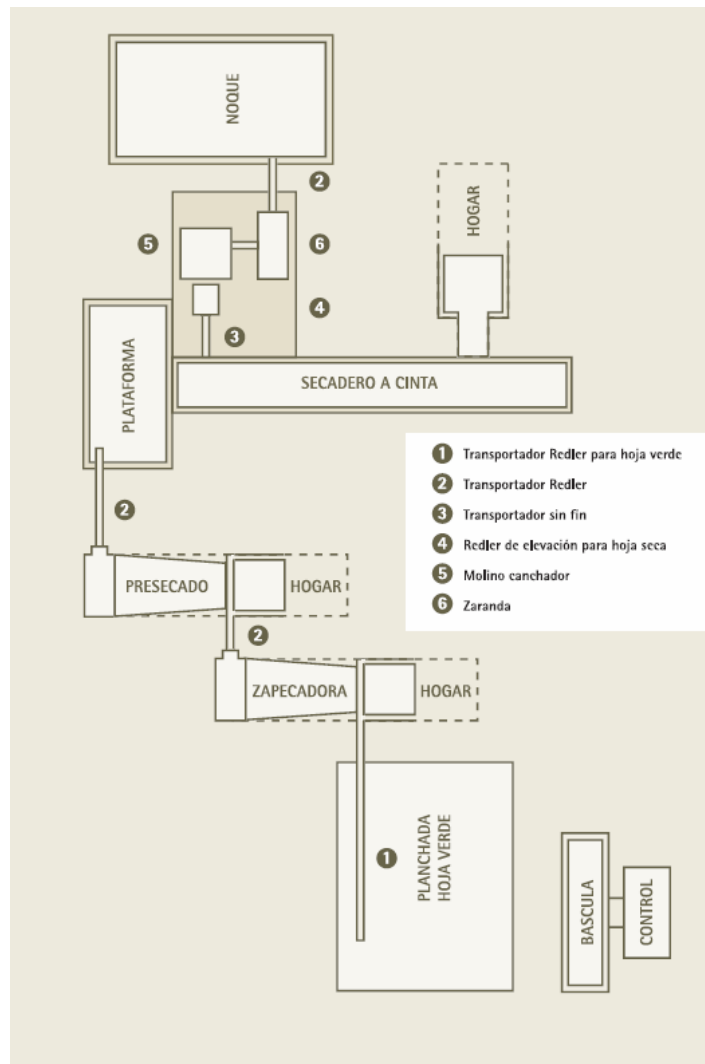


Figura I.17: Diagrama físico de un secadero de yerba mate (Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentación, 2006)

El proceso de zapeado se realizaba en el campamento de cosecha (recordar que se obtenía de yerba natural, no implantada). Los peones hacían manojos de yerba, encendían una hoguera de leña seca de madera que no producían humo ni mal olor. Sobre la llama de la hoguera “se pasan rápidamente los manojos de hojas, procurando que todas beneficien por igual del calor, sin quemarlas ni dejarlas sin zapear” el fin de la operación se reconocía por el color especial que tomaban las hojas y porque dejaban de “chillar” al pasarse por la llama.

El zapeador es hoy, esencialmente, un horno rotativo, antiguamente tronco cónico y actualmente cilíndrico de 1,8 a 2,4 m de diámetro y de 6 a 9 m de largo, que tiene en su interior aletas para facilitar el transporte de material vegetal. En el zapeado las llamas y

humos se desplazan en el mismo sentido que las ramas y hojas; estas crepitan y pierden en unos 90 segundos del 55 al 75 % del agua que contienen, quedando con una humedad del 30 al 40 % (Känzig, 1997).

El zapecado es un proceso térmico por el cual se inactivan y se detienen los procesos enzimáticos y se rompen las vesículas de agua de las hojas, creándose una discontinuidad superficial que permite la difusión del oxígeno hacia las estructuras internas de la hoja. La ruptura de las vesículas de agua indica que la temperatura en la superficie de la hoja puede ser de 120 °C. Los humos calientes tienen temperaturas entre 400 y 460 °C. Las principales variables de la operación son el tiempo de residencia, la temperatura de los humos y el tamaño de la llama. En las voces de los prácticos:” si se pasa el zapecado se queman las hojas y si es poco la hoja queda cruda” (Känzig, 1997).

Los dichos de Käzig (1997) explican lo que decía Gallardo en 1889, la razón por la que las hojas quedan negras es la actividad de las polifenoloxidasas y de las peroxidasas, un fuerte tratamiento térmico provoca la inactivación de estas enzimas y lógicamente permite mantener el verde de las hojas. Por otra parte, la temperatura elevada seguramente tiene efectos, no estudiados, sobre los compuestos químicos responsables del color y dan como resultado ese color característico de la yerba mate zapecada.

El Secado de la Yerba Mate

La cinética del secado de la yerba mate fue estudiada por Käzig y Núñez (Känzig, 1997). La yerba mate es un material heterogéneo conformado principalmente por hojas con un espesor aproximado de 0,025 y 0,04 cm. y por palos de grosor entre 0,3 y 1 cm. y longitud variable entre 10 y 30 cm. Lógicamente, como lo mostró Núñez (Känzig, 1997) en un ensayo de secado en capa delgada, mientras las hojas necesitan 20 minutos para reducir a un 10 % su contenido de humedad, los palos requieren un tiempo de 3,5 hs para igualar el porcentaje de reducción. La velocidad del aire también tiene influencia en la cinética de secado, lo que significa que los coeficientes superficiales de transferencia de masa son los que controlan la cinética del secado.

Los secaderos de yerba mate pueden clasificarse tomando como criterio de clasificación el tiempo de secado, de la siguiente manera:

Secado en tiempos largos (procesos de 6 a 12 horas de duración):

Barbacuá

El barbacuá consiste en una parrilla circular, de un diámetro de unos siete metros, hecha con varillas de madera y tacuaras, en forma de una gran cúpula sostenida por columnas (tambos) de 1,2 a 1,8 metros de altura, y rodeada de una barandilla (cambarái) para evitar el deslizamiento de la carga de hojas. A unos 12 metros se encuentra una hornalla comunicada con el centro de la barbacuá mediante un conducto cuyo diámetro es un metro en la fosa de la hornalla y 0,60 metros debajo de la cúpula del barbacuá. El conducto tiene en su salida una chimenea con una campana protectora para evitar la salida de chispas a la zona de la yerba seca. Toda esta instalación está encerrada en un recinto con paredes de madera o ladrillo, para aprovechar mejor el calor, cubierta con un techo con un sombrerete que le sirve para la salida de los humos.

La yerba zapecada se extiende sobre la parrilla en capas de 30 a 40 cm. de espesor donde se expone a una corriente de humos y aire a una temperatura entre 80 y 100 °C. Cuando la capa de abajo comienza a secarse, adquiriendo una consistencia quebradiza, el maestro secador (el “urú” en la jerga yerbatera) la remueva y la recuesta sobre la barandilla lateral (cambarái). Esta operación se repite hasta colmar la capacidad del barbacuá que es de unos 2.000 Kilogramos de yerba seca. Una vez secada la yerba se apaga la hornalla, dejando que la yerba se seque lentamente. La duración total de la operación está dentro del rango de 12 a 24 horas (Känzig, 1997).

En las instalaciones más antiguas, cuando el proceso de la yerba se realizaba en campamentos, estas se encontraban al aire libre y se construían al efecto en cada campamento, la descripción de Gallardo (1898) del proceso es realmente fascinante:

“La influencia del calor se deja sentir poco a poco sobre la hoja, de una manera lenta y uniforme y se la ve al cabo de algún tiempo comenzar a secarse, pero sin perder el color verde obscuro.

El urú tiene que estar atento; con una calma que encanta e infunde confianza, se le ve ir de un lado para otro, dando vuelta al gran montón de hojas a fin de que la torrefacción se efectúe por parejo; vigilando la intensidad del calor y al mismo tiempo que no se apague el fuego; fijándose en el estado del tiempo al mismo tiempo que en el de la hoja; dando con una voz la orden de correr el toldo que protegerá la yerba de la lluvia o del rocío; escudriñando la aparición de ciertos síntomas que anuncian la terminación del tostado; y cuando la hoja a adquirido el grado de torrefacción que se

*desea, anuncia el **urú** el hecho, y se ha terminado su trabajo, comenzando la descarga del barbacuá.*

*Quince horas ha necesitado la yerba para tostarse y durante esas quince horas no ha podido desatender su trabajo el **urú**. A su competencia se debe el éxito del trabajo y el descuido más insignificante puede dar lugar a la pérdida de la carga.”*

Catre

Es una modificación del barbacuá que permitió incrementar la producción. Consiste en reemplazar la parrilla en forma de cúpula del barbacuá por una parrilla plana de listones de madera. Así se logró llevar la capacidad de los secaderos hasta unos 20.000 kg. de yerba seca por día. Mecanizándose la carga y descarga mediante cintas transportadoras. Y mejorando la distribución de gases calientes mediante un conjunto de chimeneas distribuidas más o menos uniformemente debajo del catre.

Secado en tiempos medios (procesos de 3 a 6 horas de duración):

Secaderos de Cinta

Känzig (1997) hace una buena descripción de estos secaderos, que es el eje de la siguiente descripción:

Los secaderos de cintas son construcciones de mampostería de ladrillo, generalmente de dos estructuras de unos 4 metros de alto, 3,5 a 5 metros de ancho y unos 25 a 30 metros de largo con una cinta en cada una. Otra estructura posible es de 7 metros de altura, el mismo ancho y el mismo largo que la anterior, pero con dos cintas superpuestas en su interior.

El material vegetal se deposita sobre las cintas transportadoras de alambre tejido, en lecho de 30 a 80 centímetros de espesor, que se mueven lentamente a través del secadero, en tiempos que oscilan entre 3 a 6 horas. En la parte inferior del edificio en el piso se encuentran distribuidas entradas de aire caliente a 150 °C, este aire se mezcla con aire frío y se regula la temperatura de los gases de secado en un rango de temperaturas que se encuentra entre 80 y 130 °C. La circulación del aire a través del lecho de hojas de yerba se realiza por convección natural, donde el aire caliente es impulsado hacia arriba por efecto de un conjunto de chimeneas en el techo del edificio del secadero o mediante convección forzada en el cual el aire es impulsado mediante ventiladores centrífugos colocados en los mismos conductos de las chimeneas.

Lo normal de este tipo de secadero es que tengan dos cintas, una en la parte superior y una en la parte inferior. La yerba es transportada desde el zapecador hasta la cinta superior del secadero, de esta manera la yerba que entra recibe los gases más fríos, una vez recorrida la cinta superior la yerba es volcada mediante dispositivos adecuados a la cinta inferior. En la cinta inferior la yerba se pone en contacto con los gases más calientes, lo que en ocasiones resulta riesgoso de que ocurran incendios.

El tiempo de residencia es variable de un secadero a otro, pero generalmente se encuentra en el rango de un mínimo de 3 horas hasta un máximo de 6 horas. La yerba húmeda entra al secadero, después del proceso de zapecado donde perdió alrededor del 60 % del agua que contenía naturalmente, lo que significa un contenido aproximado entre el 10 y el 15 %. A la salida del secadero la humedad de la yerba es de aproximadamente el 3%.

La operación de secado debe, evidentemente, implicar una gran cantidad de cambios químicos, que no se encuentran estudiados en la actualidad, pero que deben comprender a los diversos componentes del complejo de sustancias químicas que constituyen las hojas de la yerba. El tiempo de secado, sumado a las relativamente elevadas temperaturas a que se encuentran las hojas durante el proceso favorece que se produzcan estos cambios. Algunos de ellos ya se señalaron en el párrafo I.1.5, cuando se analizaron los aspectos químicos de la composición de la hoja de yerba mate.

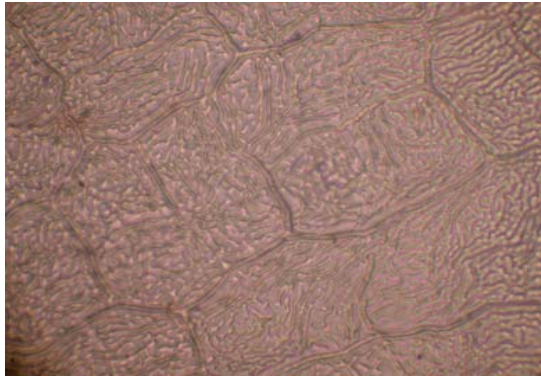
Varios investigadores siguieron la variación de la composición de la yerba mate durante el proceso: Knöss *et al.* (1998): **ácido dicafelilquínico, ácido monocafelilquínico, cafeína, carotenoides, clorofilas totales y extracto seco**; Esmelindro *et al.* (2002): **grasa, fibra bruta, proteínas, glucosa, sacarosa**; López *et al.* (2006): **metilxantinas, cafeilderivados y flavonoides**; Esmelindro *et al.* (2005): **cafeína y de la teobromina**; Bastos *et al.* (2006 a): **cafeína, ácidos fenólicos y flavonoides. (quecertina, miricetina y kempferol)**; Holovatty *et al.* (2006): **polifenoles**; Paredes *et al.* (2000 a, b): **glucosa, fructosa y sacarosa**; Paredes *et al.* (1999): **almidón**. Sin embargo ninguno se dedicó a establecer las reacciones que ocurren durante el proceso para poder justificar estos cambios de contenidos de estos componentes. Este es un campo muy amplio dentro del cual se debe trabajar en investigaciones científicas para dilucidar los mecanismos mediante los cuales se conforman los perfiles de “flavor” de la yerba mate elaborada.

No se han encontrado en la bibliografía trabajos que se refieran a estudios cito-anatómicos de las hojas en las diferentes etapas de procesamiento. La Dra Marta Yajía (Cátedra de Biología Vegetal de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales de la Universidad Nacional de Misiones) en comunicación personal ha suministrado microfotografías de la morfo-anatomía de hojas de *Ilex paraguariensis*, naturales, procesadas por el zapecado y luego de ser sometidas al proceso de secado que se ilustran en las láminas I.1 y I.2.

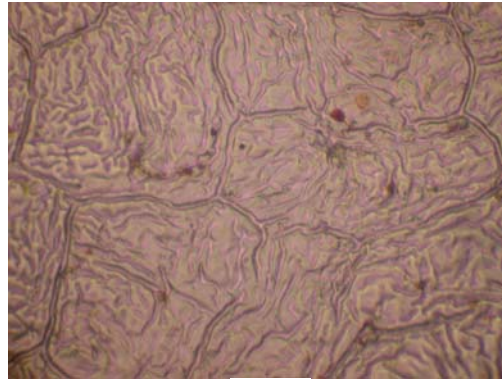
La Dra Yajía comenta que en vista superficial de la hoja, las células epidérmicas de ambas superficies exhiben contorno poligonal con ángulos redondeados y con abundantes estrías cuticulares, con dos tipos de estomas en la cara abaxial (hipoestomática), unos pequeños y abundantes y los otros menos abundantes, pero de mayor volumen (hidátodos) cuyas células estomáticas se sobreelevan entre las células epidérmicas propiamente dichas. Ambos de estructura ciclocítica. El mesófilo posee estructura dorsiventral en la que 2 o más estratos marcados de parénquima en empalizada se acompañan abaxialmente por 1-2 estratos de clorénquima esponjoso formado por células con abundantes meatos. En ambos parénquimas se observan numerosos cristales de oxalato de calcio. La nervadura central está formada por un haz vascular rodeado por un anillo esclerenquimático observándose fuera del mismo numerosos cristales de oxalato de calcio

Finalmente realiza algunas inferencias emergentes de los resultados obtenidos:

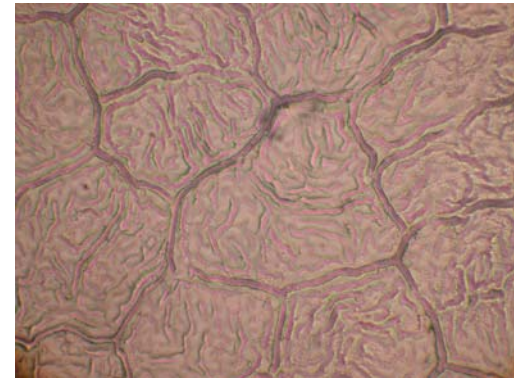
1. La utilización de técnicas analíticas tradicionales de la farmacobotánica clásica como las aquí empleadas presentan o reafirman las innegables ventajas en las actividades vinculadas tanto en la caracterización como en el control de calidad de estos materiales origen vegetal.
2. Se estima, por lo tanto, que el análisis realizado ha permitido comprobar que las estructuras morfo-anatómicas de hojas de *Ilex paraguariensis* conservan sus estructuras cito-histológicas tanto de la epidermis como del mesófilo, aún en aquellas sometidas al proceso de zapecado, como puede observarse en las láminas I.1 y I.2 donde se exhiben dichas estructuras comparativamente.



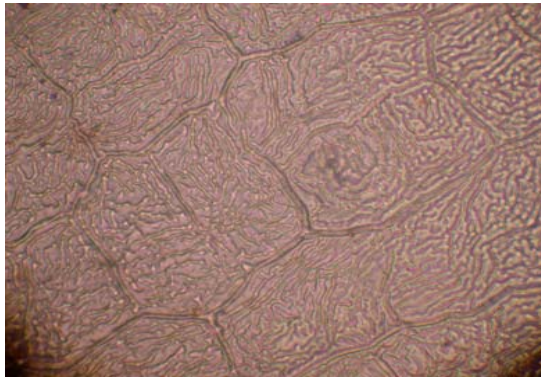
(a)



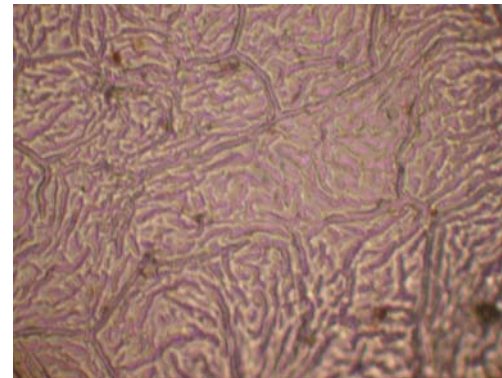
(c)



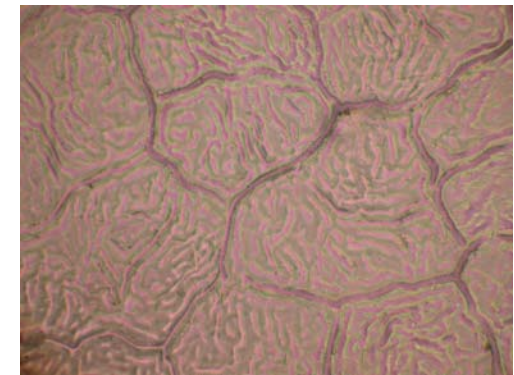
(e)



(b)



(d)



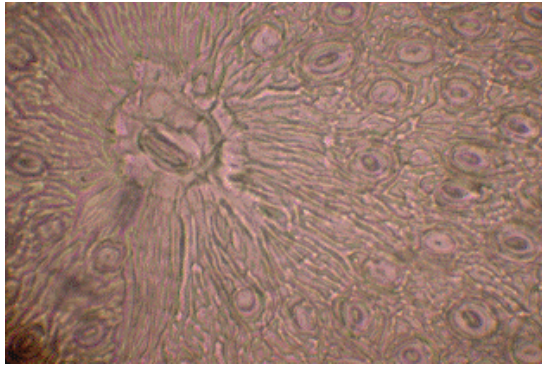
(f)

(a) y (b) Hoja verde. Epidermis adaxial.

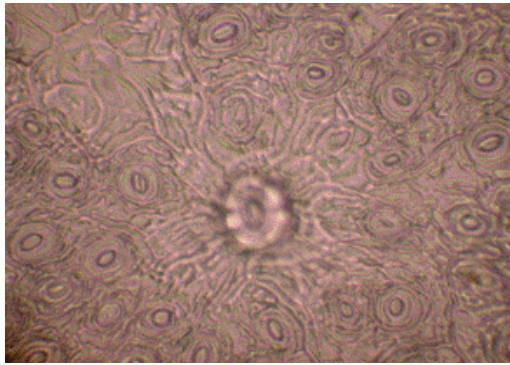
(c) y (d) Zapecada. Epidermis adaxial.

(e) y (f) Seca sin canchar. Epidermis adaxial.

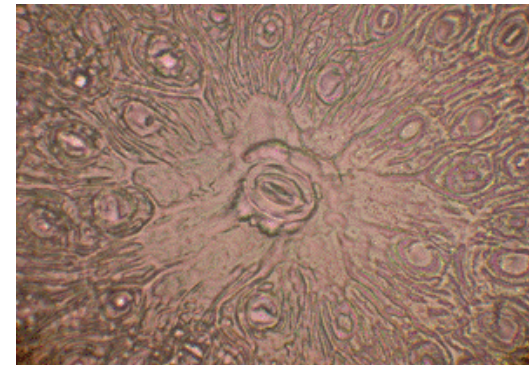
Lámina N° I.1: En todas las muestras de hojas de *Ilex paraguariensis* (St. Hil.) las células epidérmicas propiamente dichas, de forma poligonal y con estrías cuticulares, mantienen su estructura. En (c) y (d) Hojas zapecadas, se observan las células epidérmicas propiamente dichas más contraídas y la ornamentación cuticular más acentuada por la pérdida de agua.



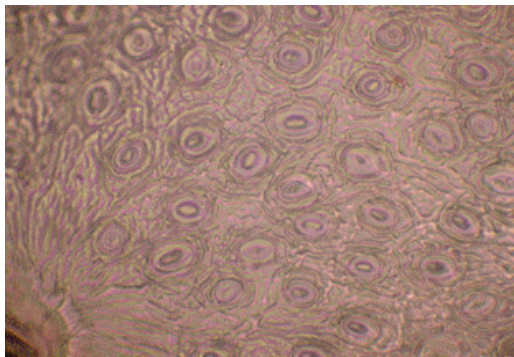
(a)



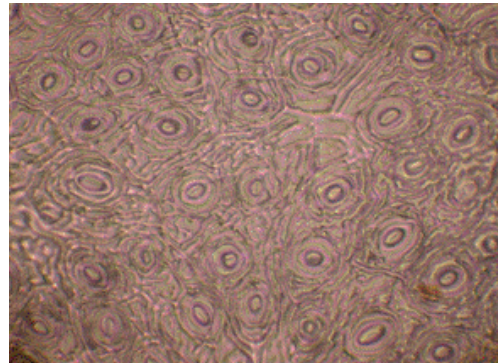
(c)



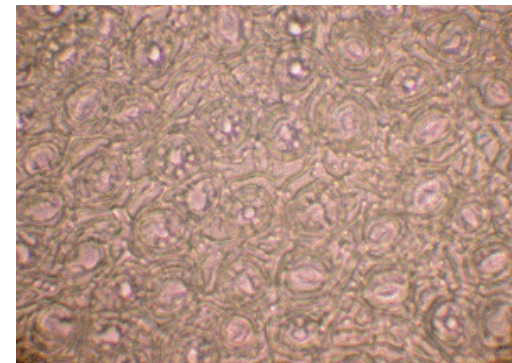
(e)



(b)



(d)



(f)

(a) y (b). Hoja verde. Epidermis abaxial.

(a) Hidátodo. (b). Estomas.

(c) y (d). Hoja zapecada. Epidermis Abaxial

(c) Hidátodo. (d). Estomas.

(e) y (f) Hoja sin canchar. Epidermis abaxial

(e) Hidátodo. (f). Estomas.

Lámina I.2: En todas las muestras de hojas de *Ilex paraguariensis* (St. Hil.), las estructuras epidérmicas propiamente dichas y sus especializaciones mantienen su estructura. En Fot.(c) y (d) hojas zapecadas, se observan las células epidérmicas propiamente dichas y estomas más contraídos al igual que la ornamentación cuticular más acentuada por la pérdida de agua.

3. Se infiere que la fuerte ornamentación cuticular estriada presente en las epidermis de hojas de *Ilex paraguariensis*, actúa como barrera estructural y de protección de todos los tejidos que conforman la lámina foliar.

Evidentemente el tratamiento que sufre la hoja de la yerba mate durante el zapeado y el secado no provoca más cambios en la misma que las contracciones debido a la pérdida de humedad, conservando la epidermis su integridad, los estudios de la Dra Yajia no conciben con lo dicho por Känzig (1997) de “se rompen las vesículas de agua de las hojas, creándose una discontinuidad superficial”, profundizar el estudio sobre el tema puede ser de interés para explicar fenómenos que ocurren en la yerba durante su procesamiento.

Secaderos de tiempos cortos o secanza rápida (procesos de 15 minutos a 1 hora de duración)

Secaderos de Tambor Rotatorio

Los secaderos de tambor rotatorios casi no son utilizados dentro de la tecnología de elaboración de yerba mate en la Argentina. Fue un desarrollo de la década del 40, en la que se buscó un sistema más eficiente de secado. En general tuvo críticas respecto de la calidad del producto, que podrían ser reales, debido fundamentalmente a que seguramente en el secado se producen reacciones de desarrollo del “flavor” de la yerba. El método consistía en utilizar un sistema de tres tambores rotativos, de diferentes diámetros, el primero de unos 1,50 metros de diámetro que desembocaba en un segundo tambor de unos 2,50 metros de diámetro y de este tambor a un tercero de más de 3 metros de diámetro, los tambores llevan en su interior un sistema de aletas interiores que permiten el traslado de la yerba a través del secadero. La longitud total del secadero era de unos 30 a 40 metros. Los gases de combustión generados en un horno separado circulaban en contracorriente, poniéndose en contacto el aire más caliente con la yerba de menor tenor de humedad. Estos secaderos poseían una gran eficiencia térmica y el producto se secaba en un tiempo menor que una hora.

Secaderos de transporte neumático

Esta tecnología es muy utilizada en la producción de yerba en el Brasil. Consiste en una mezcla de secadero de tambor rotatorio con el secadero de transportadores neumáticos.

La yerba es previamente, triturada para reducir el tamaño de las partículas, especialmente de los palos, para poder transportarlos a través del sistema. Normalmente consiste en tres cilindros rotativos concéntricos, con aletas interiores dentro de los cuales circula la yerba, transportada por una corriente de aire, desde el cilindro interior hacia el exterior. El aire caliente, producido en un horno independiente, es alimentado en cocorriente con las hojas de yerba circulando en forma paralela, es decir que el aire más caliente está en contacto con la yerba más húmeda y el aire más frío y húmedo en contacto con la yerba más seca. El secado de la yerba es muy rápido, primero debido al contacto de las hojas húmedas con el aire más caliente y segundo porque gran parte del secado de los palos se produce por los extremos y el hecho de disminuir la longitud del palo a secar, por el corte de los mismos previamente al ingreso al secadero, acorta el camino de la humedad en el interior y multiplica la superficie de secado.

Mixtos

Este tipo de secaderos son una mezcla de los descriptos anteriormente. Normalmente la yerba se alimenta a un sistema de transporte neumático, que consiste en un caño de diámetro y longitud variable, donde se realiza el transporte de la yerba, que previamente se trata en un molino para disminuir el tamaño (especialmente de los palos), mediante una corriente de aire caliente. Durante este trayecto la yerba pierde una importante proporción de su humedad más libre que se puede extraer rápidamente. El segundo tramo del secadero consiste en un sistema de tambor rotatorio con paletas interiores, donde la yerba puede circular en contracorriente o en cocorriente y donde se realiza la extracción de la humedad más ligada, generalmente la que se encuentra en los palos.

I.3.2 *El canchado*

Känzig (1997) describe esta etapa como una molienda grosera lograda a través de molinos a martillos locos, con una criba adecuada. Esta operación es indispensable, no solo para disminuir el volumen del material a ser estacionado, sino fundamentalmente para aumentar la superficie expuesta, lo que posibilita que se produzcan, complejas reacciones que conducen a la obtención, durante el estacionamiento natural o acelerado, del sabor requerido por el consumidor.

El origen del término canchado no siempre es conocido por quienes no son del área de la producción de la yerba mate. Para aclarar el origen del término, lo mejor es la descripción que hace de esta operación Gallardo (1898):

“Terminada la torrefacción de la hoja de la yerba se procede, como lo hemos dicho, inmediatamente a triturarla.

*Para esto se han colocado sobre la **cancha** situada al lado del barbacuá, grandes lienzos de lona que impedirán que la hoja se ensucie con polvo o se mezcle con otras hierbas.*

*Los peones se colocan alrededor de la cancha y a medida que el **urú** va arrojando de sobre el barbacuá la hoja tostada, la trituran hasta reducirla a la forma conocida como **mborobiré** o **canchada**, es decir, la hoja triturada más o menos bien, pero que no llega al estado de polvo, lo cual solo se consigue en los morteros o en los molinos”.*

A los efectos de la comercialización se exige que la yerba tenga un determinado contenido de palos, para lograrlo la yerba canchada se pasa a través de uno o dos tamices rotatorios con la finalidad de retirarle el exceso de palos, especialmente lo más grosero.

La yerba con el adecuado contenido de palos, está lista para comenzar el proceso de estacionamiento. Esto se realiza en depósitos, construidos normalmente en mampostería de ladrillo, con techo de chapa, denominados **noques**. La yerba se embolsa en bolsas de 50 kg. arpillera o polipropileno, y se estiba, una sobre otras en varias filas.

I.3.3 *El estacionamiento de la Yerba Mate*

Estacionamiento Natural

Se denomina “estacionamiento” de la yerba mate al cambio experimentado por el producto recién elaborado, al cabo de cierto tiempo, el cual se pone de manifiesto por las cualidades organolépticas de color, aroma y sabor. La intensidad del fenómeno producido aumenta el tiempo de conservación, pudiendo determinarse, mediante este último, el grado aproximado de estacionamiento (Mutinelli, 1937).

Los cambios químicos y bioquímicos ocurridos durante el estacionamiento, son pocos conocidos. Si bien algunos investigadores estudiaron los cambios que ocurren en el

contenido de diferentes compuestos durante este proceso, pocos o más bien nadie estudió los caminos químicos y/o biológicos que siguen los mismos.

El mismo Mutinelli (1937) dice que en estudios realizados en la Estación Experimental de Loreto del Ministerio de Agricultura se presume que los cambios químicos parecen tratarse de un fenómeno de oxidación y no debido a una fermentación microbiana. Sometidas varias muestras de producto recién elaborado, de igual peso y estado de división, a condiciones distintas de conservación durante seis meses, se ha comprobado que en el estacionamiento se produce absorción de oxígeno del aire y desprendimiento de gas carbónico en grado considerable. Esto quedó comprobado además porque el proceso de estacionamiento quedó totalmente detenido en los recipientes con una atmósfera de gas carbónico, en cuyo caso el producto presentaba después de los seis meses todas las características de no ser estacionado.

El estacionamiento natural se realiza en galpones, por un plazo que va de nueve a 24 meses, las bolsas deben ser acomodadas de manera de permitir la llegada de oxígeno y la salida de anhídrido carbónico. Deben extremarse los cuidados para evitar la formación de bolsones de humedad que puede llevar las reacciones hacia lo que se conoce con el nombre del ardido de la yerba que modifica de manera negativa el “flavor”. Además los ambientes excesivamente húmedos pueden ocasionar problemas de hongos.

El estacionamiento acelerado

El estacionamiento acelerado de la yerba mate es el único cambio sustancial en la tecnología del proceso de la yerba mate que modifica la centenaria forma de transformar las hojas de la yerba en el producto utilizado como infusión. El desarrollo de este proceso fue realizado por el Ingeniero Químico Rodolfo G. Känzig en la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales de la Universidad Nacional de Misiones, entre los años 1977 y 1983.

Känzig (1982) explica el proceso de la siguiente forma: el estacionamiento acelerado consiste básicamente en poner la yerba no estacionada en un ambiente acondicionado, con variables reguladas y controladas permanentemente; tal cual se realiza también en las cámaras especiales de conservación y maduración de frutas y hortalizas, pero con un objetivo diferente. Aunque las transformaciones químicas y bioquímicas que ocurren durante el estacionamiento de la yerba mate son en gran parte desconocidas, es dable

pensar que la composición de la atmósfera circundante influirá en el desarrollo de proceso y en consecuencia sobre el producto que se obtenga. Las variables que se controlan son varias:

a. Temperatura

Es una de las variables más importantes porque permitirá acelerar las reacciones químicas necesarias. La sola elevación de la temperatura produce cambios notables en el color, aunque los sabores y aromas son de evolución más compleja. Se utilizan temperaturas entre 50 -56 °C según la etapa del proceso.

b. Humedad del producto

Se comprobó que la yerba no evoluciona hacia el estacionamiento a humedades muy bajas (menores del 6%). Con humedades superiores del 8% se desarrollan “off flavors”, en consecuencia, el control de humedad es crítico y debe mantenerse entre valores del 6 al 8 %, lo que obliga a un riguroso control de la humedad del aire de la cámara.

c. Concentración de oxígeno y de anhídrido carbónico

Se debe incrementar la presión parcial de ambos gases para mejorar el sabor de la yerba.

d. Ventilación.

Debe disponerse de una ventilación de la cámara para la renovación del aire. Una renovación excesiva del aire puede tener como consecuencia una exagerada pérdidas de aromas. Pero una falta de renovación da yerbas fuerte y generalmente con retención de olores de humos tomados en el secadero.

Influyen también en el proceso la disposición del material, la forma de las estibas, el aislamiento de las cámaras, la ventilación, los sistemas de control.

1.3.4 *La molienda.*

La yerba mate canchada, proveniente de secaderos de yerba mate, cámaras de estacionamiento acelerado o depósitos de estacionamiento natural, es la materia prima que los industriales molineros, mediante sucesivas operaciones adecuan al gusto de los consumidores de diferentes regiones del país o de países importadores.

Esta materia prima es un material muy heterogéneo en sus propiedades organolépticas, contenido de humedad, granulometría y de componentes con comportamiento diferenciado durante la molienda. Estas son serias dificultades para los objetivos de la industria molinera que es la de obtener productos homogéneos en cuanto sabor y granulometría.

La materia prima proviene de distintas regiones, presenta gustos diferentes, colores también diferentes alrededor de la gama de los verde amarillentos. Las diferentes metodologías de secados, el canchado, el sistema de estacionamiento, la granulometría de los palos y las hojas son variables que se deben tener en cuenta para lograr el objetivo mencionado de adecuarse al gusto del consumidor.

Kotik (1997) da una excelente descripción, concreta y breve sobre la tecnología de la molienda de la yerba mate, se hará aquí un resumen de la misma. En la actualidad coexisten dos sistemas de moliendas:

- a. Molienda integral
- b. Molienda con clasificación

En la molienda integral, que es utilizada por los pequeños molineros, la yerba canchada se muele en un molino con un rotor de cuchillas móviles y criba inferior con perforaciones de tamaño adecuado al requerimiento del industrial. En este sistema es imposible controlar las proporciones constantes de palo, polvo y de hoja de diferentes granulometrías (hoja fina, hoja gruesa). El sistema tiene como principal inconveniente aparte de lo señalado que se produce una excesiva cantidad de polvo de las hojas.

Los molinos más grandes utilizan sistemas más eficientes y complejos que responden en general al esquema de la molienda y clasificación de la yerba mate que se da en la figura N° I.18

Las etapas del proceso son las siguientes:

Alimentación y mezclado

La materia prima, es decir, la yerba mate canchada, llega en bolsas de arpillera o polipropileno de unos 40 a 50 kg. c/u. Estas bolsas generalmente de diferentes procedencias son abiertas y examinadas, a los fines de seleccionarlas para poder combinarlas y lograr el gusto que se busca en la partida en producción. Después son

volcadas a una tolva que alimenta un tornillo sin fin mezclador que los transporta a través de un transportador de cangilones a la limpieza.

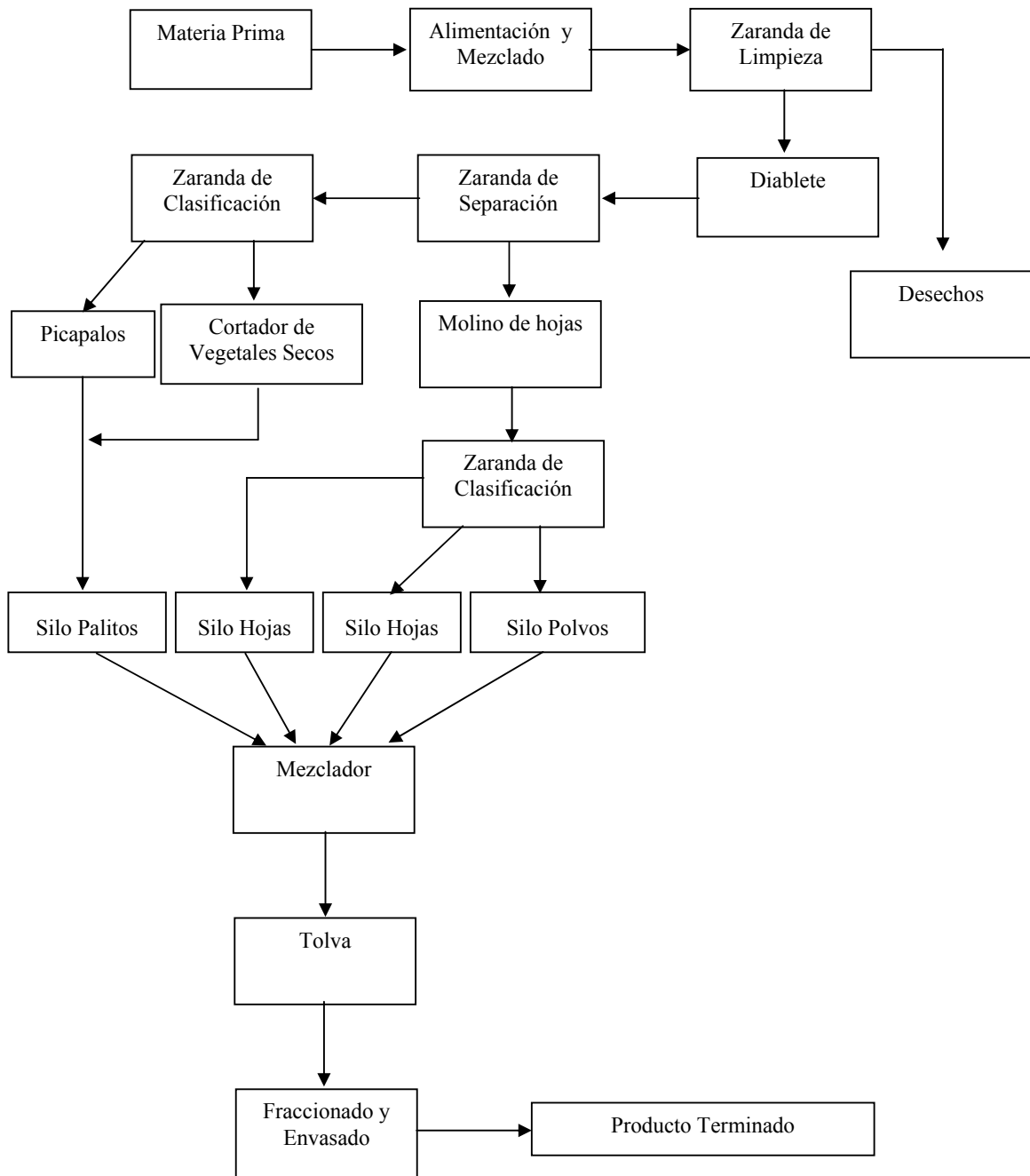


Figura I.18: Diagrama de flujo de un molino de yerba mate moderno (Kotik, 1997).

Limpieza

La limpieza se realiza en una zaranda cilíndrica de un diámetro entre 0,60 y 1 m. aproximadamente construida con chapas perforadas con ranuras de 5 x 70 mm. Con el

objeto de separar los palos de mayor diámetro y eliminar objetos extraños de mayor granulometría. Los productos rechazados por la zaranda son desechados.

Molienda grosera y separación de fracciones

El material que atraviesa la zaranda de limpieza pasa por gravedad a las siguientes operaciones, comenzando por una molienda grosera, con la finalidad de homogeneizar las diferentes granulometrías con que llega la yerba canchada al molino. Previamente al molino, se pasa la yerba a través de imanes para separar metales que eventualmente pueden acompañar a la yerba. El equipo de molienda es conocido con el nombre de “diablete”.

El paso siguiente es la separación de hojas y palos. Esta operación se realiza en zarandas giratorias cilíndricas de chapas ranuradas con aberturas de 3 x 70 mm. El rechazo de la zaranda son los palitos que son enviados a otra zaranda para separarlos en palos gruesos y finos. Las dos fracciones pasan a una nueva molienda, en molinos que reciben la denominación de “picapalos” el que muele los palos finos y “para palos” el que muele, con más energía los palos gruesos.

El material que atraviesa la zaranda es principalmente hoja de diferentes granulometrías que serán conducidas a la molienda de hojas.

Molienda de palos

Los palitos más finos son transportados al molino denominado “picapalos”, que son molinos de engranajes, donde los palitos son cortados en tamaño más o menos uniforme. Estos molinos al trabajar a bajas velocidades permiten que los palitos conserven su corteza de coloración verdosa. Los palitos de mayor diámetro son triturados en el molino “para palos” o “moedor de vegetales secos”, de estructura más robusta con un rotor de cuchillas móviles y un estator de cuchillas fijas y en la periferia una criba de chapa perforada con perforaciones de 5 mm. de diámetro. Este equipo funciona a velocidades de 500 a 1000 rpm., requiere mucha potencia y debido al calentamiento que produce se evapora agua que es necesario evacuarla para evitar posteriores condensaciones cuando el palito se enfríe.

Molienda de hojas

Las hojas que atraviesan la zaranda de separación de fracciones caen por gravedad a un molino de hojas que muele las hojas hasta que atraviesen una malla de agujeros circulares de 4 mm. de diámetro.

Silos de almacenaje

El producto que sale de la molienda, nuevamente es clasificado mediante tamices, que en este caso pueden ser zarandas rotativas cilíndricas o zarandas planas vibratorias. Los productos de la clasificación de las hojas y de los palos son almacenados en silos cilíndricos, con la parte inferior troncocónica, desde donde se alimentan el mezclador para preparar las diferentes mezclas de acuerdo con el producto que se desea preparar.

Fraccionamiento y empaquetado

La operación final de elaboración del producto es el fraccionamiento y el empaquetado de la yerba que se realiza fundamentalmente mediante dos tipos de máquinas. Las máquinas volumétricas que prensan al producto dentro del paquete o las máquinas automáticas que imprimen y confeccionan el paquete, marcan la fecha de envasado y/o de vencimiento.

I.4 Aspectos Económicos de la Industria Yerbatera

I.4.1 La industria yerbatera en el contexto de la Provincia de Misiones.

Según el Relevamiento Yerbatero, publicado por la Provincia de Misiones (2002), las plantaciones de yerba mate presentan una gran dispersión territorial, distribuyéndose en la actualidad prácticamente por toda la Provincia, se destacan los departamentos de Oberá, Cainguás, San Ignacio, Apóstoles, Gral. M. Belgrano y Guaraní, como los de mayor superficie implantada. (Ver mapa Productores por Departamentos) en la figura I.19.

Volumen y distribución de la producción agrícola de la Yerba Mate

Según el relevamiento satelital realizado en el año 2001 el total de hectáreas implantadas de yerba mate en la Provincia de Misiones es de 173.454 Has de las cuales 59.948 Has son cultivos de alta densidad, 45.635 Has son cultivos de media densidad y 67.872 Has son cultivos de baja densidad. En la Tabla I.44 se encuentran los detalles del cultivo de yerba mate por departamento y por tipo de cultivo, así como una estimación de la producción de los mismos en kilogramos de hoja verde y de yerba mate canchada.

Tabla I.44: Relevamiento satelital de los yerbales cultivados de la Provincia de Misiones (Relevamiento Yerbatero, 2002).

RELEVAMIENTO SATELITAL / CLASIFICACION DE YERBALES AÑO 2001							
DEPARTAMENTO	DENS.	HECTAREAS	KG/HA (*)	PROD.(KG)	PROD. TOT	%	
APOSTOLES	ALTA	1,390	7,010	9,743,900	63,205,800	15.42%	
	MEDIA	3,100	16,933	4,000		12,400,000	19.62%
	BAJA	12,443	3,300	41,061,900		64.97%	
CAINGUAS	ALTA	3,654	6,938	25,351,452	56,692,234	44.72%	
	MEDIA	3,240	10,985	5,125		16,605,000	29.29%
	BAJA	4,091	3,602	14,735,782		25.99%	
CANDELARIA	ALTA	290	5,908	1,713,320	7,651,050	22.39%	
	MEDIA	320	2,063	3,980		1,273,600	16.65%
	BAJA	1,453	3,210	4,664,130		60.96%	
CAPITAL	ALTA	4,980	7,654	38,116,920	50,476,552	75.51%	
	MEDIA	1,354	7,939	5,143		6,963,622	13.80%
	BAJA	1,605	3,362	5,396,010		10.69%	
CONCEPCION	ALTA	4,516	4,632	20,918,112	33,278,032	62.86%	
	MEDIA	3,100	8,306	3,322		10,298,200	30.95%
	BAJA	690	2,988	2,061,720		6.20%	
ELDORADO	ALTA	2,740	5,612	15,376,880	49,045,000	31.35%	
	MEDIA	3,511	11,195	4,520		15,869,720	32.36%
	BAJA	4,944	3,600	17,798,400		36.29%	
GRAL BELGRANO	ALTA	4,552	10,277	46,780,904	83,906,204	55.75%	
	MEDIA	2,850	12,497	5,518		15,726,300	18.74%
	BAJA	5,095	4,200	21,399,000		25.50%	
GUARANI	ALTA	2,570	6,000	15,420,000	43,240,700	35.66%	
	MEDIA	2,841	9,028	4,700		13,352,700	30.88%
	BAJA	3,617	4,000	14,468,000		33.46%	
IGUAZU	ALTA	1,054	6,810	7,177,740	20,727,297	34.63%	
	MEDIA	1,758	4,711	4,066		7,148,028	34.49%
	BAJA	1,899	3,371	6,401,529		30.88%	

RELEVAMIENTO SATELITAL / CLASIFICACION DE YERBALES AÑO 2001							
DEPARTAMENTO	DENS.	HECTAREAS		KG/HA (*)	PROD.(KG)	PROD. TOT	%
GRAL. SAN MARTIN	ALTA	2,987		6,705	20,027,835		35.76%
	MEDIA	3,100	11,980	4,375	13,562,500	56,013,200	24.21%
	BAJA	5,893		3,805	22,422,865		40.03%
L. N. ALEM	ALTA	3,452		7,615	26,286,980		48.14%
	MEDIA	3,650	9,978	5,143	18,771,950	54,607,250	34.38%
	BAJA	2,876		3,320	9,548,320		17.49%
MONTECARLO	ALTA	3,955		6,500	25,707,500		62.69%
	MEDIA	890	8,275	4,250	3,782,500	41,004,510	9.22%
	BAJA	3,430		3,357	11,514,510		28.08%
OBERA	ALTA	8,610		8,056	69,362,160		47.12%
	MEDIA	8,241	24,726	6,286	51,802,926	147,207,711	35.19%
	BAJA	7,875		3,307	26,042,625		17.69%
SAN IGNACIO	ALTA	11,780		7,158	84,321,240		64.67%
	MEDIA	4,300	22,850	5,313	22,845,900	130,381,470	17.52%
	BAJA	6,770		3,429	23,214,330		17.80%
SAN JAVIER	ALTA	973		5,932	5,771,836		42.34%
	MEDIA	1,350	2,960	4,170	5,629,500	13,630,836	41.30%
	BAJA	637		3,500	2,229,500		16.36%
SAN PEDRO	ALTA	1,025		6,000	6,150,000		29.74%
	MEDIA	1,240	4,378	4,795	5,945,800	20,680,919	28.75%
	BAJA	2,113		4,063	8,585,119		41.51%
25 DE MAYO	ALTA	1,420		5,850	8,307,000		41.91%
	MEDIA	790	4,650	4,200	3,318,000	19,823,400	16.74%
	BAJA	2,440		3,360	8,198,400		41.36%
TOTALES YERBALES CLASIFICADOS POR DENSIDAD	ALTA	59,948			426,533,779		47.84%
	MEDIA	45,635	173,454		225,296,246	891,572,165	25.27%
	BAJA	67,871			239,742,140		26.89%
INDICE APLICADO YERBALES NO COSECHADOS		(HOJA VERDE)			90%	802,414,949	
RINDE PARA CANCHADA					33%	294,218,814	
DENSIDAD	ALTA	MAYOR QUE 1800 PLANTAS POR HECTAREA					
	MEDIA	ENTRE 1800 Y 1000 PLANTAS POR HECTAREA					
	BAJA	MENOR QUE 1000 PLANTAS POR HECTAREA					

La producción total de yerba mate expresada como hoja verde es estimada según este relevamiento en 891.572 toneladas que se producen en una superficie de 173.454 Has el rendimiento promedio del cultivo en la provincia es de 5140 kg. de hoja verde por Ha de cultivo. Este rendimiento es variable según la modalidad del cultivo, siendo de 7.115 kg de hoja verde por hectárea para los cultivos de alta densidad, 4936 kg. de hoja verde por hectárea para las cultivos de media densidad y de 3.532 kg. de hoja verde por hectárea para los cultivos de baja densidad. Esta importante diferencia de rendimientos de los yerbales, tal como fuera indicado anteriormente, constituye uno de los principales

motivos de discusión a la hora de fijar el precio de la hoja verde. Los cultivos de alta densidad normalmente pertenecen a empresas de importancia económica que disponen de tecnología y recursos para transformar los viejos yerbales de baja densidad en yerbales de alta densidad o para implantar nuevos con esta tecnología. Mientras que los de baja densidad pertenecen a pequeños colonos, cuyos recursos y disponibilidad de tierras no permiten implantar este tipo de yerbales. Según se desprende de la tabla I.44 del relevamiento satelital los yerbales tradicionales de baja densidad representan casi el 40% de las superficies totales, existiendo una correspondencia entre este tipo de explotación y las colonizaciones más antiguas de la provincia.

En la tabla I.45 se muestra el número de explotaciones y la cantidad de hectáreas cultivadas totales por departamento, los departamentos con mayor cantidad de productores son: Apóstoles, Oberá y Cainguás y los que presentan mayor cantidad de hectáreas cultivadas son los departamentos de: Apóstoles, Oberá y San Ignacio.

Tabla I.45: Superficie y número de explotaciones yerbateras por departamento en la Provincia de Misiones

Departamento	Cultivo (Ha)	Explotaciones	Tamaño medio de la explotación (Ha)
Apóstoles	33.169	6.912	4,78
Cainguás	10.985	3.578	3,07
Candelaria	2.063	212	9,73
Capital	7.939	80	99,23
Concepción	8.306	466	17,82
Eldorado	11.195	727	15,39
Gral. M. Belgrano	12.497	820	15,24
Guaraní	9.028	2.153	4,19
Iguazú	4.711	387	12,17
L. Gral. San Martín	11.980	1.175	10,19
L. N. Alem	9.978	1.496	6,69
Montecarlo	8.275	807	10,25
Oberá	24.726	3.843	6,43
San Ignacio	22.850	1.683	13,57
San Javier	2.960	507	5,82
San Pedro	4.378	1.229	3,56
25 de Mayo	4.650	930	5,00
TOTAL	173.454	21.362	8,11

Fuente: D.C.eI.I.- Ministerio del Agro y la Producción de la Provincia de Misiones

El tamaño medio de las explotaciones yerbateras en la provincia es de 8,11 Has por explotación, siendo el Departamento Capital el que presenta el promedio mayor de tamaño de explotación con 99,23 Has por explotación y el que presenta el tamaño más pequeños es el Departamento Caingúas con 3,07 Has por explotación. Los Municipios con mayor cantidad de productores por orden de importancia son: San Vicente, Campo Grande, Aristóbulo del Valle, San Pedro.

Un análisis interesante de realizar es el del número de explotaciones y la superficie cultivada de ellas, como se muestra en la tabla I.46, se puede notar que el 81,66 % de los productores de yerba mate poseen parcelas cultivadas de yerba mate de una dimensión menor que 10 hectáreas. Esto significa que un número de 12796 explotaciones ocupan el 48,74% del área cultivada y la principal implicancia de esta situación está relacionada con el tipo de cultivo que se realizan ya que normalmente coincide con los cultivos de baja densidad y en las regiones donde se iniciaron las explotaciones yerbateras por los planes con que se introdujeron los inmigrantes a la provincia. Tienen explotaciones de más de 25 hectáreas solo el 6,6 % de los productores poseen el 31,9 % de la superficie cultivada con yerba mate que son generalmente las que poseen la tecnología de cultivo de media y alta densidad. En la figura I.19 se puede ver en una foto satelital de la Provincia de Misiones la extensa distribución de los yerbales que se presentan con un color amarillo. Como se puede notar los yerbales están distribuidos uniformemente en las tierras cultivables de la provincia.

La producción industrial

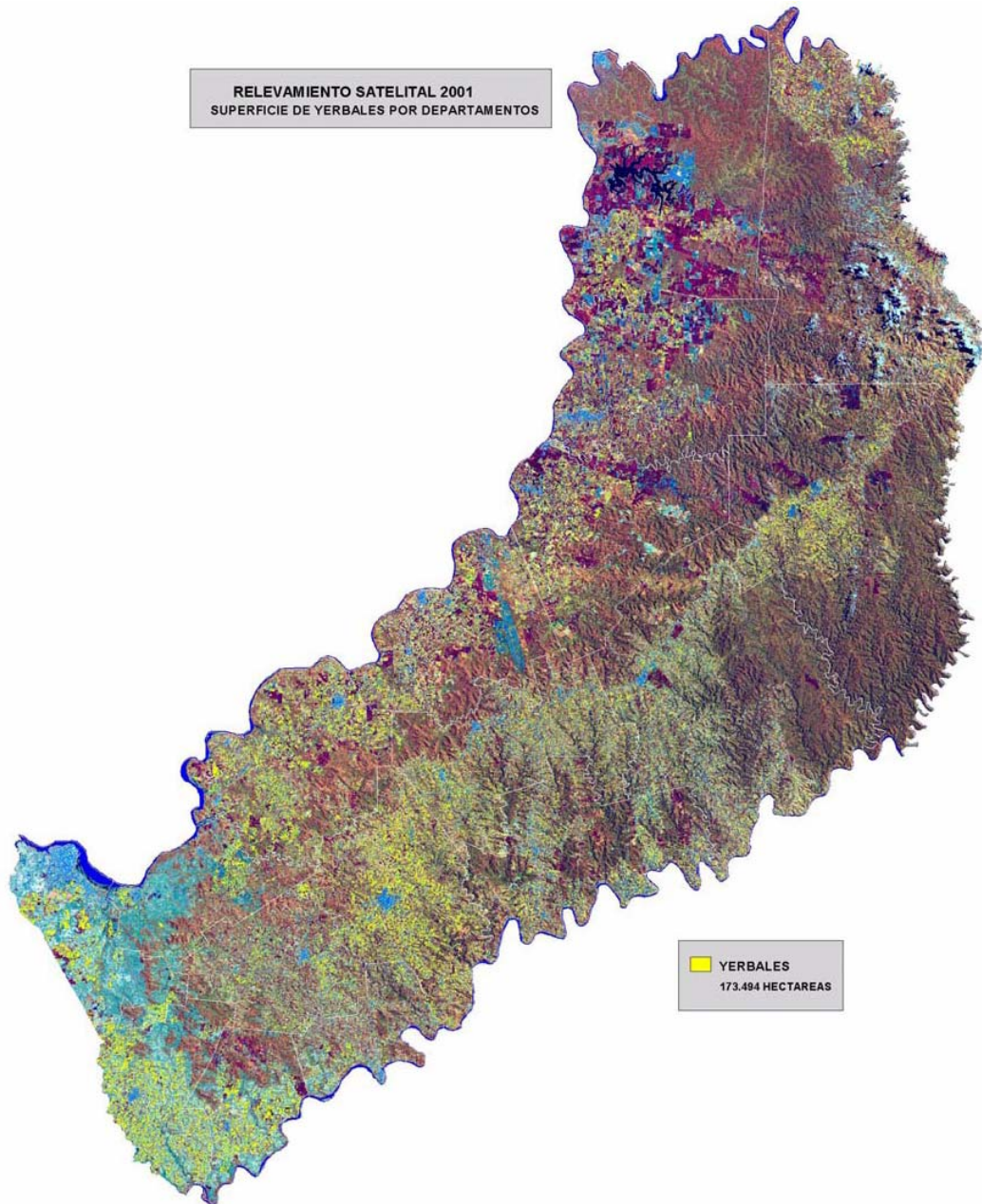
La producción industrial de la yerba mate comprende dos sectores:

1.4.1.1 Los secaderos

Los secaderos de yerba mate están distribuidos por toda la provincia, el número de secaderos por departamento se presentan en la tabla N° I.47. En esta tabla se puede notar que los departamentos que cuentan con un mayor número de secaderos son Apóstoles, Oberá y Leandro L. Alem, entre los tres suman el 56,8 % de los establecimientos.

La capacidad de producción promedio ronda los 40.000 kg. de hoja verde por día y trabajan aproximadamente 100 días /año, generando estimativamente 2.000 puestos directos de trabajo.

Figura I.19: Mapa satelital con los yerbales de la Provincia de Misiones. (Relevamiento Yerbatero de la Provincia de Misiones 2002).



El 100% del proceso de secado y canchado (molienda gruesa) se efectúa en 248 secaderos (234 en Misiones y 14 en Corrientes) (Montechiessi, Cámara de Molineros de la Zona Productora, 2005, comunicación personal).

Tabla I.46: Clasificación por cantidad de hectáreas de cultivo por productor (Relevamiento Yerbatero, 2002).

RANGO DE HECTAREAS		CANT. DE PRODUCT.	% INCID. PRODUCT.	ANALISIS	SUPERFICIE EN HAS	% INCID. HAS	ANALISIS
Menores o Igual	a 2 Has.	1,698	9.38%		2,917	1.77%	
Entre 2 y Menor o Igual	a 4 Has.	3,684	20.36%		12,249	7.45%	
Entre 4 y Menor o Igual	a 6 Has.	4,724	26.11%	81.66%	24,651	14.98%	48.74%
Entre 6 y Menor o Igual	a 8 Has.	2,200	12.16%		16,445	10.00%	
Entre 8 y Menor o Igual	a 10 Has.	2,470	13.65%		23,919	14.54%	
Entre 10 y Menor o Igual	a 12 Has.	530	2.93%		6,156	3.74%	
Entre 12 y Menor o Igual	a 14 Has.	391	2.16%		5,269	3.20%	
Entre 14 y Menor o Igual	a 16 Has.	577	3.19%		8,771	5.33%	
Entre 16 y Menor o Igual	a 18 Has.	293	1.62%		5,126	3.12%	
Entre 18 y Menor o Igual	a 20 Has.	329	1.82%		6,509	3.96%	
Entre 20 y Menor o Igual	a 25 Has.	383	2.12%		8,884	5.40%	
Entre 25 y Menor o Igual	a 30 Has.	226	1.25%		6,444	3.92%	
Entre 30 y Menor o Igual	a 35 Has.	145	0.80%		4,811	2.92%	
Entre 35 y Menor o Igual	a 40 Has.	118	0.65%	18.34%	4,553	2.77%	51.26%
Entre 40 y Menor o Igual	a 50 Has.	142	0.78%		6,597	4.01%	
Entre 50 y Menor o Igual	a 100 Has.	124	0.69%		8,655	5.26%	
Entre 100 y Menor o Igual	a 150 Has.	30	0.17%		3,572	2.17%	
Entre 150 y Menor o Igual	a 200 Has.	11	0.06%		2,000	1.22%	
Entre 200 y Menor o Igual	a 300 Has.	9	0.05%		2,303	1.40%	
Entre 300 y Menor o Igual	a 400 Has.	4	0.02%		1,349	0.82%	
Entre 400 y Menor o Igual	a 500 Has.	4	0.02%		1,828	1.11%	
Mayores de 500 Has.		2	0.01%		1,514	0.92%	
TOTALES		18,094		100.00%	164,522		100.00%

Tabla I.47: Área de cultivo, producción y número de secaderos por departamento en la Provincia de Misiones (Montechiessi, comunicación personal, 2005, Cámara de Molineros de la Zona Productora).

Departamento	Cultivo		Producción		Secaderos	
	(ha)	%	kg. hoja verde	%		%
Apóstoles	16,933	9.8	63,205,800	7.1	43	18.4
Cainguás	10,985	6.3	56,692,234	6.4	21	9.0
Candelaria	2,063	1.2	7,651,050	0.9	1	0.4
Capital	7,939	4.6	50,476,552	5.7	0	0.0
Concepción	8,306	4.8	33,278,032	3.7	5	2.1
Eldorado	11,195	6.5	49,045,000	5.5	6	2.6
Gral. M. Belgrano	12,497	7.2	83,906,204	9.4	11	4.7
Guaraní	9,028	5.2	43,240,700	4.8	8	3.4
Iguazú	4,711	2.7	20,727,297	2.3	4	1.7
L. Gral. San Martín	11,980	6.9	56,013,200	6.3	8	3.4
L. N. Alem	9,978	5.8	54,607,250	6.1	20	8.5
Montecarlo	8,275	4.8	41,004,510	4.6	5	2.1
Oberá	24,726	14.3	147,207,711	16.5	70	29.9
San Ignacio	22,850	13.2	130,381,470	14.6	19	8.1
San Javier	2,960	1.7	13,630,836	1.5	2	0.9
San Pedro	4,378	2.5	20,680,919	2.3	9	3.8
25 de Mayo	4,650	2.7	19,823,400	2.2	2	0.9
TOTAL	173,454	100.0	891,572,165	100.0	234	100.0

Fuente MAyP. Elaboración Montechiessi , 2005

I.4.1.2 Molinería

De acuerdo a los datos obtenidos la composición del sector molinero presenta la siguiente caracterización: los molinos yerbateros del territorio nacional, 102 en total, producen aproximadamente 250.000.000 de kg. de yerba mate molida. Del total producido estimativamente, el 84% (210.000.000 kg.) se comercializa en el mercado interno y el saldo, es decir, el 16% (40.000.000 kg.), en el mercado externo. Del total que se elabora en el país, los molinos instalados en la zona productora procesan aproximadamente el 68% (170.000.000 kg.) y el 32% elaboran molinos que se encuentran fuera de la zona productora (80.000.000 kg.) (Montechiessi, Cámara de Molineros de la Zona Productora, 2005, comunicación personal).

La localización de las industrias molineras al igual que los secaderos se ha desarrollado en función de la disposición de materia prima en la cuenca productora. La mayor industria molinera es el Establecimiento Las Marías, de la Provincia de Corrientes, con su producción altamente integrada. Fuera de la zona productora se encuentran Molinos Río de la Plata y Empresa Mate Larangeira en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires, CBSé en la localidad de Fronterita en la Provincia de Santa Fé y en la Provincia de Buenos Aires la Distribuidora Sol de Acuario, con la elaboración de Productos Orgánicos Certificados (De Bernardi y Part Kricum, 2001).

I.4.2 *El mercado de la Yerba Mate*

Análisis del Mercado Interno

Es el mercado más importante por su magnitud, su proximidad, su cultura de consumo, el conocimiento y la tradición yerbatera del país. Muchas de las investigaciones efectuadas a través de los años, revelaron las siguientes características del mercado yerbatero nacional: En el período 1970 –1990, mientras el ingreso por habitante cayó en un 20 % el precio real de la yerba creció en un 49 % (Figura I.20). El consumo per cápita se mantuvo relativamente constante (Figura I.21). de yerba mate elaborada en la República Argentina, en 6 (seis) kilogramos por habitante y por año (consumo aparente). El consumo aparente de las diferentes provincias argentinas esta detallado en la tabla I.48.

Tomando los últimos diez años, se observa su estabilidad, no obstante la fuerte caída del Producto Bruto Interno, con posterioridad a la devaluación ocurrida en los comienzos del año 2.002, teniendo en el mismo periodo un incremento en el precio real de venta al publico de alrededor del 45 %.

La yerba mate presenta una demanda inelástica en referencia al precio y a los niveles de ingreso y actualmente, los sustitutos de esta infusión (café, te), en la practica “no funcionan como tales” y sus precios son marcadamente superiores, sobretodo en el caso del café y sus productos derivados. En la figura I.21 se puede ver el consumo por habitante y año de los tres productos: yerba mate, café y té, pudiendo notarse la preferencia del consumidor argentino por el consumo de yerba mate. Estos sustitutos, hoy muestran un consumo nacional declinante (Figura I.22).

Tabla I.48: Consumo aparente por provincia (Montechiessi, comunicación personal, 2005, Cámara de Molineros de la Zona Productora).

Provincia	Habitantes	Consumo
Buenos Aires	14,136,379	92,494,328
Córdoba	3,135,375	20,514,759
Santa Fé	3,067,798	20,072,602
Ciudad Autónoma Bs.As.	2,838,212	18,570,421
Mendoza	1,619,972	10,599,477
Tucumán	1,368,452	8,953,781
Entre Ríos	1,189,043	7,779,908
Salta	1,103,179	7,218,100
Chaco	1,006,458	6,585,255
Misiones	987,111	6,458,667
Corrientes	951,808	6,227,680
Sgo. del Estero	822,445	5,381,258
San Juan	633,887	4,147,523
Jujuy	625,570	4,093,105
Río Negro	565,183	3,697,992
Formosa	497,438	3,254,737
Neuquén	484,757	3,171,765
Chubut	422,477	2,764,267
San Luis	375,312	2,455,666
Catamarca	342,045	2,238,000
La Pampa	305,986	2,001,936
La Rioja	296,467	1,939,784
Santa Cruz	201,362	1,317,512
Tierra del Fuego	103,339	676,147
Totales	37,080,055	242,614,670

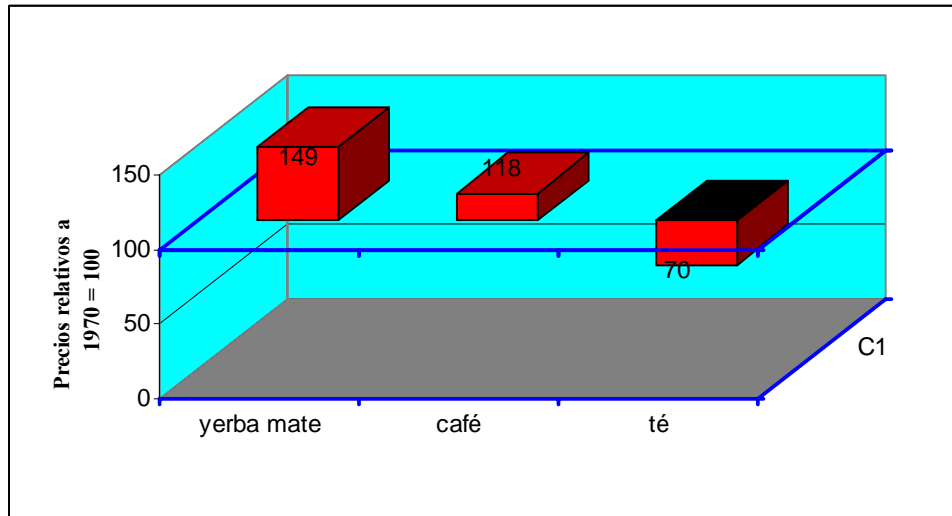


Figura I.20: Precios del año 2000 relativos al año 1970 igual a 100, de yerba mate, café y té en la República Argentina. (Montechiessi, comunicación personal, 2005, Cámara de Molineros de la Zona Productora).

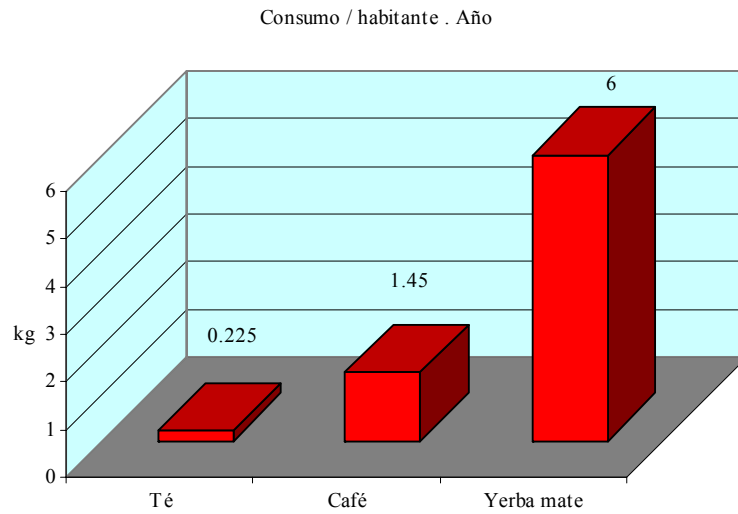


Figura I.21: Consumo por habitante año de té, café y yerba mate en la República Argentina (Montechiessi, comunicación personal, 2005, Cámara de Molineros de la Zona Productora).

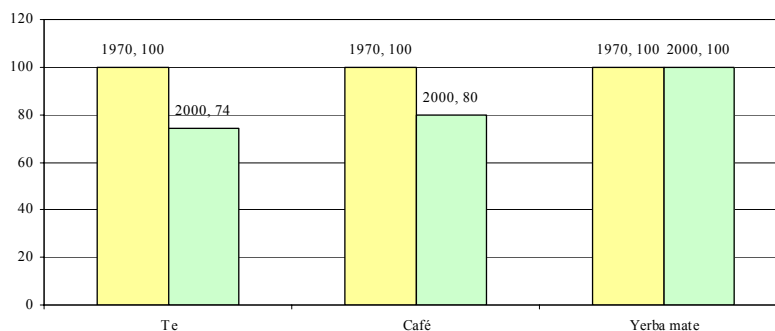


Figura I.22: Evolución del consumo por habitante año del té, café y yerba mate en la República Argentina. (Montechiessi, comunicación personal, 2005, Cámara de Molineros de la Zona Productora).

Los precios de la yerba mate canchada habían sufrido una fuerte caída en la década del 90, como producto de la liberalización del mercado de la yerba mate y la desaparición del organismo regulador conocido como CRYM, disuelto con otros organismos reguladores de la actividad económica durante la administración Menem y la conducción económica de Cavallo, esto produjo una profunda crisis económica en la provincia que tuvo como consecuencia más evidente una fuerte migración de las zonas rurales a la ciudad capital o las principales ciudades provinciales. La evolución de los precios de los últimos años de la década pasada y de los primeros de esta se presentan en la tabla I.49, donde se puede notar la evolución de los precios después de la creación del Instituto Nacional de la Yerba Mate, en marzo del 2002, como un organismo gubernamental de concertación de los diferentes sectores de la producción con participación de los gobiernos nacional y provincial.

Todos los estamentos sociales son permeables a la cultura del mate. Pero se observa una disminución en el consumo a medida que se asciende en el nivel de ingreso. Y esa situación está asociada a dos factores fundamentales: la percepción del mate como consumo de menor jerarquía o “demasiado popular” y la “falta de tiempo”, si el ritmo de vida que el trajín de los tiempos nuevos impone a las clases dirigentes. El mate cocido sí está asociado con situaciones de indigencia, penuria y masificación, tales como hospitales, asilos, escuelas y dependencias de las fuerzas armadas.

El Mercado Regional e Internacional

La evolución de las exportaciones de yerba mate argentina en el período 1990 – 2002 se presentan en la figura I.21. En el período comprendido entre 1999 y once meses del año

2005 Argentina exportó entre un 10 y un 15% de la producción total de su yerba mate. Estos envíos al exterior han significado ingresos para el país del orden de los 8 millones de dólares FOB en 1999. Se logró un pico máximo de 25,3 millones de dólares FOB en el año 2000; en 2004 se llegó a 19 millones, y entre enero y noviembre de 2005, se alcanzó un total de 18,8 millones de dólares FOB.

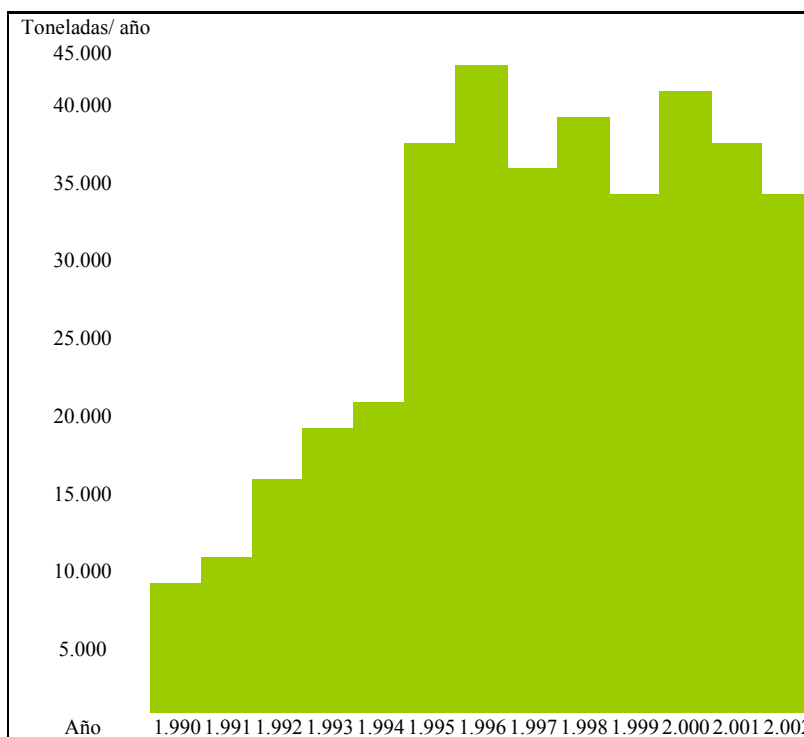
Tabla I.49: Evolución de los precios de la yerba mate canchada en pesos por tonelada desde 1998 al 2004. los precios en cursiva y negrita, corresponden a los posteriores a la creación del INYM. (Montechiessi, comunicación personal, 2005, Cámara de Molineros de la Zona Productora).

Precios de yerba mate canchada en \$/ Tn.							
Año	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
enero	400	350	340	325	325	520	970
febrero	400	350	340	325	325	520	970
marzo	390	350	335	325	320	660	970
abril	380	350	335	325	320	660	970
mayo	380	345	335	325	480	660	
junio	370	345	335	325	480	660	
julio	370	345	335	325	500	660	
agosto	360	345	335	325	500	660	
septiembre	360	345	335	325	520	740	
octubre	360	345	335	325	520	740	
noviembre	360	340	335	325	520	740	
diciembre	360	340	335	325	520	930	

La evolución de los volúmenes muestra que en los últimos tres años se han reducido las colocaciones en el exterior, pasando de 39.000,53 toneladas en 2003 a 26.152,71 tn. registradas hasta el mes de noviembre de 2005.

Los mercados más significativos son los de Medio Oriente (Siria, Líbano, Jordania), Brasil, Chile y Uruguay. En estos dos últimos países, la Argentina compite fuertemente con la oferta del Brasil, estando los volúmenes colocables en sus plazas, sujetos a los ciclos de las economías respectivas y a la evolución comparativa del tipo de cambio que encareció en los pasados años de la convertibilidad a nuestra producción en relación con la brasileña, dicho de otra forma, a mayor desigualdad mayor oportunidad. Un mercado verdaderamente interesante se viene desarrollando en Medio Oriente, especialmente en Siria, que ha llegado a adquirir un volumen superior a los 14 millones de kilos anuales de yerba mate elaborada al gusto argentino. Montechiessi, Cámara de Molineros de la Zona Productora, 2005). Comunicación personal.

Figura I.23: Evolución de las exportaciones argentinas de yerba mate. Periodo 1.990 - 2.002 (Montechiessi, comunicación personal, 2005, Cámara de Molineros de la Zona Productora).



Evolución de los precios

Respecto de los precios promedio recibidos (Tabla I.24), se observa una recuperación de este parámetro, que obtuvo en once meses de 2005 el mayor valor desde 1999. Para los últimos dos años esto se explica porque en 2004 se exportó alrededor del 25% de yerba mate canchada, mientras que en 2005 se vendió al exterior prácticamente sólo yerba molida, con mayor grado de industrialización y valor.

Tabla I.50: Precios promedio recibidos por las exportaciones totales de yerba mate

Año	Toneladas	u\$s FOB	u\$s/tn
1999	11.923,48	8.361.556	701,27
2000	39.985,02	25.305.465	632,87
2001	36.414,22	23.333.979	640,79
2002	38.542,91	19.208.515	498,37
2003	39.001,53	18.509.526	474,58
2004	30.776,56	19.142.338	621,98
2005*	26.152,71	18.811.374	719,29

Fuente: Área Infusiones. Dirección de Industria Alimentaria, en base INDEC.

*Valores hasta noviembre de 2005.

I.4.3 *Legislación sobre la producción e Industrialización de la Yerba Mate*

Legislación Bromatológica

El Código Alimentario Argentino en su Capítulo XV, referente a Productos Estimulantes y Fruitivos, en:

- ✓ Artículo 1193 - (Res 307, 29.11.90),
- ✓ Artículo 1194 - (Res MSyAS Nos. 307 del 29.11.90 y 80,13.01.94),
- ✓ Artículo 1195 - (Res 307, 29.11.90),
- ✓ Artículo 1195bis - (Res 307, 29.11.90),
- ✓ Artículo 1196 - (Res 307, 29.11.90),
- ✓ Artículo 1197 - (Res 307, 29.11.90),
- ✓ Artículo 1198bis - (Res 307, 29.11.90),

presenta las condiciones bromatológicas que deben cumplir los productos de la elaboración de la yerba mate.

Otras normas y resoluciones que están vigentes referentes a la calidad de la yerba mate son:

- ✓ Norma IRAM 20550-1. Yerba Mate. Buenas prácticas de manufactura. Recomendaciones Generales.
- ✓ Norma IRAM 20550-2. Yerba Mate. BPM. Recomendaciones sobre la materia prima.
- ✓ Norma IRAM 20550-3. Yerba Mate. BPM. Recomendaciones para la transformación primaria.
- ✓ Norma IRAM 20514. Yerba Mate. Determinación del contenido de palos
- ✓ Norma IRAM 20515. Yerba Mate. Vocabulario.
- ✓ Resolución MERCOSUR GMC N° 80/96. BPM en alimentos.
- ✓ Resolución INYM 49/2002. Reglamento de cosecha de la Yerba Mate y Reglamento de Secanza de la Yerba Mate.

El Instituto Nacional de la Yerba Mate (INYM)

El Instituto Nacional de la Yerba Mate, INYM, fue creado por Ley 25.564 por el Congreso Nacional el 21 de febrero del año 2002 y reglamentado por el Decreto del Poder Ejecutivo Nacional N° 1240/02.

El INYM es un ente público no estatal con jurisdicción en todo el territorio de la República Argentina y con sede en la Ciudad de Posadas, Provincia de Misiones, pudiendo contar con delegaciones en el ámbito del territorio nacional y en el exterior.

El directorio del INYM está compuesto por las personas designadas por el Poder Ejecutivo Nacional y los representantes de las dos provincias productoras, Misiones y Corrientes, además de los distintos eslabones de la cadena de producción de la yerba mate, es decir el sector productivo con tres representantes titulares y los respectivos suplentes, el sector cooperativas con dos representantes e igual número de suplentes, el sector secaderos con un representante titular y un suplente y el sector industrial por dos representantes titulares y dos suplentes. Los representantes son designados por sus respectivas entidades y duran dos años.

Los objetivos del INYM son:

1. Aplicar y hacer cumplir las normas vigentes fitosanitarias, bromatológicas, y de idoneidad técnica en la producción, elaboración, industrialización de la yerba mate y sus derivados.
2. Identificar, diseñar estrategias e implementar procedimientos tendientes a optimizar la rentabilidad y competitividad de todos los sectores intervinientes.
3. Implementar mecanismos de apoyo y estímulo a los productores, elaboradores, industrializadores y comercializadores radicados en el país.
4. Participar en la elaboración de normas generando la unificación de criterios para la tipificación del producto y de las normas de calidad.
5. Planificar, organizar y participar de toda actividad o acontecimiento que contribuya a la promoción de la yerba mate y sus derivados, dentro y fuera del país.

6. Realizar y compilar estadísticas, censos y relevamientos de la producción, elaboración, industrialización, comercialización y consumo de la yerba mate y sus derivados.
7. Implementar medidas que faciliten el equilibrio entre la oferta y la demanda, y en caso necesario, establecer en forma conjunta con la SAGPyA, medidas que limiten la producción.
8. Crear registros de productores, secaderos, acopiadores, molineros, fraccionadores, importadores y exportadores de yerba mate y sus derivados.
9. Acordar –semestralmente- entre los distintos sectores intervinientes, el precio oficial obligatorio de la materia prima.
10. Recaudar y asignar sus recursos para el cumplimiento de sus objetivos.

I.5 Conclusiones del Capítulo

Como se puede ver a lo largo de este capítulo la yerba mate es para la Provincia de Misiones como el icono que la representa. Desde una visión histórica, sociológica, económica y antropológica es el eje a través del cual se desarrollaron las características sociales, económicas e históricas provinciales. Esta profundidad de la relación producción – historia hace que se refleje a nivel nacional como un símbolo de la provincia y a nivel internacional como un símbolo nacional junto con la imagen del gaucho y del tango.

La sociedad misionera se desarrolló alrededor de este cultivo y de la misma manera sus actividades culturales y también científicas. Durante la historia del cultivo se han ocupado de él importantes representantes de las ciencias argentinas y europea y han participado políticos y personajes reconocidos de la historia argentina y latinoamericana.

A pesar de que en los últimos 30 años se ha venido trabajando intensamente en el conocimiento científico de los diferentes aspectos que hacen a la producción y elaboración de la yerba mate, es notable el escaso desarrollo de nuevas tecnologías especialmente en lo que se refiere al procesamiento industrial y a la generación de nuevos productos.

En los aspectos de la producción agrícola, mediante la actividad del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) en las estaciones experimentales de las Provincia

de Misiones y de Corrientes, se han conseguido notables avances tecnológicos en las prácticas agrícolas (cultivos de alta densidad, selecciones de clones de yerba de mayor producción, control de plagas, etc.). En las Universidades de la Región, que comprende también el Brasil y el Paraguay, se han realizado investigaciones científicas y tecnológicas que aportaron conocimiento sobre la composición de la yerba mate, su variabilidad en el cultivo, los cambios de composición durante el procesamiento, los efectos fisiológicos del consumo de la yerba mate en sus diferentes modalidades, como se analizó anteriormente. Se han realizado diferentes estudios sobre la variabilidad genética del cultivo y del desarrollo del cultivo *in vitro* del mismo y el mejoramiento de su aplicación agrícola.

Sin embargo la industria yerbatera sigue produciendo los mismos productos que se producían en la época de los jesuitas, salvando las distancias de los desarrollos efectuados en equipos que hoy realizan las mismas operaciones que hacían los indios para obtener la yerba mate canchada y molida pero en forma mecánica. El desarrollo del estacionamiento acelerado de la yerba mate es quizá un caso paradigmático respecto de la acción de la investigación tecnológica en organismos de ciencia y técnica y vinculación empresarial, pero por lo menos en el campo de la industria de la yerba mate, no se da otro caso similar, salvo esporádicas colaboraciones en cuestiones puntuales y que no hacen a la transformación y modernización de la industria.

No han aparecido nuevos productos derivados de la yerba mate más que pequeñas modificaciones de los productos tradicionales. En un análisis más profundo de cual sería el área a desarrollar para ampliar el espectro de aplicación de esta planta, sin duda, la que sus componentes, que detalladamente se analizan en los ítems I.1.5 y sus efectos fisiológicos en el I.1.6, son una faceta a estudiar con la finalidad práctica de obtener extractos dirigidos a diferentes campos de la industria alimenticia y porque no farmacéutica.

Esta tesis pretende de alguna manera aportar conocimientos tecnológicos sobre la extracción de los componentes solubles en agua de la yerba mate.

II OBJETIVOS GENERALES

El objeto del presente trabajo es estudiar la extracción de los componentes acuosos de la yerba mate, con la finalidad de aportar información a los fines del diseño de un proceso de extracción de los mismos.

Se pretende hacer aportes al conocimiento del equilibrio de los componentes entre la fase acuosa y el sólido residual; los rendimientos de extracción; la cinética de extracción de los componentes: su variación con la temperatura y la relación sólidos / líquido en el proceso, información necesaria para el diseño del proceso de extracción de los componentes solubles de la yerba mate y de los equipos necesarios para desarrollarlo.

Se propone analizar durante este trabajo los siguientes aspectos que hacen a la extracción acuosa de la yerba mate:

1. Estudiar el equilibrio sólido-líquido de los componentes solubles en agua de la yerba mate, analizando críticamente el modelo propuesto por Spiro y Siddique (1981), proponiendo modificaciones y/o nuevos métodos de estudios para el equilibrio de la extracción acuosa de yerba mate.
2. Analizar la influencia de la relación yerba mate / agua y la temperatura sobre el equilibrio de los diferentes constituyentes
3. Analizar la influencia de la temperatura y la relación yerba mate agua sobre los rendimientos de extracción de los componentes solubles.
4. Estudiar la extracción de los diferentes componentes, analizar que modelos teóricos o empíricos son adecuados para describir la cinética de la extracción y explicar los probables mecanismos de transporte de los solubles desde el sólido hacia el extracto.
5. Analizar la influencia de la relación yerba mate / agua y la influencia de la temperatura sobre la cinética de extracción de los diferentes componentes.

III EQUILIBRIO SÓLIDO – LÍQUIDO EN LA EXTRACCIÓN DE COMPONENTES SOLUBLES EN AGUA DE YERBA MATE.

III.1 Introducción

Los estados de equilibrio y las transiciones de fases son el objeto de estudio de la termodinámica. Si se consideran dos fases, una sólida (la yerba mate) y la otra líquida (el agua), después de un tiempo de contacto se producirá una transferencia de agua hacia el sólido y una transferencia de los componentes solubles desde el interior del sólido hacia el agua, hasta alcanzar el equilibrio. El componente J estará en equilibrio en ambas fases, lo que se puede representar como en la figura III.1

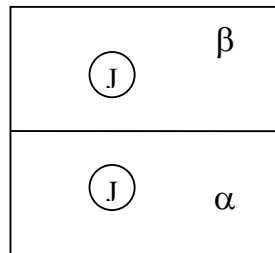


Figura III.1: Distribución del componente J entre las fases α y β .

y simbólicamente de la siguiente manera:

$$J_{\alpha} \leftrightarrow J_{\beta} \quad \text{III.1.1}$$

La expresión termodinámica del equilibrio para este proceso es:

$$\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta} = 0 = G_{\beta} - G_{\alpha} = \Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}^{\circ} - n.RT. \ln K_J \quad \text{III.1.2}$$

Donde $\Delta G_{\alpha \rightarrow \beta}$ es la diferencia de energía libre para el componente J entre las fases y la constante de equilibrio para este proceso tiene el nombre de coeficiente o constante de partición K_J para la especie J entre las fases α y β . La constante K_J está dada por la relación entre las actividades del componente en las fases α y β .

$$K_J = \frac{a_{\beta}}{a_{\alpha}} = \frac{\alpha_{\beta}[J]_{\beta}}{\alpha_{\alpha}[J]_{\alpha}} \quad \text{III.1.3}$$

Donde a_b y a_α son las actividades del componente J en las fases β y α y α_β y α_α son los coeficientes de actividad del componente en las fases. En la práctica estas actividades pueden ser reemplazadas por las concentraciones y se puede expresar a la constante como:

$$K_J = \frac{[J]_\beta}{[J]_\alpha} \quad \text{III.1.4}$$

Los ingenieros en alimentos y los ingenieros químicos, diseñan los procesos de separación en forma de contacto continuo (como las columnas rellenas) o de procesos por etapas. En cualquier caso, las relaciones de equilibrio son requeridas para un diseño adecuado. Mientras que en el primer caso el equilibrio no es alcanzado dentro de la columna, en el segundo caso el mismo se alcanza, al menos teóricamente, en cada etapa (lo que se denomina etapa ideal). El ingeniero utiliza lo que se conoce como factor de eficiencia de la etapa para compensar las desviaciones de la idealidad (equilibrio parcial entre la solución y el soluto).

Según Aguilera y Stanley (1999) están presentes tres componentes en la extracción: 1) el inerte (I) o sólido no solubilizado; 2) las especies extractables, a los cuales se refiere normalmente como solutos (A) y 3) el solvente (S). Para comprender el sistema, se debe pensar en un saquito de té del cual se obtiene un extracto de té (A) con agua caliente (S), dejando un sólido húmedo que contiene los componentes insolubles de la hoja de té (I).

Las condiciones de equilibrio son presentadas normalmente por un diagrama triangular que permite elegir la escala de la abscisa y de la ordenada. En la figura III.2, la masa del solvente (agente extractante) está representada en el eje de las “y”, mientras que la fracción de soluto se muestra en el eje “x”, la hipotenusa del triángulo es el lugar de todas las soluciones (solvente+solutos), la cual muestra el punto de saturación (R), cualquier punto en el interior del área rayada (por ejemplo el punto O) se separa entre una solución saturada (R) y un sólido conteniendo el soluto (P). El origen representa el inerte puro (I), tal como retiene la matriz al soluto en el sólido.

Si se desea extraer un sólido F (mezcla de I con A) con el solvente puro en una sola etapa de contacto, como se describe en la figura III.2 (parte superior) la línea FS será el lugar de las posibles combinaciones de F y de S y de sus proporciones relativas que estarían dadas por la regla de la palanca. En la figura III.2 una parte de F está mezclada

con dos partes de S para dar el punto M. Después que el soluto A ha sido extraído, dos corrientes dejan la etapa de contacto: una que es una solución que contiene el extracto (corriente superior, con la composición del punto Y) y otra (X) que representa el sólido mojado (inerte+solución) o corriente inferior. En una etapa ideal se supone que (1) todos los solutos pasan a la solución y (2) que la solución que moja los sólidos agotados tiene la misma composición que el flujo superior. De esta manera el lugar de los sólidos húmedos es la línea de flujo inferior.

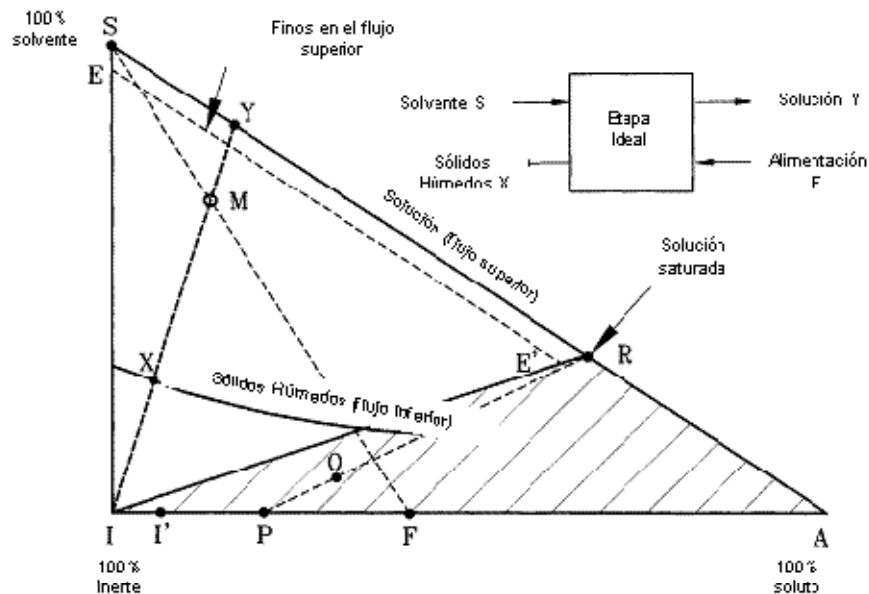


Figura III.2: Diagrama ternario que ilustra una etapa ideal de la extracción con solvente. Un sólido (F) que contiene un soluto A se mezcla con un solvente (S), formando mezclas ficticias (M). Las corrientes de descarga son soluciones conteniendo el soluto (Y) y el sólido agotado húmedo (X) (Aguilera y Stanley, 1999).

De que manera el sólido y su microestructura intervienen en esta situación ideal?

- Primero, todos los solutos no pueden ser liberados del sólido (F) durante el tiempo en que se permite estar en contacto el sólido con el solvente. La causa puede ser un bajo coeficiente de difusividad, una muy baja velocidad de solubilización, o pobres propiedades solventes de la fase líquida utilizada, aparte de otras. De esta manera el soluto puede permanecer ocluido y la solución separada tendrá la composición I' en vez de I.
- La separación de la solución de los sólidos extraídos puede ser retrasada por una gran porosidad interna y/o una elevada viscosidad de la solución. Está es la

razón por la que uno aprieta la bolsita de té con la cuchara para remover la solución hacia la taza.

- Durante la extracción se pueden producir finos por abrasión si los sólidos se vuelven frágiles. Todos estos finos se separan junto con la solución, por lo que el punto de la solución se mueve dentro del triángulo (línea EE’).

Existen otras no-idealidades que podrían ser analizadas como por ejemplo que el solvente puede saturarse con el soluto, etc. (Aguilera y Stanley, 1999).

El equilibrio en infusiones de hojas de tés Koonsong Broken Pekoe, en una fracción de tamaños de hojas que pasan el tamiz malla 16 y quedan retenidas en tamiz malla 25, es estudiado por Spiro y Siddique (1981) en un rango de temperaturas que va de 80 a 95 °C. Para analizar el equilibrio de partición ocurrido entre los componentes de un sistema formado por hojas de una planta deshidratada y agua realizan el siguiente desarrollo: consideran una masa w kg. de hojas, con una concentración x_0 (% p/p) de un componente y que se sumerge en un volumen V dm³ de agua. Si se permite que las hojas permanezcan un tiempo suficiente como para que alcancen el equilibrio, se tendrá que la fase líquida alcanzará una concentración de solubles de c_∞ en ese tiempo. A los fines de realizar un análisis teórico respecto de la infusión se considera que la inmersión de las hojas de té en un volumen agua tienen dos consecuencias: la primera que la hoja absorbe agua (densidad ρ_h) y se hincha y la segunda que varios constituyentes de la solución difunden con el agua (densidad ρ_{sol}). En el equilibrio la cantidad de líquido tomado por la hoja es de V_n , luego la masa de las hojas hinchadas se incrementa de la siguiente manera:

$$w_{sw1} = w.(1 + V_n \cdot \rho_h - Y.[1 - \rho_h / \rho_{sol}]) \quad III.1.5$$

Donde Y es la fracción de masa de solubles que pasan a la solución. El valor de esta fracción Y para estos tés es tomada como 0,40 y a 90 °C los valores de $\rho_{sol} = 1,6$ g cm⁻³ y de $\rho_h = 0,965$ g cm⁻³. La estimación de V_n es de 2,7 g cm⁻³. De esta manera en el equilibrio la masa de las hojas hinchadas es de 3,45. w y el volumen de la solución acuosa es de $V - 2,70.w$.

De acuerdo con las definiciones y valores anteriores el coeficiente verdadero de partición vendría dado por la ecuación:

$$K' = \frac{\text{Concentración del componente en la solución}}{\text{Concentración componente en las hojas hinchadas}} = \frac{c_{\infty}}{(w \cdot x_0 - c_{\infty} \cdot V + c_{\infty} \cdot V_n \cdot w) / 3,45 \cdot w} \quad \text{III.1.6}$$

Los valores de los coeficientes de actividad (que deberían multiplicar a las concentraciones de acuerdo con las definiciones termodinámicas) se consideran que son iguales y se cancelan entre sí, o si fueran diferentes pasarían a formar parte de K o K'

La ecuación III.1.6 puede reacomodarse para dar:

$$\frac{1}{c_{\infty}} = \frac{V}{w \cdot x_0} + \frac{1}{x_0} \left(\frac{3,45}{K} - 2,70 \right) \quad \text{III.1.7}$$

O se puede escribir, de la siguiente manera:

$$\frac{1}{c_{\infty}} = \frac{V}{w \cdot x_0} + \frac{1}{K' \cdot x_0} \quad \text{III.1.8}$$

Donde K' es un coeficiente teórico de partición (ficticio), donde se considera que la hoja ha retenido su masa original, sin perder sólidos solubles ni embeberse en agua e hincharse.

Esta es la ecuación de una recta cuando se representa $1/c_{\infty}$ vs $1/w$ que permite obtener el valor de la constante de partición teórica K' a partir del valor de la intersección de la recta con el eje y , conociendo el valor de x_0 de la concentración del componente en la hoja original, como se puede ver en la figura III.3.

La influencia de las constantes con la temperatura es analizada por Spiro y Siddique (1981) mediante la ecuación de van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H^0}{R} \quad \text{III.1.9}$$

donde T es la temperatura en grado Kelvin, R la constante de los gases y ΔH^0 es el cambio de entalpía estándar para el proceso de extracción. La gráfica del valor de $\ln K$ contra $1/T$ da una línea recta cuya pendiente es $-\Delta H^0/R$, de donde se puede calcular el valor del cambio de entalpía estándar.

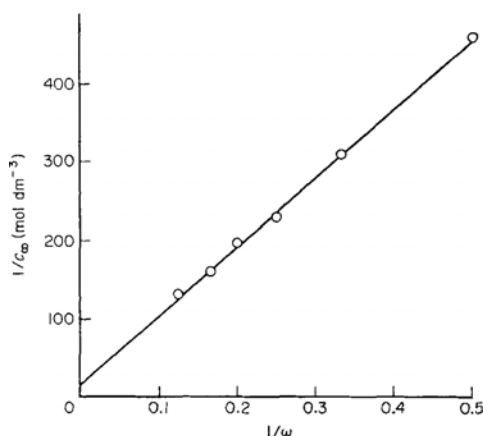


Figura III.3: Gráfica de la ecuación III.1.8 (Spiro y Siddique, 1981).

Los valores de las constantes de partición obtenidas por Spiro y Siddique (1981), mediante esta metodología se dan en la tabla III.1. Estos autores mencionan en su trabajo que los valores pequeños de las ordenadas al origen de la ecuación III.1.8 generan incertidumbres en los resultados.

Los valores de la constante verdadera K , varían entre 0,1 y 0,7 kg dm⁻³, de esta manera los tres constituyentes tienen concentraciones mayores en la hoja hinchada que en la solución, aunque estas diferencias no son enormemente grandes, este resultado era de esperar dado que el 70 % de las hojas hinchadas está constituido por la solución.

Tabla III.1: Concentraciones de los constituyentes de las hojas originales del té Koonsong Broken Pekoe y las constantes de partición teórica K' (ficticia) y verdadera K (para las hojas hinchadas) para las hojas en soluciones acuosas. (Spiro y Siddique, 1981).

Constituyente	Temperatura (°C)	x_0 (mol kg ⁻¹)	x_0 (% peso)	K' (kg dm ⁻³)	K (kg dm ⁻³)
Teaflavinas	79,5	0,0199	1,12	0,0316	0,100
	94,0	0,0179	1,01	0,0571	0,171
Tearrubiginas	79,5		14,9	0,137	0,345
	94,0		17,2	0,085	0,238
Cafeína	79,5	0,229	4,44	0,253	0,518
	94,0	0,237	4,60	0,461	0,709

Spiro y Siddique (1981) encuentran que los cambios de las entalpías estándar de extracción son de 40 kJ. mol⁻¹ para las teaflavinas, -28 kJ. mol⁻¹ para las tearrubiginas y de 23 kJ. mol⁻¹ para la cafeína. Esto significa que un incremento de la temperatura en el proceso de extracción acuosa provoca un incremento en la extracción de teaflavinas y cafeína y una disminución de la extracción de las tearrubiginas y de alguna manera está

de acuerdo con los manuales de preparación del té y con las tradiciones clásicas de que el agua para la preparación debe estar lo más cerca posible de la de ebullición, justamente para favorecer el incremento de los componentes participantes del “flavor” y del color de la infusión.

En un trabajo posterior, Price y Spiro (1985) siguiendo idéntico razonamiento define el coeficiente de partición K' , mediante la expresión:

$$K' = \frac{\text{Conc. de la fase líquida}}{\text{Conc. de la fase sólida}} = \frac{c_{\infty}}{(w \cdot x_0 - V \cdot c_{\infty}) / w} \quad \text{III.1.10}$$

Operando con esta ecuación, se obtiene la ecuación III.1.8, desde otro punto de partida:

$$\frac{1}{c_{\infty}} = \frac{V}{w \cdot x_0} + \frac{1}{K' \cdot x_0} \quad \text{III.1.8}$$

Como ya fuera mencionado, durante este proceso ocurre que las hojas se embeben de agua y además pierden solubles, por lo tanto para calcular el coeficiente verdadero de partición K , Price y Spiro (1985) proponen:

$$\frac{1}{K'} = \frac{A}{K} - V_n \quad \text{III.1.11}$$

Esta ecuación está relacionada con el término entre corchetes de la ecuación III.1.7. Donde A es el factor de hinchamiento, definido como la relación entre la masa de la hoja hinchada en el equilibrio a la masa de hoja original y V_n es el volumen neto de líquido absorbido por unidad de masa de la hoja original, de acuerdo a definiciones mencionadas previamente. Las dos constantes K y K' tienen las unidades de $\text{Kg} \cdot \text{dm}^{-3}$, estas pueden convertirse en constantes adimensionales dividiéndolas por la densidad de la fase líquida ρ .

Los autores determinaron por esta metodología los valores de K y K' para las teaflavinas y la cafeína, para fracciones de diferentes granulometrías de té negro (Kapchorua Pekoe Fannings), y para otros tes negros, cuyos valores se dan en las tablas III.2 y III.3. Los valores de K de las mezclas se calcularon a partir de las concentraciones iniciales de los componentes c_1, c_2, \dots, c_i , las constantes K_1, K_2, \dots, K_i , las respectivas masas de las fracciones w_1, w_2, \dots, w_i y los respectivos factores de hinchamiento A_1, A_2, \dots, A_i , con la siguiente ecuación:

$$K_{mez} = \frac{c_{\infty} \sum A_i \cdot w_i}{\sum c_i \cdot A_i \cdot w_i} \quad III.1.12$$

Como puede verse la composición inicial de las distintas fracciones de té tanto para las teaflavinas cuanto para la cafeína, no varían de manera significativa. Los valores de la constante de partición teórica K' y la constante verdadera de partición K para las teaflavinas no presentan variaciones significativas, dentro del límite de las incertidumbres que los autores manifiestan del método.

Como todos los coeficientes de partición son menores que 1 es evidente que los constituyentes muestran la preferencia de permanecer en la hoja hinchada antes que migrar a la fase acuosa.

Tabla III.2: Concentración y coeficientes de partición para teaflavinas y cafeína de diferentes fracciones tamizadas de té *Kapchorua Pekoe Fanning* a 80 °C (Price y Spiro., 1985).

Constituyente	Fracción (µm)	% peso del té total	x_o (mol kg ⁻¹)	K' (kg dm ⁻³)	K (kg dm ⁻³)
TF	500-600	24,1	0,0208	0,053	0,20
	600-710	21,8	0,0207	0,037	0,15
	710-850	17,1	0,0188	0,053	0,20
	850-1000	18,1	0,0188	0,050	0,19
	1000-1180	6,4	0,0182	0,050	0,19
	1180-1700	1,4	0,0210	0,040	0,16
	Té entero	100,0	0,0190	0,067	0,25
Cafeína	500-600	24,1	0,184	0,076	0,28
	600-710	21,8	0,183	0,15	0,47
	710-850	17,1	0,196	0,042	0,16
	850-1000	18,1	0,183	0,074	0,27
	1000-1180	6,4	0,176	0,14	0,44
	1180-1700	1,4	0,165	0,22	0,60
	Té entero	100,0	0,167	0,091	0,32

TF = teaflavinas

Los valores de las constantes varían en forma significativa con la variedad de té como se puede ver en la tabla III.3. El análisis del equilibrio entre las hojas hinchadas de un vegetal deshidratado y una solución acuosa de sus componentes solubles permite, a través de la ecuación III.1.8, calcular los valores de las concentraciones originales de los constituyentes en las hojas. Conocido el valor de la constante de partición K' , se puede mediante la medición de la concentración de equilibrio del componente en la solución obtener el valor de la concentración del mencionado constituyente en la hoja original, x_o . Chen *et al.* (1993) analizan el contenido de minerales del té de rosa mosqueta,

determinando la concertación de equilibrio de la solución y mediante la ecuación III.1.8 calculan el valor de x_0 .

Tabla III.3: Concentración y coeficientes de partición para teaflavinas y cafeína de otros tes negros a 80 °C (Price y Spiro., 1985).

Constituyente	Té	Fracción (μm)	x_0 (mol kg^{-1})	K' (kg dm^{-3})	K
Teaflavinas	Kapchorua PD	500-600	0,0160	0,20	0,57
	Kapchorua PD	Té entero	0,0189	0,12	0,40
	Betjan FBOP	60C-710	0,0154	0,04	0,16
	Betjan FBOP	Té entero	0,0126	0,09	0,32
	Rupai FOF	600-710	0,0128	0,07	0,26
	Rupai FOF	Té entero	0,0154	0,04	0,16
Cafeína	Kapchorua PD	500-600	0,157	0,20	0,57
	Kapchorua PD	Té entero	0,165	0,10	0,34
	Betjan FBOP	600-710	0,251	0,14	0,44
	Betjan FBOP	Té entero	0,238	0,12	0,40
	Rupai FOF	600-710	0,247	0,22	0,60
	Rupai FOF	Te entero	0,265	0,11	0,37

PD = Pekoe Dust; FBOP = Fanning Orange Broken Pekoe; FOF = Flowery Orange Fanning;

Los tés verdes son ampliamente utilizados en Asia como infusión, Price y Spitzer. (1993b), estudian el comportamiento en el equilibrio de los principales flavanoles de los té verdes Sen Cha Uji Tsuyu, indicando que las eficiencias de extracción son similares a la de los mismos componentes en el té negro. El estudio del equilibrio lo realizan para relaciones té:agua de 10:250 a 2: 250 para dos temperaturas (60 y 80° C), dado que eluye junto con los flavanoles en los cromatogramas, también fue estudiada la cafeína. Los valores obtenidos fueron ajustados con el modelo de Spiro y Siddique (1981), dado por la ecuación III.1.8. Se debe recordar que el valor del coeficiente teórico de partición K' obtenido por la ecuación es un coeficiente ficticio que no tiene en cuenta que la hoja se embebe de solución y pierde solubles durante el proceso hasta alcanzar el equilibrio. En la tabla III.4 se presenta el análisis del equilibrio para los diferentes flavanoles y la cafeína del té Sen Cha a las temperaturas de 60 y 80 °C.

Los valores de K' son difíciles de analizar en detalle, los valores pequeños de las intercepciones y la extrapolación que se realiza genera grandes incertidumbres en estos valores, en algunos casos los valores de las desviaciones estándar son mayores o comparables con los valores de la intersección con el eje y. Incluso aparecen valores

negativos de K' que no tienen sentido físico. Cuanto mayor es el valor de x_0 , más grandes son las incertidumbres de K' .

Es difícil identificar las diferencias entre los coeficientes debido a estas incertidumbres y poder, además estudiar la influencia de la temperatura. Sin embargo se puede ver que los valores de K' para el té verde Sen Cha a 80 ° C son diferentes de lo valores de los coeficientes de partición de la extracción de té negro ($K' = 0,05 - 0,3$ kg/litro) a la misma temperatura. Los valores de los coeficientes verdaderos de partición K (que tienen en cuenta la absorción de agua y el hinchamiento de las hojas así como la pérdida de sólidos solubles) para los flavonoles y la cafeína para el té verde Sen Cha son 2 a 3 veces mayores.

Tabla: III.4: Parámetros de equilibrio para la extracción de flavonoles y cafeína a partir de té verde Sen Cha a 60 °C y 80 °C (Price y Spitzer., 1993b).

Constituyente	60 °C			80 °C		
	x_0		K'	x_0		K'
	mol / kg	(% peso) ^a	kg / litro	mol / kg	(% peso)	kg / litro
EC	0,069	2,0 ($\pm 0,1$)	0,19 (0,13 - 0,35) ^b	0,047	1,4 ($\pm 0,1$)	>0,09 ^c
EGC	0,230	7,1 ($\pm 0,9$)	0,64 (> 0,12)	0,23	7,1 ($\pm 1,7$)	0,17(0,1 - 0,9)
EGCG	0,084	3,9 ($\pm 0,1$)	0,15 (0,1 - 0,24)	0,087	4,0 ($\pm 0,2$)	0,23(0,15 - 0,6)
ECG	0,021	0,94 ($\pm 0,07$)	0,06 ($\pm 0,04$)	0,019	0,82 ($\pm 0,05$)	0,16(0,15 - 0,21)
Cafeína	0,190	3,70 ($\pm 0,06$)	0,23(>0,10)	0,205	4,0 ($\pm 0,3$)	0,14(0,1 - 0,98)

^a Los valores entre paréntesis indican la incertidumbre de los valores del componente en el té.

^b El rango de incertidumbre de K' se da entre paréntesis. Estimado a partir de la desviación estándar de la intercepción con el eje y en los gráficos utilizando la ecuación III.1.8.

Donde se da un solo valor este es el menor valor de K' . Esto es debido a que el error estándar de la intercepción con el eje y es mayor que el valor mismo.

^c Para este componente la intercepción en la gráfica fue negativa. El límite de K' estimado para el rango de la intercepción utilizando las incertidumbres de la determinación por el método de los mínimos cuadrados.

EC = epicatequinas; EGC = epigallocatequina; EGCG = epigallocatequina-3-galato; ECG = galato de epicatequina.

III.2 Objetivos particulares

Este capítulo trata del estudio del equilibrio de los sólidos solubles en agua de las hojas de yerba mate procesada. El conocimiento del comportamiento de la yerba mate en la extracción, referidos al equilibrio, es de interés para poder diseñar los procesos tecnológicos de recuperación de los extractos acuosos de yerba mate. De su conocimiento se deriva la determinación de los rendimientos así como la extensión del proceso, para poder realizarlos a una velocidad tecnológicamente razonable. Son objetivos específicos de este capítulo:

1. Estudiar las condiciones de equilibrio para la extracción acuosa de hojas de yerba mate para los siguientes componentes:
 - a. Cafeína.
 - b. Sólidos solubles totales
 - c. Sólidos solubles excluyendo la cafeína.
2. Aplicar el modelo de Spiro y Siddique, (1981), para el análisis del equilibrio de estas fracciones. Analizar los resultados obtenidos y a partir de ellos,
3. Proponer metodologías que superen las incertidumbres presentadas por el modelo indicado.
4. Analizar y comparar los métodos.
5. Estudiar el equilibrio para diferentes relaciones yerba:agua, en base al cálculo de los coeficientes de partición a partir de la medición en el equilibrio de la concentración del componente en el líquido.
6. Analizar la aplicación de la ecuación de van't Hoff para el análisis de la influencia de la temperatura sobre el equilibrio de los diferentes componentes, en base al cálculo de los coeficientes de partición a partir de la medición en el equilibrio de la concentración del componente en el líquido.
7. Analizar los rendimientos de extracción y la influencia de la relación yerba:agua y de la temperatura sobre los mismos.

III.3 Materiales y métodos.

III.3.1 *Materiales*

Yerba Mate

La yerba mate utilizada para las experiencias, fue provista por la Cooperativa Agrícola Montecarlo S.C.L. (Montecarlo, Misiones).

A los fines de caracterizar mejor el material utilizado, considerando que en el proceso de molienda de la yerba mate, ver párrafo I.3.4, se la clasifica en cinco fracciones: hoja

gruesa, hoja fina, palo grueso, palo fino y polvo, la fracción a estudiar en este trabajo es la correspondiente a la hoja gruesa, ya que, si se debe realizar un proceso de extracción de los solubles en agua de la yerba mate esta fracción presenta varias ventajas, como ser:

1. Es la fracción que contiene la mayor proporción de sustancias solubles en agua.
2. Su granulometría es más fácilmente manejable que las otras fracciones, por ejemplo, el polvo puede presentar inconvenientes en el extractor, filtros, etc.

A los fines de contar con una muestra uniforme para los ensayos, se realizó una mezcla del lote de 80 kg., en un mezclador en el mismo molino que suministró la yerba. La muestra fue almacenada en envases de plástico de 10 litros de capacidad cada uno, con cierre hermético a fin de conservarla durante el tiempo de duración de las experiencias.

En la tabla III.5 se dan los contenidos de humedad y concentración de los componentes en las hojas de la fracción en estudio, y en la tabla III.6 la distribución granulométrica de la misma (la metodología empleada se describe en la sección III. 3.2.3).

Tabla III.5: Contenido de humedad y de los componentes de las hojas gruesas de yerba mate.

Componente	% (b.s.)
Contenido de humedad	7,23±0,07
Contenido de cafeína	1,53±0,03
Contenido de sólidos solubles totales	45,00±0,27

Tabla III.6: Distribución granulométrica (Según estándares del Código Alimentario Argentino, para yerba mate)

Distribución de Tamaño	Porcentaje
Retenido en malla 5 x 70 mm	0 %
Retenido en malla 1 x 20 mm	80 %
Retenido en malla 40 mm	28 5
Pasa malla 40	2 %

Equipo

Las experiencias se realizaron en un equipo construido al efecto que constaba de un sistema termostático, que permitía controlar la temperatura mediante un baño termostático marca SCHOTT GERATE, modelo CT1150, con sistema de control de

temperatura diferencial. El agua a la temperatura correspondiente al ensayo era circulada por un recipiente construido en poliestireno expandido de una densidad de 15 kg.m^{-3} .

El reactor constaba de un vaso de precipitados de 600 ml que era soportado en el interior del baño, permaneciendo sumergido en el agua termostatizada hasta 3,5 cm. por encima del contenido durante los ensayos. La agitación se realizaba mediante un agitador de hélice de 60 mm. de diámetro, ubicado en el eje del recipiente y a 1 cm. del fondo. La temperatura del reactor era controlada por un termómetro electrónico, con una apreciación de $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$, controlado en 0°C y $100 \text{ }^\circ\text{C}$ con agua-hielo y agua hirviendo respectivamente.

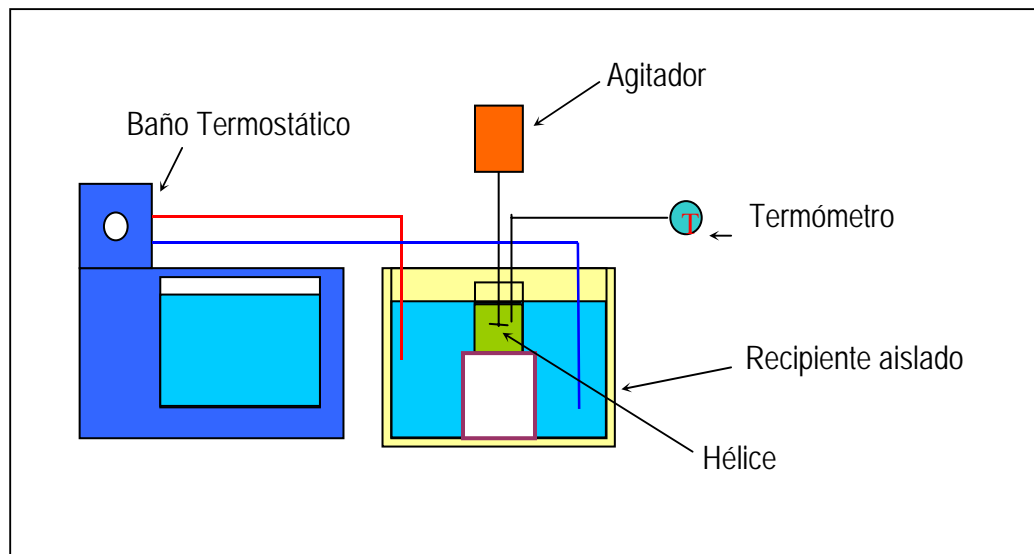


Figura III.4: Equipo de laboratorio para el estudio de la extracción de sólidos solubles en agua de yerba mate.

El reactor estaba cerrado en su parte superior con un cono invertido de una lámina de aluminio que podía ser retirada y colocada con facilidad y que a su vez permitía pasar el eje del agitador y el termómetro. Este cono invertido tenía como finalidad disminuir la pérdida de agua por evaporación.

III.3.2 Métodos

III.3.2.1 Métodos para la determinación del coeficiente de partición

III.3.2.2 Aplicación del modelo de Spiro y Siddique (1981):

Coeficiente de partición teórico, K' (kg dm^{-3})

El coeficiente de partición teórico es un coeficiente que se calcula sobre la base de las hojas de yerba entera, sin tener en cuenta la absorción de agua e hinchamiento de las hojas ni la transferencia de sólidos solubles al agua.

Como ya se mencionara en el párrafo III.1, el método de Spiro y Siddique (1981) se basa en la aplicación de la ecuación III.1.8:

$$\frac{1}{c_{\infty}} = \frac{V}{w \cdot x_0} + \frac{1}{K' x_0} \quad \text{III.1.8}$$

la que representa la ecuación de una recta cuando se representa $1/c_{\infty}$ contra $1/w$, en la que la intersección con el eje y es $1/K' x_0$ y a partir de este valor mediante el conocimiento del x_0 del componente se puede despejar el valor de K' .

Coeficiente de partición teórico adimensional, K''

El coeficiente de partición teórico tiene las dimensiones de kg dm^{-3} , para poder adimensionalizarlos se debe dividir el coeficiente teórico por el peso específico de los extractos. De esta manera si se parte de la ecuación de la definición del coeficiente de partición se tiene:

$$K'' = \frac{K'}{\rho_{\infty}} = \frac{c_{\infty} / \rho_{\infty}}{(w \cdot x_0 - c_{\infty} \cdot V) / w} \quad \text{III.3.1}$$

Donde ρ_{∞} es el peso específico del extracto en el equilibrio. La aplicación de esta ecuación parte de la premisa de que el peso específico del extracto es independiente de la concentración, cuestión que no es cierta en el caso de los extractos acuosos de yerba mate, por lo tanto se debe linealizar la ecuación III.3.1 de forma que se pueda para cada relación yerba mate:agua, utilizar el peso específico del extracto correspondiente en el equilibrio:

$$\frac{\rho_{\infty}}{C_{i\infty}} = \frac{\rho_{\infty} \cdot V}{w \cdot x_0} + \frac{1}{K'' \cdot x_0} \quad III.3.2$$

la ecuación III.3.2 es la ecuación de una recta si se representa ρ_{∞}/c_{∞} contra ρ_{∞}/w . La intersección con el eje y estará dada por $1/K' x_0$

Coefficiente verdadero de partición, K (kg dm^{-3})

El coeficiente verdadero de partición tiene en cuenta que cuando se ponen en contacto las hojas de yerba mate con el agua en el proceso de extracción ocurre una migración de agua desde el extracto a las hojas, provocando el hinchamiento de las mismas y a su vez una migración de los componentes solubles en agua de las hojas hacia el extracto. Este fenómeno fue tenido en cuenta por Spiro y Siddique, (1981) y propusieron la relación entre el coeficiente teórico de partición y el coeficiente verdadero de partición, dado por la ecuación III.1.11:

$$\frac{1}{K'} = \frac{A}{K} - V_m \quad III.1.11$$

donde:

A = relación entre la masa de la hoja hinchada en el equilibrio y la masa de la hoja original

V_m = volumen de líquido retenido en la hoja por unidad de masa de la hoja original. dm^3/kg .

III.3.2.3 Otros procedimientos para estudiar el equilibrio.

Coefficiente de partición teórico calculado sobre sólidos no solubilizables

Los tres coeficientes de partición propuestos por Spiro y Siddique (1981) son el coeficiente teórico de partición K' , basado en la hoja entera, sin tener en cuenta la imbibición con agua ni la pérdida de solubles, el coeficiente teórico adimensional que convierte el anterior en un valor adimensional dividiéndolo por el peso específico del extracto y el coeficiente verdadero de partición que tiene en cuenta la absorción de agua y el hinchamiento de la hoja y la pérdida de sólidos solubles.

Todos los coeficientes anteriores tiene componentes o aspectos ficticios, cuando se los analiza en función de las definiciones termodinámicas, sobre todo porque la concentración de la fase sólida no se calcula sobre bases fijas o “no variables”, es decir sobre un cantidad cuyo valor no se modifique por el proceso de extracción. Por esta razón, se propone analizar el equilibrio en el proceso de extracción de la yerba mate mediante un coeficiente de partición que se calcule en la fracción de la hoja que no se solubiliza durante dicho proceso. Para ello se considera el componente soluble i de la hoja de yerba mate, que podría ser por ejemplo la cafeína.

La concentración del componente i en el sólido en el equilibrio está dada por la relación:

$$x_{i\infty} = \frac{w \cdot x_{i0} - V \cdot c_{i0}}{w - w \cdot x_{SST0}} \quad \text{III.3.3}$$

donde:

x_{i0} = la concentración del componente i en la hoja original

$x_{SST\infty}$ = la concentración de los sólidos solubles totales en la hoja original en % p/p

El coeficiente de partición, de acuerdo con estas definiciones, se puede expresar de la siguiente manera:

$$K''' = \frac{\text{Conc. del componente } i \text{ en el extracto}}{\text{Conc. del componente } i \text{ en el sólido}} = \frac{c_{i\infty}}{\frac{w \cdot x_{i0} - V \cdot c_{i\infty}}{w - w \cdot x_{SST0}}} \quad \text{III.3.4}$$

esta ecuación puede linealizarse, dando:

$$\frac{1}{c_{i\infty}} = \frac{V}{w \cdot x_{i0}} + \frac{(1 - x_{SST0})}{K''' \cdot x_{i0}} \quad \text{III.3.5}$$

Como en los casos anteriores, la intersección con el eje y incluye el valor del coeficiente de partición calculado sobre los sólidos no solubilizables. Si se compara la ecuación III.3.5 con la ecuación III.1.8 se puede concluir que:

$$K''' = K' (1 - x_{SST0}) \quad \text{III.3.6}$$

Calculo de los coeficientes de partición para cada relación yerba mate:agua y cada temperatura

Se puede calcular a partir del balance de materiales después de haber alcanzado el equilibrio, los valores de los diferentes coeficientes de partición, aplicando las ecuaciones III.1.8, III.3.1, III.1.11 y III.3.6, a partir de los datos de w , V , x_{i0} y c_{∞} .

Esta información nos permitirá conocer el comportamiento del equilibrio para las diferentes relaciones yerba mate:agua y también en función de la temperatura.

Cálculo de la entalpía estándar de extracción

La influencia de la temperatura sobre el equilibrio puede analizarse a través del conocimiento del cambio de energía estándar de extracción, que se puede obtener por aplicación de la ecuación de vant' Hoff, ecuación III.1.9:

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_0}{R} \quad \text{III.1.9}$$

donde ΔH^0 es el cambio de energía estándar de extracción, esta ecuación puede integrarse:

$$\ln K = - \frac{\Delta H_0}{R} \cdot \frac{1}{T} + Cte \quad \text{III.3.7}$$

Esta es la ecuación de una línea recta graficando $\ln K$ vs $1/T$ cuya pendiente es $-\Delta H_0/R$, de donde puede obtenerse el valor del cambio de la energía estándar de extracción del componente. Un valor positivo del cambio de energía estándar de extracción implica que el valor de la constante de partición se incrementa cuando se incrementa la temperatura, lo que significa que el componente tiene una tendencia a una mayor extracción con el incremento de la temperatura.

Rendimientos de extracción

Los rendimientos de extracción se expresarán en función del contenido del componente en la hoja original:

$$R \% = \frac{\text{Cantidad del componente en la fase líquida en el equilibrio}}{\text{Cantidad del componente en la hoja original}} \cdot 100$$

$$= \frac{c_{i\infty} \cdot V}{x_{i0} \cdot W} \times 100$$

III.3.8

Los valores de los rendimientos se expresarán en función de la relación yerba:agua y de la temperatura en función de los promedios las concentraciones de equilibrio en la fase acuosa.

III.3.2.4 *Procedimiento experimental*

La determinación experimental se realizó pesando 200 gramos de agua (que previamente fue llevada a la temperatura del ensayo) en un vaso de precipitado de 600 mL. La yerba mate utilizada en el ensayo se lleva previamente a la temperatura de ensayo en el baño termostatzado.

Se introduce el vaso de precipitados en el baño y se comienza la agitación (400 rpm) y al tiempo tomado como cero se adiciona la yerba mate. Se deja en contacto la yerba con el agua durante el tiempo de extracción correspondiente. Finalizado el tiempo de extracción, después de secar cuidadosamente el vaso de precipitados externamente, se pesa para verificar que no se hayan producido pérdidas por evaporación.

Alcanzado el equilibrio, se separan rápidamente las hojas del extracto, filtrando a través de una tela de trama abierta en un embudo Büchner, haciendo pasar aire mediante una bomba de vacío durante 10 minutos, para eliminar el agua no absorbida por la yerba. El extracto es centrifugado a 2500 rpm. durante 15 minutos en una centrífuga de laboratorio, con la finalidad de separar los materiales más finos, que en muy pequeñas cantidades pasan por la tela y pueden causar errores en las determinaciones de sólidos solubles.

Durante el tiempo de extracción se va adicionando agua con la finalidad de compensar la evaporación y mantener el peso de agua en el reactor con una variación menor del 0,5%. Previamente se realizaron ensayos para determinar la cinética de evaporación de agua, a la temperatura correspondiente, y poder prever la velocidad de adición de la misma durante el ensayo.

Luego de la extracción, se pesa la hoja hinchada retenida en el Büchner y el líquido filtrado.

El tiempo de extracción se determinó mediante ensayos preliminares, midiendo la cantidad de componente extraído a diferentes tiempos y estableciendo como tiempo

final el momento en que la variación de la concentración de la solución era menor que 0,005 g/s, esto ocurría antes de los 1800 segundos, se tomo como tiempo experimental el de 3600 segundos, ver figura IV.12.(b).

Los ensayos se realizaron por triplicado, con las relaciones de yerba mate: agua dados en la tabla III. 7.

Tabla III. 7 Condiciones de los ensayos realizados para determinar las concentraciones de equilibrio, Vn y A.

<i>40° C</i>	<i>50° C</i>	<i>60° C</i>	<i>70° C</i>
5g de yerba / 200 gramos de agua	5g de yerba / 200 gramos de agua	5g de yerba / 200 gramos de agua	5g de yerba / 200 gramos de agua
10g de yerba / 200 gramos de agua	10g de yerba / 200 gramos de agua	10g de yerba / 200 gramos de agua	10g de yerba / 200 gramos de agua
15g de yerba / 200 gramos de agua	15g de yerba / 200 gramos de agua	15g de yerba / 200 gramos de agua	15g de yerba / 200 gramos de agua
20g de yerba / 200 gramos de agua	20g de yerba / 200 gramos de agua	20g de yerba / 200 gramos de agua	20g de yerba / 200 gramos de agua
25g de yerba / 200 gramos de agua	25g de yerba / 200 gramos de agua	25g de yerba / 200 gramos de agua	25g de yerba / 200 gramos de agua

III.3.2.5 Métodos analíticos

III.3.2.6 Determinación de humedad en la yerba mate

El contenido de humedad se determinó siguiendo el procedimiento descrito en la norma IRAM 20503: Porciones de 10 g de yerba mate se colocaron en pesafiltros de peso conocido y se llevaron a estufa a 103 ± 2 °C hasta peso constante, durante aproximadamente 10 h. Por diferencia de masas se calcularon los g de agua por 100 g de producto. Las determinaciones se realizaron por triplicado.

Determinación del peso específico de los extractos.

El peso específico de los extractos se determinó por picnometría a 25 °C.

Los pasos seguidos para la determinación fueron los siguientes:

La forma experimental para esta determinación es la siguiente:

1. Se pesa el picnómetro sin agua y a este resultado se lo denomina A.
2. Se pesa el picnómetro con agua y a este resultado se lo denomina B.
3. La diferencia entre (B-A) es el peso del agua W.

4. Se pesa el picnómetro con la muestra a trabajar y se denomina al resultado C.
5. La diferencia entre (C-A) es igual al peso del líquido que se lo denomina L.
6. La densidad relativa es el resultado entre L/W.

III.3.2.7 *Determinación de cafeína en los extractos*

El análisis de cafeína se realizó utilizando cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC). Se utilizó un cromatógrafo HPLC marca Shimadzu con sistema de control de suministro de solvente (Modelo LC-6A) y controlador (Modelo SCL-6A). El sistema de inyección utiliza un loop de muestra de 20 μ L. La detección fue realizada por espectrofotómetro UV-Visible (SPD-6AV) estableciendo una sensibilidad de 0,08AUFS y una longitud de onda de 272 nm. La integración a esta longitud de onda asegura una línea de base plana y ausencia de interferencias.

Se utilizó una columna LiChrospher 100 RP-18 (5 μ m) para separar la cafeína. El procesador de datos (modelo CR3A Chromatopac) fue ajustado a una velocidad de carta de 5 mm/min. La fase móvil consistía de acetonitrilo agua (20:80 v/v) a un flujo de 1 mL/min.

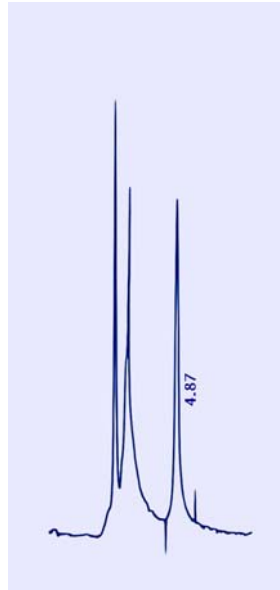
Los reactivos fueron: Acetonitrilo y agua grado HPLC y etanol (grado analítico). Se preparó una solución stock del estándar de cafeína: con 2 gr. de cafeína grado analítico en 1000 ml de agua.

Curva de calibración: Con la solución stock de cafeína estándar se prepararon los siguientes patrones: 0.01 g/lt; 0.02 g/lt; 0.04 g/lt; 0.06 g/lt; 0.08 g/lt; 0.1 g/lt. Para la preparación de los mismos se tomó una cantidad medida de la solución stock de cafeína estándar, y fueron diluidos con etanol hasta lograr la concentración conveniente. A fin de proceder de igual forma que en el caso de las muestras, los mismos fueron centrifugados por 10 minutos antes de su análisis cromatográfico, fueron inyectados en el cromatógrafo por triplicado y se obtuvieron las áreas de los picos correspondientes. Los picos obtenidos son simétricos y agudos con buena resolución de la línea de base y mínima “cola”, lo que facilita la medición exacta del área del pico. (En la figura III.4.a se muestra un cromatograma típico).

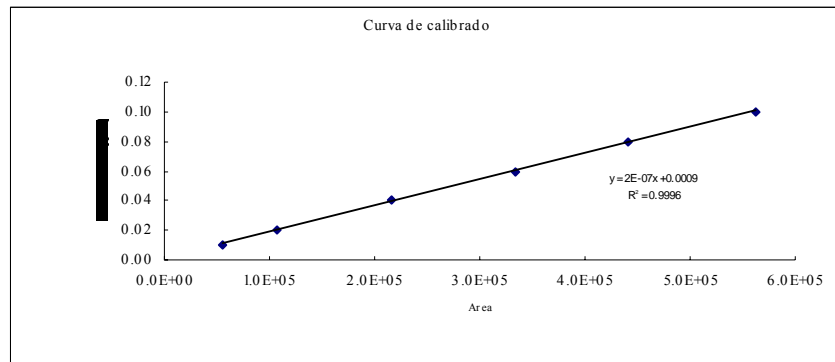
Recuperación del método: Cantidades adecuadas de cafeína fueron agregadas a cada muestra de yerba y luego analizadas como se detalló anteriormente. Las recuperaciones se encontraban en el rango de 98,5 al 102%.

Preparación de la muestra: 500 a 1000 μL de los extractos son diluidos a 10 mL. con etanol. La muestra es centrifugada para remover la materia suspendida, el sobrenadante claro es tomado para el análisis. Una alícuota (10 μL .) es inyectada al cromatógrafo.

Contenido de cafeína: La concentración de cafeína en la muestra fue calculada mediante la comparación de las áreas de los picos con las correspondientes de una curva de calibración.



(a)



(b)

Figura III.4: (a) cromatograma típico de la cafeína (b) curva de calibración.

El método fue apropiado por su rapidez para el análisis de rutina de un gran número de muestras de extractos de yerba mate. Con este método se tuvo una buena repetibilidad

de los resultados (CV=2,1%), una buena recuperación y linealidad en la respuesta ($y = 2.10^{-7} x + 0,0009$; $r^2 = 0,999$) en los intervalos de trabajo de 0,01 a 0,1 g/lit.

III.3.2.8 Determinación de sólidos solubles

El análisis de las muestras para la determinación de los sólidos solubles totales fue realizado mediante gravimetría. 20 gramos de la muestra de extracto se pesaban a 0,1 mg. en un recipiente de acero inoxidable previamente tarado. Se llevaban a sequedad sobre una placa calefaccionada mediante vapor en un baño de agua y posteriormente era puesta en una estufa de vacío, donde se mantenía a 50 mm. de Hg. de presión y a una temperatura de 60 °C por un período de 48 horas. Los sólidos solubles totales se determinaban gravimetricamente por diferencia de peso.

III.3.2.9 Determinación de sólidos solubles excluida la cafeína

Los sólidos solubles, excluida la cafeína, se calculan por diferencia entre los sólidos solubles totales y la cafeína.

III.3.2.10 Determinación del espesor de las hojas.

El espesor de las hojas de yerba mate se realizó mediante un micrómetro digital marca TMI (Testing Machines Inc.), serie 49-70, utilizado en el rango de medidas de 0.000 a 1,270 mm, con una precisión de 0,003 mm. con un ciclo de medida de 5 s.

Determinación de la granulometría.

La determinación de la granulometría de la yerba se hizo de acuerdo con la Norma IRAM N° 20514/2006. Se pesan al miligramo 100 g de la muestra en ensayo se hace pasar a través de los tamices: malla 5 x 70 mm; malla 1 x 20 mm; malla 40 mm, la fracción porcentual retenida en cada tamiz se calcula mediante el peso de la fracción retenida en el tamiz dividido por el peso total de la muestra multiplicado por 100.

III.4 Resultados y Discusión.

III.4.1 Resultados obtenidos a partir de la aplicación del modelos de Spiro y Siddique (1981), para el cálculo del coeficiente teórico de partición.

El modelo de Spiro y Siddique (1981) es el método empleado en el estudio del equilibrio de extracción de tés de diferentes orígenes. A pesar que varios autores señalan

que el método presenta incertidumbres por los bajos valores de las intersecciones en el eje “y”, obtención de valores negativos de la intersección y a la alta sensibilidad de la misma a los valores de los datos experimentales (Price y Spiro, 1985a b; Price y Spitzer, 1993b; Spiro y Chen, 1993), es el único método que se encontró en la bibliografía para establecer comparaciones de los datos obtenidos para el equilibrio de la yerba mate con otros productos de similares características. En los párrafos siguientes se muestra el análisis de los resultados obtenidos, incluidos en el Anexo A en las tablas A.1, A.2 y A.3, al aplicar regresión lineal a los datos experimentales, representados con la ecuación III.1.8:

Cafeína

Aplicando la ecuación III.1.8 de Spiro y Siddique (1981) para determinar el valor del coeficiente de partición teórica el análisis estadístico muestra que no es posible analizar los valores de los coeficientes de partición teóricos de la cafeína. La tabla A.4 muestra los resultados del análisis estadístico para el coeficiente teórico de partición de la cafeína para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C. Un ANOVA de los resultados de las intersecciones permite afirmar que las mismas no difieren significativamente ($P > 0,05$). De la comparación con los valores obtenidos de los coeficientes teóricos calculados a partir de los datos de las concentraciones de equilibrio mediante un balance de masa, que se describe en 3.4.10 se puede notar que existe una influencia significativa de la temperatura sobre los coeficientes teóricos K' de la cafeína. Esta discrepancia es consecuencia fundamentalmente de las incertidumbres del método de Spiro y Siddique (1981).

Sólidos Solubles Totales

Aplicando la ecuación III.1.8 de Spiro y Siddique (1981) para determinar el valor del coeficiente de partición teórica el análisis estadístico muestra que no es posible analizar los valores de los coeficientes de partición teóricos para los sólidos solubles totales (SST). La tabla A.5 muestra los resultados del análisis estadístico para el coeficiente teórico de partición de los SST para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C. Un ANOVA de los resultados de las intersecciones permiten afirmar que las mismas no difieren significativamente ($P > 0,05$). Cabe aquí hacer los mismos comentarios que en el ítem anterior para la cafeína

Sólidos solubles excluyendo la cafeína

Aplicando la ecuación III.1.8 de Spiro y Siddique (1981) para determinar el valor del coeficiente de partición teórica el análisis estadístico muestra que no es posible analizar los valores de los coeficientes de partición teóricos de los sólidos solubles excluyendo la cafeína (SSEC). La tabla A.6 muestra los resultados del análisis estadístico para la el coeficiente teórico de partición de los SSEC para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C. Un ANOVA de los resultados de las intersecciones permiten afirmar que las mismas no difieren significativamente ($P>0,05$). Cabe aquí hacer los mismos comentarios que en el ítem para la cafeína

Los resultados obtenidos para Cafeína, SST y SSEC, son compatibles con los expresados por Price y Spiro (1985a,b), que indican que los errores en el cálculo del valor de K' tiene el límite de al menos el 10%, cuando se lo calcula por regresión lineal por el método de los mínimos cuadrados a partir de la intersección con el eje “y”, a pesar de dar muy buenos valores de coeficientes de correlación (r^2). Los errores se incrementan cuando los valores de las concentraciones son mayores, dado que dan intersecciones de menor valor. Spiro y Chen (1993) expresan también que si bien el cálculo de la regresión lineal, por el método de los mínimos cuadrados, da una buena correlación, obtienen valores pequeños de las intersecciones e incluso valores negativos, para el equilibrio de iones en infusiones de rosa mosqueta.

III.4.2 *Modificación de la ecuación de Spiro y Siddique*

Para salvar el problema de la incertidumbre en los resultados de la regresión lineal de la ecuación de Spiro y Siddique (1981) y de la baja sensibilidad del método para el estudio de la influencia de la temperatura, se realiza una modificación de la misma de manera que el coeficiente de partición teórica, no se encuentre formando parte de la intersección con el eje “y”, sino que pase a formar parte del valor de la pendiente de la recta, para ello se multiplica la ecuación III.1.8 por w , dando:

$$\frac{w}{c_{\infty}} = \frac{V}{x_0} + \frac{w}{K' x_0} \quad \text{III.4.1}$$

De esta manera la pendiente de la recta obtenida de representar w/c_{∞} vs w , es $1/K' x_0$. Los resultados obtenidos de la aplicación de regresión lineal a los valores

experimentales expresados mediante la ecuación III.4.1, se presentan en los párrafos siguientes:

Cafeína

El análisis estadístico de la ecuación III.4.1 aplicado a los datos experimentales de la cafeína se dan en la tabla A.7 y A.8. Del análisis surge que las diferencias entre las pendientes son significativas ($P < 0,05$), excepto los valores de la pendiente para 50 y 60 °C entre las cuales no existen diferencias significativas ($P > 0,05$). Los valores de las constantes teóricas adimensionales calculadas a partir de estas pendientes se dan en la tabla III.8.

Tabla III.8: Valores de los coeficientes teóricos de partición, para la cafeína, calculados a partir de las pendientes de la ecuación III.3.8, para las temperaturas de 40 °C, 50 °C, 60 °C y 70 °C.

Temperatura (°C)	K' (kg.dm ⁻³)	r ²
40	0,306±0,033	0,890
50	0,431±0,031 ^a	0,946
60	0,453±0,055 ^a	0,868
70	0,646±0,059	0,916

^a No existen diferencias significativas a un nivel del 95%.

^a El valor de K' para los datos combinados es de 0,442±0,045 kg.dm⁻³

Se puede notar de la tabla III.8 que el valor del coeficiente de partición teórico se duplica para una variación de temperatura de 40 a 70 °C. Estos resultados son diferentes a los obtenidos mediante la ecuación III.1.8, y se muestran más acorde con lo observado de los datos experimentales.

Sólidos solubles totales

El análisis estadístico de la ecuación III.4.1 aplicado a los datos experimentales de los sólidos solubles totales se presentan en la tabla A.9. Del análisis surge que las diferencias entre las pendientes no son significativas ($P > 0,05$). El valor de la pendiente calculada a partir de todos los datos, como pertenecientes a una misma población es de $2,621 \pm 0,5176$, que nos da un coeficiente teórico de partición para los sólidos solubles totales de $0,848 \pm 0,140$ kg.dm⁻³.

Evidentemente, la modificación propuesta al método no resulta suficientemente sensible como para detectar lo observado experimentalmente, que el equilibrio de los SST se

desplaza en el sentido de una mayor disolución de los mismos en la solución cuando se incrementa la temperatura.

Sólidos solubles excluida la cafeína

El análisis estadístico de la ecuación III.4.1 aplicado a los datos experimentales de los sólidos solubles totales se presentan en la tabla A.10. Del análisis surge que las diferencias entre las pendientes no son significativas ($P > 0,05$). El valor de la pendiente calculada a partir de todos los datos, como pertenecientes a una misma población es de $2,647 \pm 0,5218$, que nos da un coeficiente teórico de partición para los sólidos solubles totales de $0,840 \pm 0,138 \text{ kg.dm}^{-3}$. Se puede hacer aquí la misma observación que para los SST.

III.4.3 *Variación de los coeficientes teóricos de partición con la temperatura.*

Como ya se mencionó la influencia de la temperatura sobre el equilibrio se puede realizar mediante la aplicación de la ecuación de vant' Hoff:

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_0}{R} \quad \text{III.1.9}$$

Aplicando la ecuación de vant' Hoff, se obtiene un valor del cambio de la entalpía estándar de extracción para la cafeína de $22,22 \pm 0,79 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($r^2 = 0,998$), cuyo valor es coincidente con el valor de 23 kJ.mol^{-1} obtenido por Spiro y Siddique (1981) para la cafeína en té Koonsong Broken Pekoe para el rango de temperaturas de $79,5$ a $94,0$ °C.

Como ya se analizó en los párrafos anteriores los valores de los coeficientes teóricos de partición para los sólidos solubles totales y los sólidos solubles excluida la cafeína no son dependientes de la temperatura en el rango de temperaturas estudiado.

III.4.4 *Resultados obtenidos a partir de la aplicación del modelo de Spiro y Siddique modificado, para el cálculo del coeficiente teórico adimensional de partición.*

El coeficiente teórico adimensional se calcula a partir de la ecuación III.3.2:

$$\frac{\rho_{\infty}}{C_{i\infty}} = \frac{\rho_{\infty} \cdot V}{w \cdot x_0} + \frac{1}{K'' \cdot x_0} \quad \text{III.3.2}$$

en este caso también para el análisis se modificó la ecuación de manera que el coeficiente teórico adimensional no esté en el valor de la intersección con el eje y, sino que se pueda calcular a partir de la pendiente:

$$\frac{\rho_{\infty} \cdot w}{C_{i\infty}} = \frac{\rho_{\infty} \cdot V}{x_0} + \frac{w}{K'' \cdot x_0} \quad \text{III.4.2}$$

Esta es la ecuación de una recta para w/c_{∞} vs w de la cual a partir de la pendiente se puede calcular K'' . Los datos experimentales de c_{∞}/ρ_{∞} para el cálculo del coeficiente de partición adimensional para la cafeína, los SST y los SSEC se observan en las tablas A.11, A.12 y A.13.

Cafeína

El análisis estadístico de la ecuación III.4.2 aplicado a los datos experimentales de la cafeína se presenta en las tablas A.14 y A.15. Del análisis surge que las diferencias entre las pendientes son significativas ($P < 0,05$), excepto los valores de la pendiente para 50 y 60 °C entre las cuales no existen diferencias significativas ($P > 0,05$). Los valores de los coeficientes teóricos adimensionales calculados a partir de estas pendientes se observan en la tabla III.9.

Tabla III.9: Valores de los coeficientes teóricos adimensionales de partición, para la cafeína, calculados a partir de las pendientes de la ecuación III.4.1, para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

T (°C)	K''	r^2
40	0,286±0,029	0,901
50	0,394±0,026 ^a	0,954
60	0,412±0,045 ^a	0,887
70	0,570±0,047	0,931

^a No existen diferencias significativas a un nivel del 95%.

^a El valor de K' para los datos combinados es de 0,404±0,0037

Sólidos solubles totales

El análisis estadístico de la ecuación III.4.2 aplicado a los datos experimentales de los sólidos solubles totales se da en la tabla A.16. Del análisis surge que las diferencias entre las pendientes no son significativas ($P > 0,05$). El valor de la pendiente calculada a partir de todos los datos, como pertenecientes a una misma población es de

3,024±0,5154, que nos da un coeficiente teórico de partición para los sólidos solubles totales de 0,628±0,107 kg.dm⁻³.

Sólidos solubles excluida la cafeína

El análisis estadístico de la ecuación III.4.2 aplicado a los datos experimentales de los sólidos solubles totales se da en la tabla A.17. Del análisis surge que las diferencias entre las pendientes no son significativas (P>0,05). El valor de la pendiente calculada a partir de todos los datos, como pertenecientes a una misma población es de 3.075 ± 0.5217, que nos da un coeficiente teórico de partición para los sólidos solubles totales de 0,618±0,105 kg.dm⁻³.

III.4.5 *Variación de los coeficientes teóricos adimensionales de partición con la temperatura.*

A partir de los valores de los coeficientes teóricos adimensionales dados en la tabla III.9, aplicando la ecuación de van't Hoff, se obtuvo el valor del cambio de la entalpía estándar de extracción para la cafeína, el valor es de 20,69±0,44 kJ.mol⁻¹, valor que se encuentra en el rango del calculado para los coeficientes teóricos de partición para el té negro Koonsong Broken Pekoe para el rango de temperaturas de 79,5 a 94,0 °C informados por Spiro y Siddique (1981).

Los valores de los coeficientes teóricos adimensionales de partición para los sólidos solubles totales y para los sólidos solubles excluida la cafeína, no dependen de la temperatura para el rango de temperatura estudiado, como se analizó más arriba.

III.4.6 *Cálculo del coeficiente verdadero de partición.*

El coeficiente verdadero de partición incluye dentro de su cálculo el agua que es absorbida por la hoja y la pérdida de los sólidos solubilizados que pasan al extracto. Su cálculo se realiza mediante la ecuación:

$$\frac{1}{K'} = \frac{A}{K} - V_n \quad \text{III.1.11}$$

de donde se puede obtener el valor de K a partir de:

$$K = \frac{A}{\frac{1}{K'} + V_n}$$

III.4.3

Los valores de A y V_n se presentan en la tabla III.10 en función de la relación yerba agua y de la temperatura. En la tabla III.10 se puede observar que la relación entre la masa de la hoja hinchada y la masa de la hoja original A y el volumen de líquido retenido en la hoja por unidad de masa de la hoja original V_n disminuyen cuando la relación yerba agua se incrementa, pero sufren poca variación en su valor con el incremento de la temperatura de extracción.

Cafeína

Los valores para los coeficientes verdaderos de partición calculados según la ecuación III.4.3, se muestran en la tabla III.11.

Realizado un ANOVA para analizar la influencia de la relación sólido líquido para cada temperatura se encuentra que la relación sólido líquido no tiene influencia significativa sobre el valor del coeficiente de partición verdadero ($P > 0,05$) para todas las temperaturas ensayadas.

Realizado un ANOVA para analizar la influencia de la temperatura sobre el valor del coeficiente verdadero de partición para cada relación sólido-líquido estudiada se observa que la temperatura tiene una influencia significativa ($P < 0,05$) para todas las relaciones sólido líquido estudiadas, excepto los valores correspondientes a las temperaturas de 50 y 60 °C (Test de Tukey) que no presentan diferencias significativas ($P > 0,05$).

Sólidos solubles totales

La aplicación de la ecuación III.4.3 al cálculo de los coeficientes verdaderos de partición para los sólidos solubles totales, se realiza sobre el valor del coeficiente teórico de partición que se obtuvo, dado que no es función de la temperatura. El valor medio del coeficiente verdadero de partición para los sólidos solubles totales dentro del rango de temperaturas de 40 a 70 °C, es $0,960 \pm 0,050 \text{ Kg.dm}^{-3}$

Sólidos solubles excluida la cafeína

La aplicación de la ecuación III.4.3 al cálculo de los coeficientes verdaderos de partición para los sólidos solubles excluida la cafeína, se debe hacer sobre el único valor del coeficiente teórico de partición que se obtuvo, dado que no es función de la temperatura. El valor medio del coeficiente verdadero de partición para los sólidos solubles totales en del rango de temperaturas de 40 a 70 °C, es $0,958 \pm 0,050 \text{ kg.dm}^{-3}$.

Tabla III.10: Valores de A y V_n para diferentes relaciones sólido/líquido y diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Peso yerba mate en 200 ml de agua (kg.)	A	V_n
40	0,005	5,1	4,1
	0,010	4,5	3,4
	0,015	4,1	3,1
	0,020	4,0	3,0
	0,025	3,7	2,7
	<i>Promedio</i>	4,3	3,3
50	0,005	4,9	3,9
	0,010	4,4	3,4
	0,015	4,2	3,1
	0,020	3,9	2,9
	0,025	3,8	2,7
	<i>Promedio</i>	4,2	3,2
60	0,005	5,0	4,0
	0,010	4,2	3,1
	0,015	3,7	2,7
	0,020	3,7	2,6
	0,025	3,8	2,7
	<i>Promedio</i>	4,1	3,0
70	0,005	5,0	4,1
	0,010	4,1	3,1
	0,015	3,6	2,7
	0,020	3,8	2,8
	0,025	3,7	2,8
	<i>Promedio</i>	4,0	3,1

Tabla III.11: Valores de los coeficientes verdaderos de partición, para la cafeína, calculados a partir de la ecuación III.4.2, para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Temperatura (°C)	Peso yerba mate en 200 ml de agua (kg.)	K
40	0,005	0,664±0,032
	0,010	0,644±0,034
	0,015	0,613±0,033
	0,020	0,608±0,033
	0,025	0,589±0,034
	Promedio	0,624±0,033
50	0,005	0,769±0,021
	0,010	0,749±0,022
	0,015	0,753±0,023
	0,020	0,726±0,023
	0,025	0,734±0,024
	Promedio	0,746±0,023^a
60	0,005	0,775±0,034
	0,010	0,757±0,038
	0,015	0,718±0,039
	0,020	0,733±0,041
	0,025	0,738±0,040
	Promedio	0,744±0,038^a
70	0,005	0,865±0,022
	0,010	0,858±0,027
	0,015	0,822±0,028
	0,020	0,849±0,028
	0,025	0,826±0,027
	Promedio	0,844±0,027

^a no presentan diferencia significativas a un nivel de confianza del 95%.

Para los coeficientes teóricos adimensionales y los coeficientes verdaderos de partición se debe hacer el mismo comentario que se hizo para los coeficientes de partición teóricos, respecto a la sensibilidad del método para detectar la influencia de la temperatura sobre los coeficientes correspondientes a los SST y los SSEC.

III.4.7 Variación de los coeficientes verdaderos de partición con la temperatura.

A partir de los valores de los coeficientes teóricos adimensionales dados en la tabla III.10, aplicando la ecuación de van't Hoff, se obtuvo el valor del cambio de la entalpía estándar de extracción para la cafeína, el valor es de $8,80 \pm 0,95 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Los valores de los coeficientes verdaderos de partición para los sólidos solubles totales y para los sólidos solubles excluida la cafeína, no dependen de la temperatura para el rango de temperatura estudiado, como se analizó más arriba.

III.4.8 *Coficiente de partición teórico calculado sobre sólidos no solubilizables*

Este coeficiente tiene como base de cálculo los sólidos que no se solubilizan durante la extracción, es decir lo que se puede llamar los inertes en este proceso. El valor de K''' se dedujo en III.3.2.1 como:

$$K''' = K' \cdot (1 - x_{SST0}) \quad \text{III.3.6}$$

donde x_{SST0} es la fracción de los sólidos solubles totales en la hoja original en kg./kg.

Cafeína

Los valores de los coeficientes de partición teóricos calculados sobre los sólidos no solubilizables para la cafeína se dan en la tabla III.11.

Tabla III.11: Valores de los coeficientes teóricos de partición calculados sobre los sólidos no solubilizables, para la cafeína, para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Temperatura (°C)	K' (kg, dm ⁻³)	r^2
40	0,168±0,018	0,890
50	0,237±0,017 ^a	0,946
60	0,249±0,030 ^a	0,868
70	0,355±0,032	0,916

^a No existen diferencias significativas a un nivel del 95%,

^a El valor de K' para los datos combinados es de 0,243±0,025 kg, dm⁻³

Un ANOVA indica que existen diferencias significativas entre las medias de los coeficientes de partición teóricos calculados sobre los sólidos no solubilizados ($P < 0,05$), excepto entre los valores correspondiente a 50 y 60°C.

Sólidos solubles totales

El valor del coeficiente de partición calculado sobre los sólidos no solubilizados para los sólidos solubles totales es 0.466±0,077 kg, dm⁻³, para el rango de temperatura entre 40 °C y 70 °C.

Sólidos solubles excluida la cafeína

El valor del coeficiente de partición calculado sobre los sólidos no solubilizados para los sólidos solubles totales es $0.462 \pm 0,076 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$, para el rango de temperatura entre 40 y 70 °C.

III.4.9 *Variación de los coeficientes de partición teórico calculados sobre sólidos no solubilizables, con la temperatura.*

A partir de los valores de los coeficientes de partición teóricos calculados sobre los sólidos no solubilizables, dados en la tabla III.11, aplicando la ecuación de van't Hoff, se obtuvo el valor del cambio de la entalpía estándar de extracción para la cafeína, el valor es de $20,46 \pm 2,67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Los valores de los coeficientes verdaderos de partición para los sólidos solubles totales y para los sólidos solubles excluida la cafeína, no dependen de la temperatura para el rango de temperatura estudiado, como se analizó más arriba.

III.4.10 *Calculo de los coeficientes de partición para cada relación yerba mate:agua y cada temperatura.*

En virtud que los resultados obtenidos en los párrafos anteriores, mediante el análisis de Spiro y Siddique (1981), no permiten un análisis de la variación con la temperatura de los coeficientes teóricos de partición K , se calculan los valores de los coeficientes teóricos de partición mediante la ecuación III.1.10 para cada relación yerba mate:agua a las temperaturas estudiadas, con la finalidad de obtener los valores de los coeficientes de partición y estudiar la influencia de la relación sólido-líquido y de la temperatura sobre el equilibrio de la extracción acuosa de yerba mate.

Cafeína

Los valores de los coeficientes teóricos de partición para la cafeína, calculados de acuerdo a la ecuación III.1.10, para las diferentes relaciones yerba:agua y para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C se dan en la tabla A.18. Los promedios de los tres valores calculados en las tablas a partir de las tres repeticiones de la experiencia se encuentran graficadas en la figura III.5. Los valores promedios de los coeficientes teóricos de partición para la cafeína se incrementan con el aumento de la relación yerba:agua y la temperatura. Estos valores son mucho menores que los obtenidos por el

modelo de Spiro y Siddique (1981), debido fundamentalmente a que este modelo calcula el valor de K' para una relación yerba:agua ficticia obtenida mediante una extrapolación al valor de la intersección del eje de las ordenadas cuando la relación l/w tiende a cero, esto significaría un valor de w , mucho más elevado del que se manejó en las experiencias.

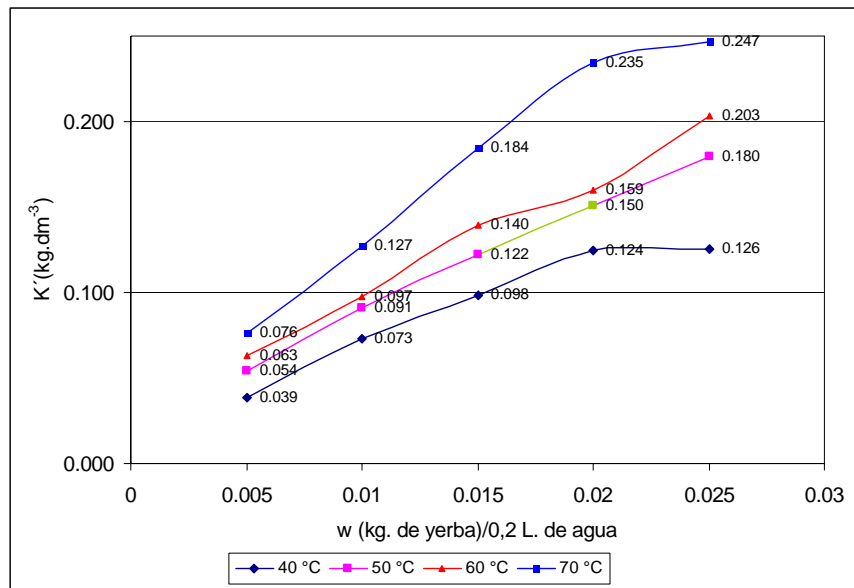


Figura III.5: Valores de los coeficientes de partición teóricos para la cafeína, valores promedios, para diferentes relaciones yerba:agua y para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Se puede representar la variación de los coeficientes teóricos de partición para la cafeína con la relación yerba mate agua (g/0,2L) mediante una familia de rectas donde cada una corresponde a una de las temperaturas de la experiencia:

40° C

$$K' = (0.0045 \pm 0.00066) \cdot (\text{relación yerba : agua}) (g/0,2L) + 0.0245 \pm 0.0109 \quad (r^2=0.940) \quad III.4.4$$

50° C

$$K' = (0.0062 \pm 0.00019) \cdot (\text{relación yerba : agua}) (g/0,2L) + 0.0261 \pm 0.00315 \quad (r^2=0.997) \quad III.4.5$$

60° C

$$K' = (0.0068 \pm 0.00040) \cdot (\text{relación yerba : agua}) (g/0,2L) + 0.0298 \pm 0.00671 \quad (r^2=0.990) \quad III.4.6$$

70° C

$$K' = (0.0090 \pm 0.00097) \cdot (\text{relación yerba : agua}) (g/0,2L) + 0.0388 \pm 0.0162 \quad (r^2=0.966) \quad III.4.7$$

Sólidos solubles totales

Los valores de los coeficientes teóricos de partición para los sólidos solubles totales, calculados de acuerdo a la ecuación III.1.10, para las diferentes relaciones yerba:agua y

para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C se dan en la tabla A.19. Los promedios de los tres valores calculados en las tablas a partir de las tres repeticiones de la experiencia se encuentran graficadas en la figura III.6. Los valores promedios de los coeficientes teóricos de partición para los sólidos solubles totales se incrementan con el aumento de la relación yerba:agua y la temperatura. Los valores de los coeficientes teóricos de partición calculados por la ecuación III.1.10 para los sólidos solubles totales son menores que los dados por el método de Spiro y Siddique (1981), por las razones ya discutidas en el párrafo III.4. Los coeficientes teóricos de partición para los sólidos solubles totales son mayores que para la cafeína, lo que significa que en el equilibrio un mayor porcentaje de SST pasan al líquido comparados con la cafeína. En las hojas hinchadas la relación concentración de cafeína/concentración SST se incrementará.

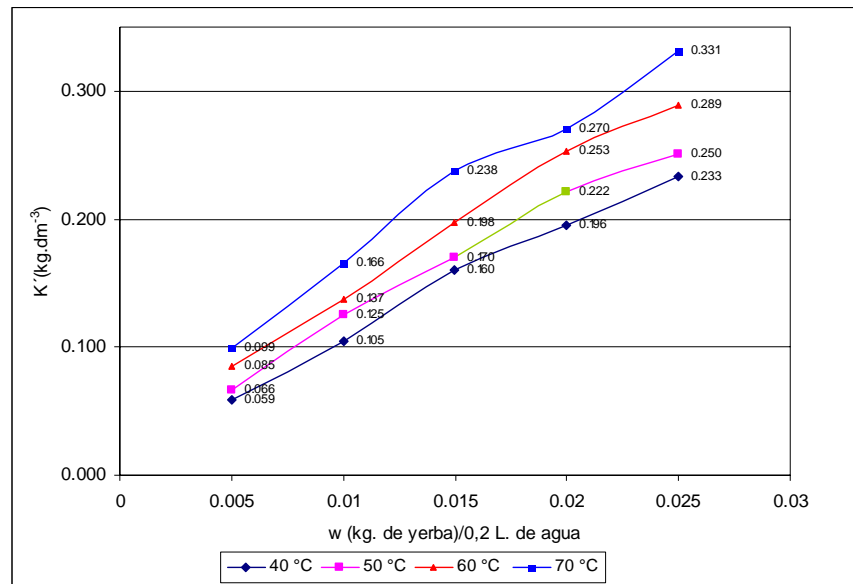


Figura III.6: Valores de los coeficientes de partición teóricos para los sólidos solubles totales, valores promedios, para diferentes relaciones yerba:agua y para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Se puede representar la variación de los coeficientes teóricos de partición para los SST con la relación yerba mate agua (g/0,2L) mediante una familia de rectas donde cada una corresponde a una de las temperaturas de la experiencia:

40° C

$$K' = (0.0087 \pm 0.00042) \cdot (\text{relación yerba : agua}) (g/0,2L) + 0.0189 \pm 0.0071 \quad (r^2=0.993) \quad \text{III.4.8}$$

50° C

$$K' = (0.0093 \pm 0.00059) \cdot (\text{relación yerba : agua}) (g/0,2L) + 0.0271 \pm 0.0098 \quad (r^2=0.997) \quad \text{III.4.9}$$

60° C

$$K' = (0.1048 \pm 0.00049) \cdot (\text{relación yerba : agua}) (\text{g}/0,2\text{L}) + 0.0352 \pm 0.0081 \quad (r^2=0.988) \quad \text{III.4.10}$$

70° C

$$K' = (0.1136 \pm 0.00076) \cdot (\text{relación yerba : agua}) (\text{g}/0,2\text{L}) + 0.0504 \pm 0.0126 \quad (r^2=0.987) \quad \text{III.4.11}$$

Sólidos solubles excluida la cafeína

Los valores de los coeficientes teóricos de partición para los sólidos solubles excluida la cafeína, calculados de acuerdo a la ecuación III.1.10, para las diferentes relaciones yerba:agua y para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C se dan en la tabla A.20. Los promedios de los tres valores calculados en las tablas a partir de las tres repeticiones de la experiencia se encuentran graficadas en la figura III.7. Los valores individuales promedios de los coeficientes teóricos de partición para los sólidos solubles excluida la cafeína se incrementan cuando se incrementa la relación yerba:agua y cuando se incrementa la temperatura. Los valores de los coeficientes teóricos de partición calculados por la ecuación III.1.10 para los sólidos solubles excluida la cafeína son menores que los dados por el método de Spiro y Siddique, por las razones ya discutidas en el párrafo III.4. Los coeficientes teóricos de partición para los sólidos solubles excluida la cafeína son mayores que para la cafeína, lo que significa que en el equilibrio un mayor porcentaje de SSEC pasan al líquido comparados con la cafeína. En las hojas hinchadas la relación concentración de cafeína/ concentración SSEC se incrementará.

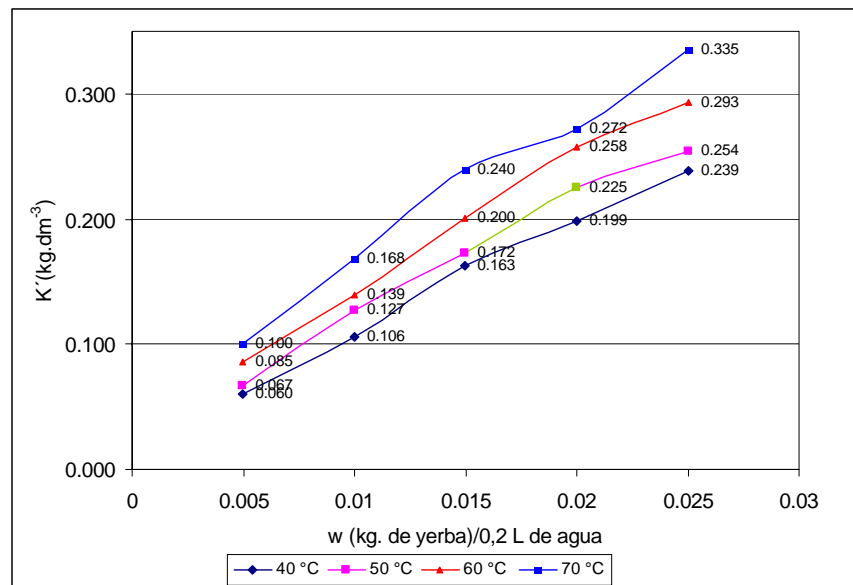


Figura III.7: Valores de los coeficientes de partición teóricos para los sólidos solubles excluida la cafeína, valores promedios, para diferentes relaciones yerba:agua y para las temperaturas de 40 °C, 50 °C, 60 °C y 70 °C.

Se puede representar la variación de los coeficientes teóricos de partición para los SSEC con la relación yerba mate agua (g/0,2L) mediante una familia de rectas donde cada una corresponde a una de las temperaturas de la experiencia:

40° C

$$K' = (0.0090 \pm 0.00042) \cdot (\text{relación yerba : agua}) (g/0,2L) + 0.0181 \pm 0.0069 \quad (r^2=0.994) \quad III.4.12$$

50° C

$$K' = (0.0094 \pm 0.00059) \cdot (\text{relación yerba : agua}) (g/0,2L) + 0.0274 \pm 0.0098 \quad (r^2=0.988) \quad III.4.13$$

60° C

$$K' = (0.1070 \pm 0.00053) \cdot (\text{relación yerba : agua}) (g/0,2L) + 0.0345 \pm 0.0088 \quad (r^2=0.993) \quad III.4.14$$

70° C

$$K' = (0.1148 \pm 0.00076) \cdot (\text{relación yerba : agua}) (g/0,2L) + 0.0508 \pm 0.0127 \quad (r^2=0.987) \quad III.4.15$$

Variación de los coeficientes teóricos de partición con la temperatura.

Se estudia la influencia de la temperatura aplicando la ecuación de van't Hoff a los datos de las tablas A.18, A.19 y A.20. En la tabla A.21 se da el análisis estadístico de la influencia de la temperatura sobre los coeficientes teóricos de la cafeína, para las diferentes relaciones yerba:agua estudiadas. Del análisis surge que la variación de los coeficientes teóricos con la temperaturas es independiente de la relación sólido-líquido ($P > 0,05$) y que por lo tanto se puede tomar un valor calculado sobre la población total de datos para la pendiente de la gráfica $\ln K' \text{ vs } 1/T$. El valor de la pendiente de la recta es $-2146.07 \pm 941,2$. El valor correspondiente del cambio de entalpía de extracción para la cafeína es $18,2 \pm 8,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En la tabla A.22 se presenta el análisis estadístico de la influencia de la temperatura sobre los coeficientes teóricos de los sólidos solubles totales, para las diferentes relaciones yerba:agua estudiadas. La relación yerba:agua no tiene influencia significativa ($P > 0,05$) en la pendiente de la ecuación de van't Hoff para los coeficientes de partición teóricos de los sólidos solubles totales, el valor de la pendiente es de -1515 ± 1067 y el valor del cambio de entalpía estándar de extracción es de $12,6 \pm 8,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En la Tabla A.23 se presenta el análisis estadístico de la influencia de la temperatura sobre los coeficientes teóricos de los sólidos solubles excluida la cafeína, para las diferentes relaciones yerba:agua estudiadas. Para los sólidos solubles excluida la cafeína la pendiente de la ecuación de van't Hoff es de -1490 ± 1069 y el

valor del cambio de la entalpía de extracción es de $12,4 \pm 8,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La relación yerba:agua no tiene influencia significativa ($P > 0,05$) en estos parámetros.

Es evidente que el valor del cambio de la entalpía estándar de extracción para la cafeína se encuentra en el orden del calculado mediante el modelo modificado de Spiro y Siddique (1981), así como de los valores informados por estos investigadores para el té negro Koonsong Broken Pekoe para el rango de temperatura de 79,5 a 94,0 °C. Sin embargo, para los sólidos solubles totales y los sólidos solubles excluida la cafeína, el análisis realizado mediante el modelo de Spiro y Siddique (1981) indicaba que la variación de los coeficientes con la temperatura no era significativa, mientras que el análisis realizado a partir de los cálculos para cada relación yerba:agua en el rango de temperaturas de trabajo permite inferir que la temperatura tiene significativa influencia sobre el equilibrio en los SST y los SSEC, mientras que la relación yerba:agua no influye significativamente ($P > 0,05$) sobre el valor del cambio de la entalpía estándar de extracción.

III.4.11 *Rendimientos de extracción*

Los rendimientos de extracción para la cafeína, los sólidos solubles totales y los sólidos solubles excluida la cafeína se dan en las tablas A.24, A.25 y A.26.

Cafeína

Los rendimientos de extracción para la cafeína, para las diferentes relaciones yerba:agua estudiadas y para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C se encuentran graficados en la figura III.8.

Los rendimientos de extracción de la cafeína de las hojas de yerba mate se incrementan con el incremento de la temperatura de extracción, disminuyendo cuando se incrementa la relación yerba agua, el valor máximo del rendimiento se encuentra para la combinación de la más baja relación yerba:agua estudiada (0,005 kg. de yerba / 0,2 L, de agua) y la más alta temperatura de ensayo (70 °C), dando un valor del 75,2 % de la cafeína de la hoja extraída. El mínimo valor de rendimiento se obtiene para la combinación de la mayor relación yerba:agua (0,025 kg. de yerba / 0,2 L, de agua) y la mínima temperatura de ensayo (40 °C) con un 50,1 % de la cafeína extraída de la hoja.

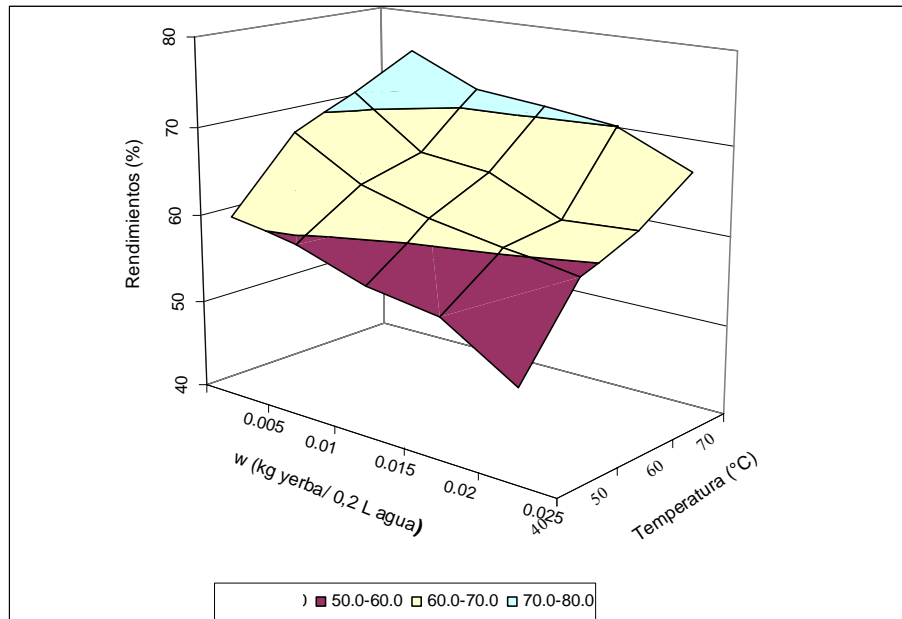


Figura III.8: Rendimientos de extracción de cafeína en función de las relaciones yerba:agua y de la temperatura.

Sólidos solubles totales

Los rendimientos de extracción para los sólidos solubles totales, para las diferentes relaciones yerba:agua estudiadas y para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C se encuentran graficados en la figura III.9.

Los rendimientos de extracción de sólidos solubles totales de las hojas de yerba mate se incrementan con el incremento de la temperatura de extracción, disminuyendo cuando se incrementa la relación yerba:agua, el valor máximo del rendimiento se obtiene para la combinación de la más baja relación yerba:agua estudiada (0,005 kg. de yerba / 0,2 L, de agua) y la más alta temperatura de ensayo (70 °C), dando un valor del 79,8 % de los sólidos solubles totales extraídos de la hoja. El mínimo valor de rendimiento corresponde a la combinación de la mayor relación yerba:agua (0,025 kg. de yerba / 0,2 L, de agua) y la mínima temperatura de ensayo (40 °C), con un 65,1 % de los sólidos solubles totales extraídos de la hoja.

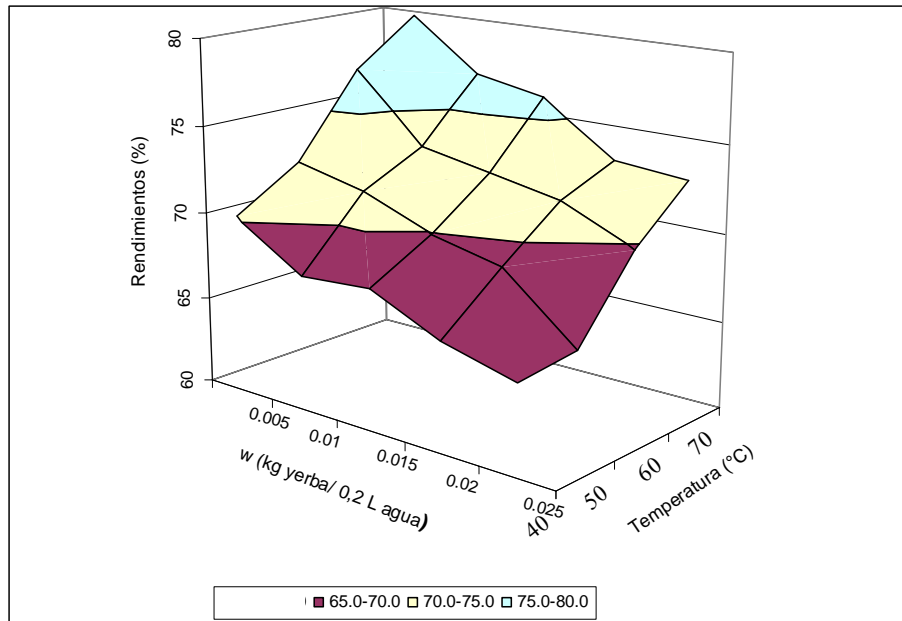


Figura III.9: Rendimientos de extracción de los sólidos solubles totales en función de las relaciones yerba:agua y de la temperatura.

Sólidos solubles excluida la cafeína

Los rendimientos de extracción para los sólidos solubles excluida la cafeína, para las diferentes relaciones yerba:agua estudiadas y para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C se encuentran graficados en la figura III.10.

Los rendimientos de extracción de sólidos solubles excluida la cafeína de las hojas de yerba mate se incrementan con el incremento de la temperatura de extracción, disminuyendo cuando se incrementa la relación yerba agua, el valor máximo del rendimiento se obtiene para la combinación de la más baja relación yerba:agua estudiada (0,005 kg. de yerba / 0,2 L, de agua) y la más alta temperatura de ensayo (70 °C), dando un valor del 80,0 % de los sólidos solubles totales extraídos de la hoja. El mínimo valor de rendimiento correspondiente a la combinación de la mayor relación yerba:agua (0,025 kg. de yerba / 0,2 L, de agua) y la mínima temperatura de ensayo (40 °C), con un 65,7 % de los sólidos solubles totales extraídos de la hoja.

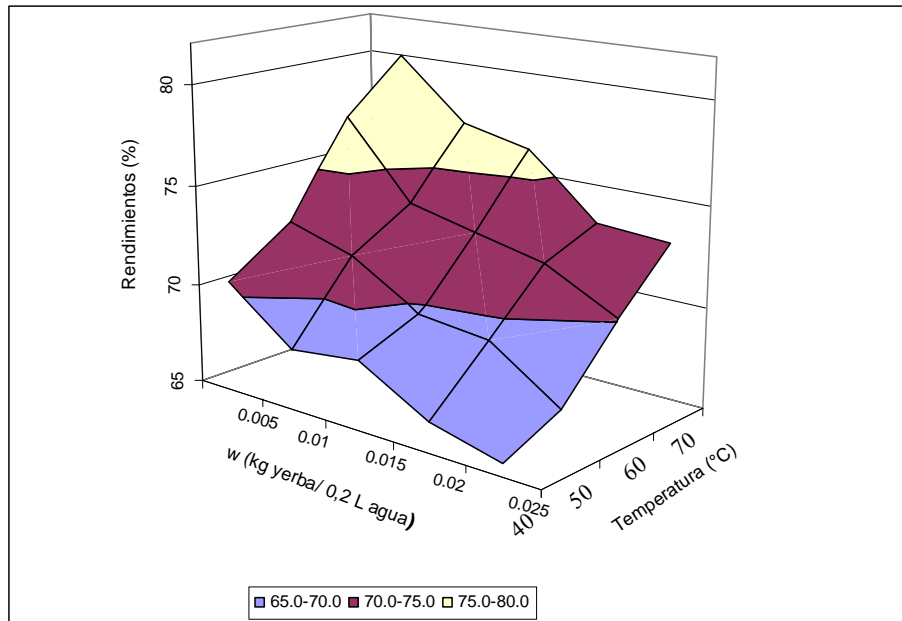


Figura III.10: Rendimientos de extracción de los sólidos solubles excluida la cafeína, en función de las relaciones yerba:agua y de la temperatura.

Variación de los rendimientos (%) con la temperatura.

Si bien la ecuación de van't Hoff es aplicable al equilibrio químico el modelo de la misma resulta apropiado para realizar el análisis de la influencia de la temperatura en otros casos que no sean específicos de equilibrio. Los rendimientos son también, en este caso los rendimientos en los equilibrios de extracción y por lo tanto se utilizará la ecuación de van't Hoff para analizar como influye la temperatura sobre los mismos.

En las tablas A.27, A.28 y A.29 se presentan los análisis estadísticos de los datos al aplicar la ecuación de van't Hoff para la cafeína, sólidos solubles totales y sólidos solubles excluida la cafeína, respectivamente. Del análisis surge que los rendimientos (%) dependen de la temperatura para todas las relaciones yerba:agua ensayadas (las pendientes de las rectas $\ln(\text{Rendimiento } \%)$ vs $1/T$. son significativamente distintas de cero). Para la cafeína, la relación yerba:agua no tiene una influencia significativa ($P > 0,05$) sobre la pendiente de la recta de van't Hoff, siendo el valor promedio de $-779,3 \pm 126,4$, lo que da un valor del cambio de entalpía estándar de $6,5 \pm 1,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Para la los sólidos solubles totales, la relación yerba:agua no tiene una influencia significativa ($P > 0,05$) sobre la pendiente de la recta de van't Hoff, siendo el valor promedio de la misma de $-416,3 \pm 73,9$, lo que da un valor del cambio de entalpía

estándar de $3,5 \pm 0,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para los sólidos solubles excluida la cafeína, relación yerba:agua tampoco tiene una influencia significativa ($P > 0,05$) sobre la pendiente de la recta de van't Hoff, siendo el valor promedio de la misma de $-403,0 \pm 69,6$, lo que da un valor del cambio de entalpía estándar de $3,4 \pm 0,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

III.5 Conclusiones del Capítulo

En el presente capítulo se analizaron los datos de equilibrio para la extracción sólido-líquido de componentes solubles de yerba mate con agua. Con el objeto de obtener resultados comparativos, se utilizó para el análisis la metodología propuesta por Spiro y Siddique (1981) y Price y Spiro (1985), metodología aplicada en la literatura para el estudio del equilibrio sólido líquido para diferentes tés. La aplicación de la misma dio resultados con un elevado grado de incertidumbre, causada fundamentalmente por que, para el cálculo del coeficiente teórico de partición, se utiliza la intersección con el eje “y”, de la recta de regresión de $1/c_{\infty}$ vs. $1/w$. El valor de la intersección es relativamente pequeño con respecto a los valores de $1/c_{\infty}$, es obtenido por extrapolación fuera del rango de los datos experimentales y normalmente estos influyen con mucho peso sobre los valores de la intersección. Los resultados obtenidos no permitieron realizar conclusiones respecto del equilibrio en la extracción de componentes solubles en agua y su variación con la temperatura.

Se modificó la ecuación de Spiro y Siddique (1981) de manera que el valor del coeficiente teórico de partición, no se encuentre en la intersección sino en la pendiente. Esto permitió analizar de manera más conveniente los resultados.

La modificación de la ecuación de Spiro y Siddique (1981) permitió un análisis con menor incertidumbre que con la forma original, se pudo establecer la significativa dependencia de los coeficientes de partición con la temperatura para la cafeína, pero aún sus resultados dan una relativamente baja o no significativa dependencia de los coeficientes de partición para los SST y SSEC con la temperatura, que no concuerda con lo evidenciado por los resultados experimentales.

El análisis de los resultados obtenidos mediante la aplicación del método de Spiro y Siddique (1981) muestra que los valores de los coeficientes de partición teóricos de los tres componentes analizados son menores que 1,0, esto significa que existe una

tendencia de los componentes en permanecer en las hojas hinchadas, más que a pasar a la fase acuosa.

El valor del coeficiente teórico de partición para la cafeína en yerba mate a 60 °C es de 0,453 kg.dm⁻³, a la misma temperatura, Price y Spitzer (1993) informaron un coeficiente de 0,230 kg.dm⁻³ para la cafeína en té verde Sen Cha, diferencias en el procesamiento, (en el té verde la inactivación enzimática se hace con vapor vivo a temperaturas inferiores a 100 °C, mientras que la yerba es sometida a gases calientes entre 280 y 350 °C) y de la estructura de las hojas pueden hacer que la cafeína tenga una mayor tendencia a pasar a la solución en el caso de las hojas de yerba mate.

Los valores de los coeficientes teóricos de partición para la cafeína son menores que los de los SST y los SSEC, lo que significa que los SSEC se encontrarán en menores cantidades en las hojas hinchadas, después de la extracción, que en la hoja original, o dicho de otra manera que las relaciones [Caf]/[SST] y [Caf]/[SSEC] en la hoja se incrementan después de la extracción con relación a los valores de la hoja original.

Los valores de los coeficientes teóricos de las SST y de los SSEC son muy similares, dado que estos últimos constituyen el 96,6 % de los SST. La influencia de la temperatura sobre los coeficientes teóricos de partición es significativa para la cafeína ($P < 0,05$) pero no así para los SST y los SSEC ($P > 0,05$). Para la cafeína el valor del cambio de la entalpía estándar de extracción es de $22,22 \pm 0,79$ kJ.mol⁻¹ ($r^2 = 0,998$), cuyo valor es coincidente con el valor de 23 kJ.mol⁻¹ obtenido por Spiro y Siddique (1981) para la cafeína en té Koonsong Broken Pekoe para el rango de temperaturas de 79,5 a 94,0 °C.

Los coeficientes teóricos adimensionales tienen un comportamiento similar a los coeficientes teóricos, también muestran valores menores para la cafeína que para los SST y SSEC. Se obtuvo el valor del cambio de la entalpía estándar de extracción para la cafeína de $20,69 \pm 0,44$ kJ.mol⁻¹, valor que se encuentra en el rango del calculado para los coeficientes teóricos de partición para el té negro Koonsong Broken Pekoe para el rango de temperaturas de 79,5 a 94,0 °C informados por Spiro y Siddique (1981).

Los coeficientes verdaderos de partición, que tienen en cuenta el hinchamiento de las hojas y la pérdida de solubles, dan valores para la cafeína entre 0,624 a 40 °C a 0,844 a 70 °C, se debe tener en cuenta aquí que las hojas tiene unos 3,0 a 3,3 kg. de extracto por kg. de hoja original, es decir que un gran proporción de esta fase está constituida por

extracto, lo que lleva a que la concentración de los componentes en la hoja hinchada y la solución se acerquen. Para los SST y los SSEC, los valores del coeficiente son cercanos a 1,0 ($0,960 \pm 0,050$ para los SST y $0,958 \pm 0,050$ para los SSEC), lo que significa que no existe una preferencia en los componentes a concentrarse en una o por otra fase en el equilibrio.

Buscando un análisis con mayor ajuste a la realidad, se obtuvieron coeficientes de partición teóricos aplicando un balance de masa para calcular la concentración en la hoja hinchada a partir de las concentraciones de los extractos en el equilibrio (Ecuación III.1.10). Mediante esta metodología se pudo calcular los valores de los coeficientes de partición teóricos para las diferentes relaciones yerba:agua y las distintas temperaturas del ensayo. Se notó que los valores de los coeficientes teóricos calculados se incrementan con el incremento de la relación yerba:agua y con el incremento de la temperatura, que condice con la observación de los datos experimentales. Del análisis de estos coeficientes se puede ver que la influencia de la temperatura sobre los coeficientes de la cafeína es más significativa que para los SST y los SSEC, el valor del cambio de la entalpía estándar de extracción para la cafeína es de $18,2 \pm 8,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$, mientras que para los SST y los SSEC son de $12,6 \pm 8,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y $12,4 \pm 8,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivamente. Si se comparan estos resultados con los obtenidos a partir del modelo de Spiro y Siddique (1981) se puede notar que para la cafeína, el valor del cambio de la entalpía estándar es del mismo orden que para el método citado, mientras que aquí se nota claramente que el equilibrio de la extracción de los SST y de los SSEC, depende significativamente de la temperatura, conclusión diferente que la obtenida con el método de Spiro y Siddique (1981). Es probable que como dicen los mismos autores las incertidumbres para los SST y los SSEC sean mayores al ser mayores los valores de las concentraciones, dado que esto da como resultado intersecciones en el eje “y” más pequeñas.

Los rendimientos de extracción indican también situaciones similares a la de los coeficientes de partición, los rendimientos de extracción para la cafeína son menores que para los SST y los SSEC, correspondientemente también la influencia de la temperatura sobre los rendimientos de extracción de la cafeína es más significativa que para los SST y los SSEC, que se manifiesta por valores del cambio de la entalpía estándar basado en los rendimientos 1,9 veces mayores para la cafeína que para los SST y SSEC.

El equilibrio de extracción de los componentes solubles de la yerba mate tiende en general a retener los componentes dentro de la hoja hinchada, más que a pasar al extracto, este equilibrio se desplaza hacia el pasaje de los componentes solubles hacia la fase acuosa al elevarse la temperatura. Esto significa que en las operaciones industriales es conveniente utilizar las más altas temperaturas para obtener los mejores rendimientos y reducir el número de etapas de extracción. Sin embargo, el sabor del extracto se va modificando (aunque esto no fue evaluado sistemáticamente) desde el sabor del mate cebado, suave y característico, al sabor a cocido cuando se procesa a alta temperatura por largos tiempos, factor que debe tenerse en cuenta en el diseño de un sistema de extracción.

IV CINÉTICA DE LA EXTRACCION SÓLIDO – LÍQUIDO DE COMPONENTES SOLUBLES EN AGUA DE YERBA MATE.

IV.1 INTRODUCCIÓN

La extracción acuosa de los sólidos solubles de la yerba mate es un ejemplo típico de extracción sólido-líquido. Otros extractos acuosos, tales como el té y el café, también se preparan doméstica e industrialmente por operaciones de extracción o lixiviación, así como muchos productos orgánicos naturales se separan de sus estructuras originales mediante la misma operación. La lixiviación es la disolución preferente de uno o más componentes de una mezcla sólida por contacto con un disolvente líquido. Esta operación unitaria, una de las más antiguas en la industria química, ha recibido muchos nombres, según la técnica más o menos compleja utilizada para llevarla a cabo. El término extracción se emplea por lo común para describir esta operación particular, aunque también se aplica a todas las operaciones de separación, que utilicen métodos de transferencia de masa o mecánicos. La decocción se refiere específicamente al uso del disolvente a su temperatura de ebullición (Treybal, 1981). Los diferentes autores utilizan indistintamente los términos extracción sólido líquido, lixiviación y para el caso de los tés, el de infusión, se respetará en el análisis de bibliografía o en las citas la forma utilizada por el autor citado.

La extracción sólido-líquido es un proceso de separación efectuado mediante un solvente, que comprende la transferencia de un soluto desde un sólido a un fluido. Es extensamente utilizada para recuperar componentes de los alimentos como ser sacarosa de la caña de azúcar o de la remolacha, lípidos de las oleaginosas y de tejidos animales, extractos de café y de té, hidrocoloides de las algas y plantas, oleorresinas y pigmentos, etc. También puede utilizarse para remover componentes indeseables como contaminantes y toxinas de los alimentos, tales como aflatoxinas de las harinas de oleaginosas o alcaloides de los lupinos amargos. El nombre de “extracción sólido-líquido” puede ser inapropiado, dado que sugiere que la transferencia de masa ocurre agudamente en la interfase, entre un sólido seco y una fase líquida, mientras que en la mayor parte de las aplicaciones en alimentos estos contienen una fase líquida o se

impregna con el líquido de extracción, por los que la difusión en la fase líquida dentro del alimento se convierte en el principal proceso de transferencia de masa.

Desde el punto de vista ingenieril, el proceso de extracción sólido líquido en los alimentos es un proceso de transferencia de masa en estado no estacionario de multicomponentes y de múltiples fases. Comúnmente comprende la transferencia de más de una especie química desde el sólido al solvente. Una serie de etapas fenomenológicas ocurren durante el período de interacción entre la partícula que contiene el soluto y el solvente que produce la separación como se muestra en la figura IV.1 extraída de Aguilera y Stanley (1999).

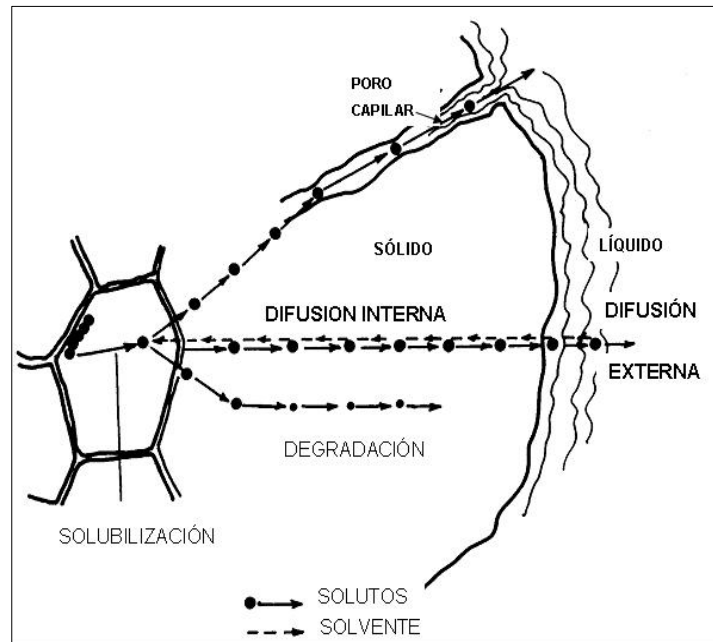


Figura IV.1: Esquema de las principales etapas que tienen lugar durante la extracción de una partícula de alimento sólido. La transferencia de masa del soluto al líquido que ocupa los poros es un mecanismo importante. La resistencia externa es causada por una capa de líquido estático que rodea la partícula (Aguilera y Stanley, 1999).

Estas incluyen:

- ✓ Entrada del solvente dentro de la matriz sólida
- ✓ Solubilización o separación del (los) componentes.
- ✓ Transporte del soluto hacia el exterior de la matriz sólida

- ✓ Migración del soluto extractado desde la superficie externa del sólido hacia la masa de la fase líquida.
- ✓ Movimiento del extracto con respecto del sólido.
- ✓ Separación del extracto y del sólido.

Las velocidades con que se extraen los diferentes solutos son normalmente diferentes y algunas veces la extracción es secuencial. La velocidad del proceso está controlada por la etapa más lenta. En los alimentos la microestructura de los mismos juega un papel importante sobre la cinética de la extracción (Aguilera y Stanley, 1999).

Los componentes a extraer en el proceso de extracción sólido líquido pueden estar presentes en los espacios inter o intracelulares de los tejidos de los alimentos. Los que se encuentran en las células intactas o adheridos a las paredes celulares son los que presentan mayor resistencia a la difusión. Los que tienen moléculas más pequeñas, difunden más rápidamente que las de mayor peso molecular, la permeabilidad de las paredes celulares y de las membranas se incrementa y la selectividad se ve reducida por la desnaturalización provocada por el calor. Sin embargo, las paredes celulares que forman los tejidos finos de soporte y ciertos tipos de células de conducción (tejidos vasculares) son parcialmente lignificadas y reducen el paso de las moléculas.

En función de este análisis que comprende los elementos microestructurales de los tejidos del sólido, Aguilera y Stanley (1999) presentan varios modelos cinéticos que parcialmente contemplan estos elementos.

Para los procesos de extracción en los que el desplazamiento del soluto se realiza fundamentalmente mediante un flujo viscoso a través de los capilares y no se trata de un proceso de difusión, la velocidad de extracción puede expresarse como:

$$\frac{dc_1}{dt} = k \cdot \left(\frac{\rho \cdot \gamma}{\eta} \right) \cdot f(c_1) \quad 4.1.1$$

Donde $f(c_1)$ es una función de la concentración del soluto en el sólido (c_1), en el instante, y la constante de velocidad depende de la tensión superficial γ , la densidad ρ y la viscosidad η . Presentan también el modelo cinético de Spiro y Jago (1982) que se verá en detalle más adelante y un modelo desarrollado por Patricelli, Patricelli *et al.* (1979), de mecanismos combinados, en el cual se combinan un mecanismo difusional

con uno de lavado de los solutos que se encuentran libres de los tejidos. La ecuación representativa del proceso es:

$$c = c_{\infty}^w \cdot (1 - e^{-k_w \cdot t}) + c_{\infty}^d \cdot (1 - e^{-k_d \cdot t}) \quad 4.1.2$$

Donde c_{∞}^w es la concentración final hipotética de equilibrio para el soluto en la solución (por ej.: aceite en la miscela) debido al lavado, c_{∞}^d es la concentración final hipotética de equilibrio para el soluto en la solución debido a la difusión, y k_w y k_d son las constantes cinéticas para el lavado y la difusión respectivamente.

Los datos típicos de extracción para un mecanismo de este tipo se muestran en la figura IV.2.

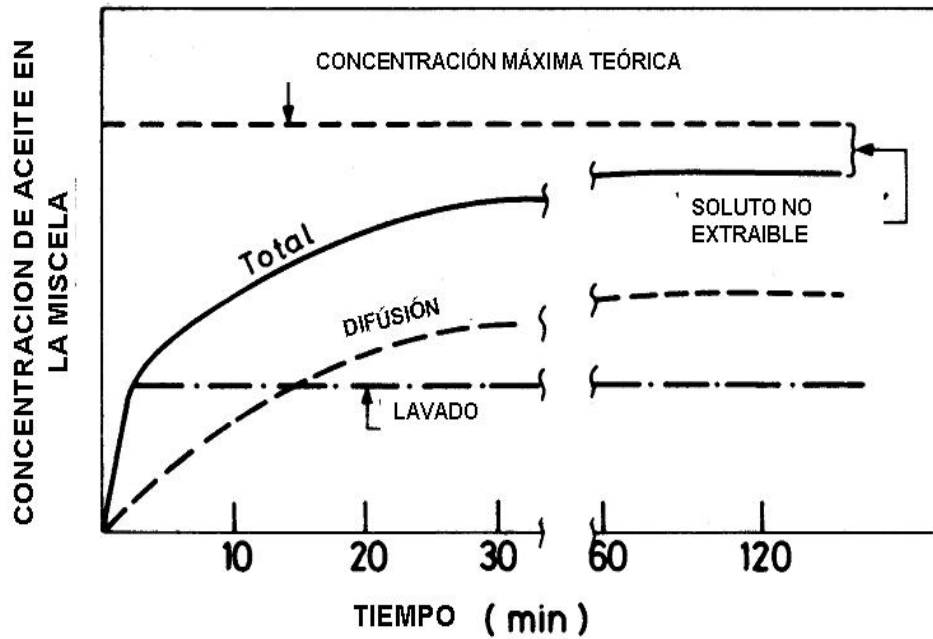


Figura IV.2: Cinética de extracción de aceite de colza. El lavado inicial de las células externas rotas representa una considerable cantidad del aceite extractable. La difusión se produce lentamente y eventualmente se detiene dejando aceite no extractable en las láminas (Aguilera y Stanley, 1999).

El modelo estructural de Patricelli se ha extendido para incluir dos procesos difusionales durante la extracción (So y McDonald, 1986). Estos dos mecanismos suponen diferentes fuentes celulares que se producen durante el pretratamiento del sólido: (1) células que se rompen y liberan los solutos, eliminando barreras a la difusión, dando lugar a una difusión sin obstáculos; (2) células enteras, de las que el

soluto para poder salir debe sortear el flujo lento a través de membranas, dando lugar a una difusión con obstáculos.

La extracción de solubles de yerba mate, como operación unitaria en sí, no está estudiada y no se encontró ninguna referencia al respecto, excepto aquellas que estudian el contenido de diferentes componentes y metabolitos de la hoja de la yerba con finalidad analítica o para estudiar sus efectos fisiológicos. Es muy abundante la bibliografía sobre estudios de extracción de metabolitos u otros componentes como los compuestos fenólicos o sustancias antioxidantes en diferentes partes de plantas, extracción de aceite y grasas de tejidos, etc., (Bucic-Kojic *et al*, 2007; Cacace y Mazza, 2003; Franco *et al.*, 2006; Hemwimon *et al*, 2007; Herodež *et al.*, 2003; Ho *et al.*, 2005; Jaganyi y Wheler, 2003; Kashyap *et al.*, 2007; Wang y Weller, 2006; Wongkittipong *et al.*, 2004). En lo que se refiere a estudios cinéticos y aplicaciones, existen estudios sobre té negro o té verde, así como de otros tés herbales (Labbé *et al.*, 2005; Senol y Aydin, 2006; Stapley, 2002; Zaroni *et al.*, 1992).

En el té se han realizado estudios de la cinética de extracción de cafeína y de los flavonoles, en diversos trabajos (Price y Spitzer, 1993a) estudiaron la extracción de los constituyentes solubles de un té negro Nerada de origen australiano, analizando la influencia de la temperatura sobre los parámetros cinéticos. Los cálculos de Price y Spitzer (1993a) se basan en el modelo de Spiro y Jago (1982), de pseudo primer orden en estado estacionario, dado por la ecuación:

$$\ln \frac{c_{\infty}}{(c_{\infty} - c)} = k_{obs} \cdot t + a \quad IV.1.3$$

donde c es la concentración del componente al tiempo t , c_{∞} es el valor en el equilibrio.

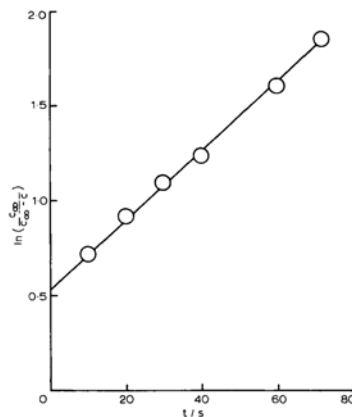


Figura IV.3: Gráfica de $\ln(c_\infty / (c_\infty - c))$ contra t (s) cuya pendiente es k_{obs} y la intersección con el eje "y" está dada por la constante "a" (Spiro y Jago, 1982).

La intersección a , no predicha, es necesaria para tener en cuenta las incertidumbres del modelo y para calcular el valor del tiempo medio de infusión $T_{1/2}$ que se define como el tiempo en que la concentración del extracto alcanza la mitad del valor de la concentración en el equilibrio. La ecuación IV.1.3 da una recta cuando se grafica $\ln(c_\infty / (c_\infty - c))$ contra t cuya pendiente es k_{obs} y la intersección con el eje "y" está dada por la constante "a". Ver figura IV.3. Los valores de los parámetros de la ecuación de Spiro y Jago (1982) dada por la fórmula IV.1.1, se dan en la tabla IV.1.

Tabla IV.1: Datos cinéticos de la infusión de constituyentes solubles de las hojas del té negro Nerada. (Price y Spitzer, 1993a).

Temperatura (°C)	$k_{obs} \times 10^3$ (s ⁻¹)	Intersección a
25	1,041 ± 0,0001	0,24 ± 0,02
35	1,80 ± 0,80	0,36 ± 0,15
45	2,70 ± 0,33	0,47 ± 0,13
55	5,19 ± 0,14	0,21 ± 0,01
65	6,26 ± 0,18	0,23 ± 0,05

La influencia de la temperatura sobre las constantes de velocidad de la ecuación de Spiro fue analizada mediante la ecuación de Arrhenius.

$$\ln(k) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad IV.1.4$$

Esta ecuación, con un buen ajuste lineal, dio un valor de energía de activación de 41 ± 3 kJ mol^{-1} . Valores de energía de activación de esta magnitud son el doble de la energía de activación para el proceso de difusión, lo que muestra que el proceso se encuentra obstaculizado por diferentes razones. Para la cafeína y los solubles en el café es posible explicar algunas de las razones (Spiro y Selwood, 1984, Spiro *et al.*, 1989). Primero se postula el ingreso de agua en la hoja en sentido inverso a la difusión hacia fuera de los solubles del mismo orden de magnitud que la difusión de los solubles. Segundo, son las restricciones físicas dentro de la matriz que genera un camino tortuoso a la difusión de los solubles. Para algunos componentes específicos, puede además existir una asociación con los componentes de la matriz de las hojas y en otros casos como en la cafeína puede existir una autoasociación que influye en el comportamiento difusional.

Price y Spitzer (1994) estudiaron la cinética de extracción de cafeína y de los flavonoles de manera individual de un té verde (Sen Cha Uji Tsuyu), los flavonoles en estudio son la epicatequina (EC), la epigallocatequina (EGC), el galato de epicatequina (ECG) y el galato de epigallocatequina (EGCG). En este trabajo analizan la variación de la cinética de extracción con la temperatura para los diferentes flavonoles, a través de la variación de la constante de velocidad de primer orden y el tiempo medio de infusión del proceso, es decir el tiempo necesario para que la concentración del extracto alcance un valor igual al 50 % de la concentración de equilibrio. Los valores de las constantes para los flavonoles y la cafeína se presentan en la tabla IV.2.

Un aspecto que destacan los autores es el valor de la intersección a , esta puede indicar las desviaciones del modelo cuando se compara el conjunto de datos y si bien es muy pequeña, no son valores reproducibles e impactan en los resultados. Las intercepciones en este trabajo se encuentran entre $-0,12$ y $+0,22$. Un valor de a de $0,2$ implica que un 18 % de los componentes solubles ya se encuentran en el extracto al tiempo $t = 0$.

En la tabla IV.2 podemos notar los valores de k_{obs} y de k_{eqn} , está última es la constante de velocidad que se obtendría si la intersección fuera cero. La diferencia entre la k_{obs} y la k_{eqn} varía entre 0 y 13 %. Los autores observan además que el cálculo del tiempo medio de infusión es un buen complemento analítico para definir las propiedades cinéticas de la infusión. Los valores de energía de activación obtenidos a partir de las constantes de velocidad y los tiempos medios de infusión se dan en la tabla IV.3.

Tabla IV.2: Datos de la cinética de infusión de flavanoles y cafeína de té verde Sen Cha Tsuyu (Price y Spitzer, 1994).

Temperatura ° C	Flavanol	$k_{\text{obs}} \text{ Prom} \times 10^3$ (s ⁻¹)	$T_{1/2} \text{ Prom.}$ (s)	$k_{\text{eqn}} \times 10^3$
80	EC	6,88 (± 0,8)	97 (± 8)	7,16
	EGC	6,28 (± 0,7)	101 (± 9)	6,87
	ECG	4,90 (± 0,4)	148 (± 10)	4,69
	EGCG	6,36 (± 0,8)	122 (± 12)	5,70
	Cafeína	15,7 (± 1,1)	53 (± 3)	13,2
70	EC	4,02 (± 0,5)	152 (± 20)	4,57
	EGC	3,50 (± 0,3)	152 (± 5)	4,56
	ECG	3,77 (± 0,1)	196 (± 11)	3,54
	EGCG	3,77 (± 0,1)	208 (± 2)	3,34
	Cafeína	6,10 (± 0,3)	104 (± 3)	6,65
60	EC	3,31 (± 0,4)	205 (± 17)	3,38
	EGC	2,66 (± 0,1)	249 (± 3)	2,78
	ECG	2,94 (± 0,1)	271 (± 6)	2,56
	EGCG	2,47 (± 0,25)	302 (± 24)	2,29
	Cafeína	3,40 (± 0,2)	190 (± 3)	3,60
50	EC	2,28 (± 0,1)	313 (± 15)	2,22
	EGC			
	ECG	1,79 (± 0,2)	408 (± 36)	1,70
	EGCG	1,51 (± 0,1)	477 (± 13)	1,45
	Cafeína	2,40 (± 0,2)	290 (± 10)	2,39

EC = epicatequina; EGC = epigallocatequina; ECG = galato de epicatequina; EGCG = galato de epigallocatequina.

Tabla IV.3: Energías de activación para la infusión de los cuatro principales flavanoles del té verde Sen Cha Uji Tsuyu, calculados utilizando las constantes de velocidad observadas y los tiempos medios de infusión (Price y Spitzer, 1994).

Flavanol	Energía de Activación (kJ.mol ⁻¹)	
	Calculadas por k_{obs}	$T_{1/2}$ (s)
EC	33,2 ± 4,6	36,2 ± 2,0
EGC	49,9 ± 9,5	44,3 ± 1,6
ECG	31,2 ± 3,4	31,9 ± 1,4
EGCG	44,9 ± 1,7	42,5 ± 2,6
Cafeína	58,8 ± 10,2	54,1 ± 5,0

Se puede notar que la velocidad de infusión de la cafeína es mayor que la de los otros componentes, esto se debe probablemente al menor tamaño de la molécula de este

compuesto en relación con el tamaño de las moléculas de los flavanoles, las formas moleculares también son diferentes y pueden utilizarse para justificar este hecho, pero los autores consideran que esta es una teoría simplista. Aunque en el caso de los flavanoles se cumple también que los de mayor tamaño tiene velocidades de infusión menores. El alto valor de la energía de activación para la cafeína indica que la barrera a la infusión de la cafeína es grande, sustancialmente mayor que la de los flavanoles.

Jaganyi y Price (1999) estudiaron la cinética de extracción de cafeína de un té negro sudafricano, para diferentes tamaños de partículas entre 1,40 y 2,00 mm. en un rango de temperaturas entre 70 y 90 °C. Las constantes de velocidad de extracción fueron obtenidas a partir de la ecuación de pseudo primer orden de Spiro y Jago (1982) (ecuación IV.1.3). Los valores de las constantes de la ecuación y de la intersección a , se presentan en la tabla IV.4.

Aplicando los conceptos desarrollados previamente por Spiro y Selwood (1984) en café, los autores observan que la determinante de la velocidad de extracción es la difusión de la cafeína a través de la hoja hinchada. Esto no lo probaron experimentalmente puesto que no estudiaron la variación de la cinética con el espesor de la hoja.

Tabla IV.4: Datos de la cinética y equilibrio para la infusión de cafeína de té negro sudafricano en un rango de temperaturas (Jaganyi y Price, 1999).

Temperatura (°C)	$k_{obs} \times 10^2$ (s ⁻¹)	c_{∞} (ppm)	a
70	0,98	2472	0,27
75	1,27	2596	0,21
80	1,65	2664	0,14
85	1,88	2659	0,12
90	2,23	2688	0,17

Del modelo de estado estacionario suponen que en una infusión diluida:

$$k_{obs} = \frac{2 \cdot D_{leaf}}{d^2} \quad IV.1.5$$

Donde D_{leaf} es el coeficiente de difusión de la cafeína en la hoja y el espesor de la hoja hinchada es $2d$.

La relación entre el coeficiente de difusión de la cafeína en el agua pura D_{aq} y el de la cafeína en la hoja, a la misma temperatura, se conoce como factor de obstáculo (HF).

El valor promedio de D_{leaf} para la cafeína en la hoja, D_{aq} de la cafeína en agua y el factor de obstáculo (HF), para cada temperatura se presentan en la tabla IV.5.

La tabla IV.6 muestra los valores de las constantes cinéticas, la concentración de equilibrio y la energía de activación para diferentes tés, informados por diferentes autores.

La energía de activación para la infusión de cafeína de $40,3 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ fue derivada a partir de las constantes cinéticas y de los coeficientes de difusión en té negro. El valor de la energía de activación para la difusión de cafeína en agua es de $9,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. El valor de la energía de activación para la infusión en té verde, se encuentra en el rango de 60 kJ.mol^{-1} (tabla IV.6), es decir que para el té negro la energía de activación a partir de la constante cinética de extracción es cuatro veces mayor que la de difusión en agua, mientras que en té verde es seis veces mayor, esto indica que la extracción de cafeína a partir de las hojas hinchadas es un proceso fuertemente obstaculizado.

Tabla IV.5: Coeficiente de difusión y factor de obstáculo para la cafeína en un rango de temperaturas de 70 a 90 °C (Jaganyi y Price, 1999).

Temperatura (° C)	$D_{leaf} \times 10^{11}$ ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	$D_{aq} \times 10^9$ ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	HF
70	2,04	1,76	86
75	2,64	1,93	73
80	3,43	2,11	62
85	3,91	2,30	59
90	4,64	2,50	54

Tabla IV.6: Datos cinéticos y de equilibrio de infusión de cafeína para distintos tes manufacturados mediante diferentes procesos (Jaganyi y Price, 1999).

Tipo de Té	Proceso	k_{obs} min^{-1}	c_{∞} nM	E_a kJ mol^{-1}
Nevada	CTC	c.a. 0,34	-	39,0
KPF	CTC	c.a. 0,62	3,08	-
ABFBOP	Ortodoxo	c.a. 0,48	3,97	40,0
Chun Mee	verde	c.a. 0,63	2,70	61,6
Uji Tsuyu	verde	c.a. 0,63	-	59,0
Sudafricano	LTP	0,99	2,66	40,3

KPF = Kapchorua Pekoe Fanning (Price y Spiro, 1995b).

ABFBOP= Assam Bukial Flowery Broken Orange Pekoe (Spiro *et al.* 1992; Spiro y Lam, 1995).

Los datos muestran que el proceso de elaboración no influye en los valores de las constantes de velocidad. Las energías de activación dividen a los tés en dos grupos, los tés negros y los tés verdes, que muestran una clara diferencia en la matriz de las hojas, independientemente del origen geográfico del té.

Los valores de D_{leaf} son más pequeños que los de D_{aq} por factores del 50 al 90. Estos valores indican que la difusión de la cafeína, en las hojas hinchadas, es un proceso fuertemente obstaculizado como lo referimos en el párrafo anterior. Los valores de D_{leaf} se duplican en valor al pasar la temperatura de 70 a 90 °C, mientras que el factor de obstáculo disminuye en un 37%. Este efecto puede ser explicado analizando los factores que pueden causar una disminución de la difusión de la cafeína a través de la hoja de té. Según Spiro *et al.* (1989) y Spiro y Chong (1997) el retraso en la disolución de la cafeína dentro de la hoja decrecería con el incremento de la temperatura, sin embargo, elevadas temperaturas del agua, harían más rápida la penetración de la misma a través de la matriz de la hoja. De la misma manera, la elevada temperatura del agua aceleraría la disociación de los complejos que forma la cafeína con otras sustancias solubles, que son entidades más lentas de difundir. La adsorción de la cafeína en la matriz de la hoja podría ser otro factor de obstáculo, que podría disminuir con la elevación de la temperatura. Lo más probable que ocurra en este caso es una combinación de todos estos factores.

Jaganyi y Wheeler (2003) estudiaron el equilibrio y la cinética de la extracción de aspalatina un flavonoide de la leguminosa *Aspalathus Linearis*, conocida como Rooibos (Spiro y Siddique, 1981), utilizada en el campo de los tés terapéuticos. Aplicando el modelo de Spiro y Jago (1982) calculan los valores de las constantes cinéticas k_{obs} y k_{eqn} así como el tiempo medio de infusión $T_{1/2}$, como se muestran en la tabla IV.7.

Los valores de las constantes obtenidas para la aspalatina se encuentran en el orden de la extracción de ácido ascórbico de rosa mosqueta (Spiro y Chen, 1993), pero los valores de las constantes para la cafeína en tés negros y verdes son de 3 a 10 veces mayores que los valores para la aspalatina en el Rooibos tea. Los procesos que se realizan en el té verde y el té negro rompen la estructura celular de las hojas y permiten la penetración del agua en la matriz de la hoja y la difusión de los componentes hacia afuera con mayor facilidad.

Spiro *et al.* (1989) estudiaron la cinética y el mecanismo de la difusión de la cafeína dentro del grano de café durante su infusión, obteniendo la constante cinética k_{obs} de acuerdo con el modelo de Spiro y Jago (1982), calcularon también el valor del tiempo medio $T_{1/2}$ de infusión, la constante equivalente k_{eqn} y el valor de la intersección con el eje y, cuyos valores se muestran en la tabla IV.8.

Tabla IV.7: Promedio (de análisis por cuadruplicado) de C_{∞} , a , k_{obs} , y $T_{1/2}$ para extracción de aspalatina a 80 °C (Jaganyi y Wheeler, 2003).

Aspalatina	Valores promedio
C_{∞} en ppm	13,0 ± 0,07
a Intersección al eje y	0,20 ± 0,05
$k_{obs} \times 10^{-4}$ en s^{-1}	22,0 ± 0,4
$T_{1/2}$ en s	224
$k_{eqn} \times 10^{-4}$ en s^{-1}	30,9

Tabla IV.8: Constantes de velocidad para la infusión de cafeína para varios cafés molidos en agua destilada a 80 °C (Spiro et al., 1989).

Tipo de café	k (s^{-1})	Intersección	k promedio (s^{-1})	Intersección promedio	$T_{1/2}$ (s)
Tostado, seco	9,2 x 10 ⁻³				
	10,9 x 10 ⁻³				
	8,9 x 10 ⁻³	0,25			
	9,5 x 10 ⁻³	0,24	9,6 x 10 ⁻³	0,37	34
Tostado, hinchado	17,8 x 10 ⁻³	0,05			
	18,0 x 10 ⁻³	0,4	18,7 10 ⁻³	0,08	33
	20,3 x 10 ⁻³	0,16			
Tostado, libre de soluto	16,4 x 10 ⁻³	0,37	17,3 x 10 ⁻³	0,46	14
	18,2 x 10 ⁻³	0,54			
Verde, seco	8,4 x 10 ⁻³	0,23	8,9 x 10 ⁻³	0,20	55
	9,4 x 10 ⁻³	0,17			
Verde, hinchado	13,0 x 10 ⁻³		13,6 x 10 ⁻³	0,40	22
	14,2 x 10 ⁻³	0,32			
Verde libre de soluto	18,7 x 10 ⁻³	0,33	19,1 x 10 ⁻³	0,38	16
	19,4 x 10 ⁻³	0,43			

* Con un infusión más concentrada de 5 g de café en 200 cm³ de agua.

Establecen que después de los primeros minutos de inmersión en agua a 80 °C las partículas de café incrementan su diámetro en un 20 ± 4 % para el café verde y un 17 ± 5% para el café tostado, este incremento de tamaño no continúa aún después de varias horas de inmersión en agua a 80 °C. Si se pre-llenaban los granos con agua se

duplicaban los valores de las constantes de velocidad. Para los granos verdes la velocidad de difusión de la cafeína se incrementaba a medida que el grano se embebía con agua y se removían solutos, disminuyendo correspondientemente los tiempos medios de infusión. Los valores de la difusión se calcularon mediante la ecuación *IV.1.5*, suponiendo que los granos de café eran partículas esféricas. Como la suspensión era diluida no fue necesario realizar correcciones por factores de volumen.

Los valores de la difusividad no se obtuvieron solamente de la ecuación *IV.1.5*, sino también a partir del tiempo medio de infusión, ecuación *IV.1.6*, obtenido a partir de la solución aproximada de la segunda ley de Fick:

$$\frac{1}{T_{1/2}} = \left(\frac{\pi^2}{0,3015} \right) \left(\frac{D_{bean}}{d^2} \right) = \frac{32,7 \cdot D_{bean}}{d^2} \quad IV.1.6$$

donde el diámetro de los gránulos es de $2d$. Los valores de los coeficientes de difusión se dan en la tabla IV.9.

Las dos ecuaciones utilizadas para el cálculo del coeficiente de difusión requieren el valor del radio de las partículas de café, que se presumen esféricas. Los valores de los coeficientes de difusión de la tabla IV.9 son los valores medios de los calculados con las ecuaciones *IV.1.5* y *IV.1.6*.

Tabla IV.9: Coeficiente de difusión medio efectivo para la cafeína (en las unidades $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) en varios cafés a 80 °C (Spiro et al. 1989).

Tipo de café	Seco ^a	Seco	Hinchado en agua	Hinchado y libre de solutos
Verde	1,6	2,3	4,3	6,0
Tostado medio	2,0	2,1	4,1	5,9

^a Calculado utilizando el radio medio de las partículas secas.

La observación de los resultados de la tabla IV.8 muestra que varios factores contribuyen al efecto de obstáculo a la difusión de la cafeína:

1. El flujo entrante de agua hacia el interior del grano o de la partícula molida que retrasa el flujo hacia fuera de la cafeína.
2. El hinchamiento del grano o de la partícula molida seguido a la penetración del agua con el consecuente alargamiento del camino a recorrer por la cafeína.

3. El retardo que comprende la disolución de la cafeína dentro del grano cuando el agua caliente llega a ella.
4. La asociación entre la cafeína disuelta y otros solubles para crear entidades de mayor volumen y más peso que se mueven más lentamente.
5. La asociación de la cafeína con los componentes insolubles del grano, o puesto de otra manera, la adsorción de la cafeína sobre los componentes insolubles
6. Las restricciones físicas a la difusión dentro de la matriz del grano, causada por la intervención de las membranas de las paredes celulares y la naturaleza tortuosa de los caminos internos de la difusión.

Los autores se inclinan a dar más peso a los cuatro primeros factores como los que generan obstáculos para la difusión de la cafeína dentro de los granos de café entero o las partículas de café molido.

En un estudio sobre la cinética y el mecanismo de la infusión de cafeína en café a 25,5 y 80 °C, Spiro y Chong (1997) analizan los mecanismos de retardo de la infusión de la cafeína y su variación con la temperatura. Para ello, de manera similar al trabajo anterior, Spiro *et al.* (1989) preparan café saturado con agua y libre de solutos excepto cafeína, haciendo una inmersión en agua en el primer caso durante 30 minutos a 25 °C y haciendo extracciones sucesivas con agua a 25 °C hasta agotar el café y luego poniéndolo en contacto con una solución de cafeína diluida durante 30 minutos, con 20 ml de solución para el café verde y 50 ml para el café tostado.

Con estos productos preparados estudiaron la cinética mediante la ecuación del modelo de Spiro y Jago (1982), y determinaron los coeficientes de partición de la cafeína, para tres extracciones sucesivas con agua, calculándolos con la ecuación:

$$K_{12} = \frac{m}{\rho \cdot V} \left(\frac{c_{\infty}(1)}{c_{\infty}(2)} - 1 \right) \quad IV.1.7$$

donde $c_{\infty}(n)$ es la concentración de la cafeína en equilibrio en la solución en la n-esima extracción, V es el volumen de solución, ρ es el peso específico de la solución.

Los resultados de equilibrio se dan en la tabla IV.10 y los datos cinéticos de la ecuación de Spiro y Jago (1982) en la tabla IV.11.

Tabla IV.10: Concentraciones de equilibrio y constantes de partición para cafeína entre café libre de solubles y agua destilada (Spiro y Chong, 1997).

Temperatura (°C)	m (g)	$c_{\infty}(1)$ (μM)	$c_{\infty}(2)$ (μM)	$c_{\infty}(3)$ (μM)	K_{12}	K_{23}	K medio
25,5	17,8	8831	2908	943	0,65	0,67	
25,5	17,6	9130	2696	913	0,76	0,62	0,68
80	16,9	10800	2840		0,87		
80	18,5	9462	2669		0,86		0,87

Tabla IV.11: Datos cinéticos medios para la infusión de cafeína de varios cafés arábigos preparados, en agua destilada a 25,5 °C (Spiro y Chong, 1997).

Tipo de café	Solución de cafeína de equilibrio (M)	c_{∞} (μM)	$K_{obs} \times 10^3$ (s ⁻¹)	a	$T_{1/2}$ (s)
Tostado, seco		517	1,54	0,23	301
Tostado, saturado en agua		493	3,48	0,29	116
Tostado, libre de solubles	0,02	318	3,94	0,21	123
Tostado, libre de solubles	0,03	518	4,94	0,10	120
Tostado, libre de solubles	0,05	757	3,84	0,12	149
Tostado, libre de solubles	0,065	949	5,26	0,22	90
Verde, seco		505	1,09	0,25	406
Verde, saturado en agua		544	2,34	0,45	104
Verde, libre de solutos	0,03	313	4,89	0,29	82
Verde, libre de solutos	0,065	494	5,55	0,22	85

Spiro y Chong (1997) calcularon los factores de obstáculo por dos vías diferentes: una a partir de las k_{obs} , del modelo de Spiro y Jago (1982) de estado estacionario y la segunda a partir de la solución de la ecuación de la segunda ley de Fick (Cranck, 1975) y el uso del tiempo medio de infusión mediante la ecuación:

$$\frac{1}{T_{1/2}} = \frac{32,7 \cdot D_{beam}}{r^2} \quad IV.1.8$$

Los resultados para D_{bean} están dados en la tabla IV.12, los valores obtenidos a partir de la ley de Fick son 24 % menores que los obtenidos a partir de la aplicación del modelo de Spiro y Jago (1982) del estado estacionario.

Los resultados de la tabla IV.13 confirman que los valores de los factores de obstáculos son mucho mayores para 25 °C que para 80 °C. Para el café tostado es 2,4 veces menor que cuando las partículas se llenan con agua pero aún contienen la cantidad normal de solubles, con un descenso adicional en un factor de 1,15 cuando todos los solubles excepto la cafeína son removidos. No existe una tendencia monotónica cuando la concentración de cafeína pasa de 318 a 949 μM . Esto sugiere que la autoasociación de la cafeína no es una de las razones que retrasan la velocidad de extracción, mientras que la asociación de la cafeína con otros solubles juega un papel importante. Está demostrado que en el café la cafeína se asocia con el ácido clorogénico a 25 °C. En el café verde el valor de HF es 3,0 veces menor cuando las partículas son llenas con agua mientras retienen los solubles normales. La remoción de los solubles no cafeína provoca una reducción adicional de 1,6 veces. La razón de porque la remoción de solubles en el café verde tiene mayor efecto que en el tostado reside en que el té verde tiene varias veces más ácido clorogénico que el tostado. Las moléculas de cafeína complejada son grandes y difunden más lentamente, de manera que la remoción del ácido clorogénico y otros solubles complejantes incrementan el valor de D_{bean} y disminuye el valor de HF.

Tabla IV.12: Coeficientes de difusión efectivos y factores de obstáculos para la cafeína cafés arábicos preparados, en agua destilada a 25,5 °C (Spiro y Chong, 1997).

Tipo de café	c_{∞} (μM)	$D_{bean} \times 10^{11}$ (a partir de k) ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	$D_{bean} \times 10^{11}$ (a partir de $t_{1/2}$) ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	$D_{bean} \times 10^{11}$ (prom.) ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	$D_{soln} \times 10^{11}$ ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	HF
Tostado, seco	517	2,7	2,2	2,45	7,27	29,7
Tostado, saturado en agua	493	6,2	5,6	5,9	7,29	12,4
Tostado, libre de solubles	318	7,0	5,3	6,15	7,44	12,1
Tostado, libre de solubles	518	8,8	5,5	7,15	7,27	10,2
Tostado, libre de solubles	757	6,8	4,4	5,6	7,07	12,6
Tostado, libre de solubles	949	9,4	7,3	8,35	6,93	8,3
Verde, seco	505	1,9	1,6	1,75	7,28	41,6
Verde, saturado en agua	544	4,2	6,3	5,25	7,25	13,8
Verde, libre de solutos	313	8,7	8,0	8,35	7,44	8,9
Verde, libre de solutos	494	9,9	7,7	8,8	7,29	8,3

Aún quitando todos los solutos y con los gránulos de café llenos de agua, el coeficiente de difusión de la cafeína es menor que los valores en el agua en factores promedios de 8,6 y 10,8 para el café verde y tostado respectivamente, la explicación que se puede dar es la naturaleza tortuosa del camino que tiene que tomar la molécula de cafeína dentro de la matriz del grano. Además a bajas temperaturas es mayor la tendencia de las moléculas de cafeína a asociarse con los sitios apropiados de la matriz del grano. Los valores de los coeficientes de partición menores que 1, también indican que existe una tendencia de la cafeína a quedarse en el sólido más que a pasar a la solución.

Los valores de energía de activación para la cafeína obtenidos a partir de los factores de obstáculo ajustan dentro de un 5% con los valores para la infusión de la cafeína en café verde y negro informados por la literatura.

Tabla IV.13: Factores de obstáculo y energías de activación para varios cafés (Spiro y Chong, 1997).

Tipo de café	HF medio a 25,5 °C	HF ^a medio a 80 °C	Ea(H) (kJ mol ⁻¹)	Ea(D _{soln}) ^b -Ea(H) (kJ mol ⁻¹)	Ea(D _{bean}) (kJ mol ⁻¹)
Tostado, Seco	29,7	11,1	-15,8	33,6	32 ^c
Tostado, libre de solubles	10,8	3,8	-16,8	34,6	
Verde, seco	41,6	13,9	-17,6	35,4	37 ^d
Verde, libre de solubles	8,6	3,7	-13,6	31,4	

^a Spiro *et al.* (1989). ^bEa(D_{soln}) = 17,8 kJ mol⁻¹ basado en D_{soln} = 7,27 x 10⁻¹⁰ m² s⁻¹ a 15 °C (Price, 1989) y 2,22 x 10⁻⁹ m² s⁻¹ a 80 °C (Price *et al.* 1989). ^c Spiro y Selwood (1984). ^d Spiro y Hunter (1985).

Smith y Thomas (2003) estudian, la infusión de componentes solubles de café, para diferentes tamaños de partículas en el rango de 3350 µm a 710 µm, a diferentes temperaturas entre 50 y 90 °C. Utilizan para el análisis cinético el modelo de Spiro y Jago (1982) de pseudo primer orden, que establece que la velocidad de infusión es proporcional a la diferencia de concentraciones entre la fase acuosa, que es considerada uniforme (lumped), y la del gránulo hinchado. El valor del coeficiente de difusión es calculado por la ecuación derivada por Spiro y Selwood (1984):

$$k_{obs} = \frac{12 \cdot D}{d^2} \left(1 + \frac{V_s}{K \cdot V_{aq}} \right) \quad IV.1.9$$

donde D es el coeficiente de difusión, d es el radio de la esfera, V_s es el volumen de sólidos del sistema y V_{aq} es el volumen de la fase acuosa y K es el coeficiente de

partición, igual a la relación entre la concentración del componente en la fase acuosa sobre la concentración del componente en la fase sólida en el equilibrio.

Smith y Thomas (2003) postulan, que la aparición de la constante “*a*”, intersección en el eje “*y*” en la ecuación del modelo de Spiro y Jago (1982), se debe a la existencia de solubles superficiales sobre las partículas que difunden instantáneamente a la fase acuosa, provocando un salto inicial de concentración que resulta imposible de medir. Lógicamente, esto significaría que cuanto menor sea el tamaño de partícula, mayor sería el área superficial y por lo tanto más grande debería ser el valor de la intersección, esto puede ser evidenciado en la tabla IV.14, donde se muestran los valores de la intersección y de k_{obs} para las experiencias.

Tabla IV.14: Constantes de velocidad y intersecciones para la infusión de solubles con diferentes tamaños de partículas a 90 °C (Smith y Thomas, 2003).

Tamaño de partícula (mm)	Intersección <i>a</i>	$k_{obs} \times 10^3$ (s^{-1})
1,0-0,71	0,51	1,05
1,68-1,20	0,26	0,68
2,40-1,68	0,14	0,56
2,80-2,40	0,11	0,44
3,35-2,80	0,10	0,41

Los datos de la tabla IV.14 muestran un incremento de la constante de velocidad y del valor de la intersección cuando disminuye el tamaño de partícula, este último efecto explicado mediante la infusión instantánea de los componentes solubles superficiales de las partículas. El incremento de las constantes de velocidad y de la intersección con la disminución del tamaño de las partículas no es lineal, como podemos ver en las figuras IV.4 y IV.5, La ecuación que representa la variación de la constante con el tamaño de partícula es:

$$k_{obs} = 0,00000529 \cdot d^{-0,747} \quad IV.1.10$$

y la de la intersección con el tamaño de partícula es:

$$k_{obs} = 0,0000448 \cdot d^{-1,319} \quad IV.1.11$$

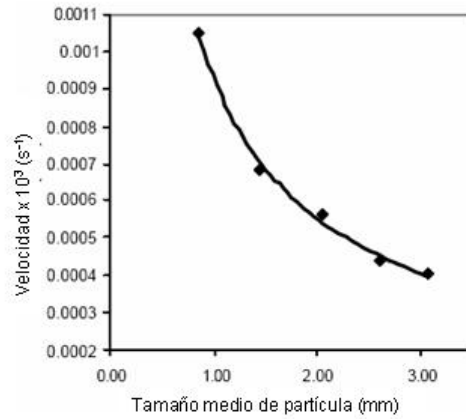


Figura IV,4: Relación no lineal entre la constante de velocidad y el tamaño de partícula para la infusión a 90 °C (Smith y Thomas, 2003).

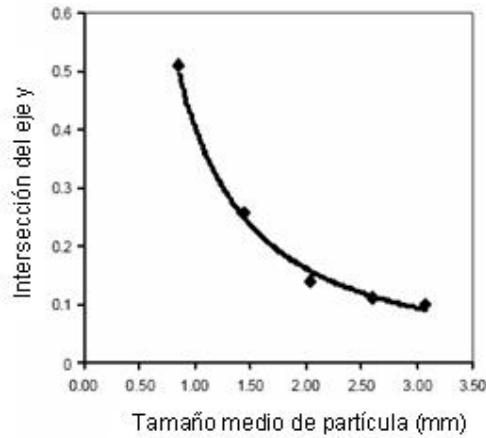


Figura IV,5: Relación no lineal de la intersección con el eje y con el tamaño de partícula para la infusión a 90 °C (Smith y Thomas, 2003).

Mediante las ecuaciones IV.1.10 y IV.1.11 se puede obtener la expresión de la concentración de la fase acuosa en función del tiempo, a partir de la ecuación de Spiro y Jago (1982):

$$c = c_{\infty} - \frac{c_{\infty}}{e^{(k_{obs} \cdot t + a)}} \quad IV.1.12$$

La temperatura también tiene una notable influencia sobre la constante de velocidad y la intersección, los autores indican que contra lo que se esperaba, la representación de Arrhenius del $\ln(k)$ vs $1/T$ no produce una línea recta. La constante de velocidad crece

más lentamente a las menores temperaturas y su crecimiento se acelera para las temperaturas más elevadas. Esto puede deberse a que los mecanismos se modifiquen con el cambio de temperatura, a la disociación de algunos complejos o a otros factores que estén vinculados con la microestructura de los tejidos, como la permeabilidad de la pared celular.

Spiro y Lam (1995) aplican el modelo de Spiro y Jago (1982) para el estudio de la cinética de extracción de minerales y de cafeína de un té negro (Assam Bukial) y un té verde (Chun Mee), estudiando de manera diferenciada la extracción de aniones y cationes, Para la cafeína los valores de las constantes de velocidad para el té negro y el té verde se dan en la tabla IV.15.

Para los aniones los valores de los datos cinéticos y de equilibrio se presentan en la tabla IV.16 y para los cationes en la tabla IV.17.

Tabla IV,15: datos cinéticos y de equilibrio para la extracción de cafeína de té negro y de té verde a 80 °C (Spiro y Lam, 1995).

Té	$k_{obs} \times 10^3$ (s ⁻¹)	a	c_{∞} (ppm)	c_{∞} (mM)
Negro	8,3 ± 0,3	0,20	809	4,17
Verde	10,3 ± 0,3	0,36	516	2,66

Tabla IV,16: Datos cinéticos y de equilibrio para la extracción de aniones de té negro y de té verde a 80 °C (Spiro y Lam, 1995).

Té	Ión	k_{obs} (10 ⁻³ s ⁻¹)	a	c_{∞} (ppm)	c_{∞} (mM)
Negro	F ⁻			1,2	0,06
	Cl ⁻	16,6 ± 1,9	0,36	18,0	0,51
	H ₂ PO ₄ ⁻	10,9 ± 1,0	0,42	23,5 ^a	0,76
	SO ₄ ²⁻	12,5 ± 2,2	0,40	29,0	0,30
	C ₂ O ₄ ²⁻	7,1 ± 1,6	0,20	130,1	1,48
Verde	F ⁻			1,6	0,08
	Cl ⁻	23,0 ± 5,0	0,35	10,5	0,30
	H ₂ PO ₄ ⁻	8,0 ± 1,5	1,09	18,0 ^a	0,58
	SO ₄ ²⁻	14,3	0,40	42,6	0,44
	C ₂ O ₄ ²⁻	6,3 ± 2,3	0,39	107,5	1,22

^a como fósforo.

Tabla IV,17: Datos cinéticos y de equilibrio para la extracción de cationes de té negro y de té verde a 80 °C (Spiro y Lam, 1995).

Té	Ión	k_{obs} (10^{-3} s^{-1})	a	c_{∞} (ppm)	c_{∞} (mM)
Negro	K^+	$7,0 \pm 1,2$	0,27	445	11,38
	Mg^{2+}	$3,5 \pm 0,9$	0,14	38	1,56
Verde	K^+	$8,3 \pm 0,6$	0,45	315	8,06
	Mg^{2+}	$4,9 \pm 0,8$	0,30	31	1,27

A partir de la constante de velocidad para los aniones y los cationes los autores calculan el coeficiente de difusión D_{leaf} para cada uno de los aniones y cationes y para la cafeína, Los valores de los coeficientes de difusión en la hoja y en agua para los aniones, cationes y la cafeína se dan en la tabla IV,18, así como el valor del coeficiente de difusión de los componentes en agua y el factor de obstáculo.

Los factores de obstáculos son calculados para la cafeína a partir de los coeficientes de difusión en la hoja hinchada y en agua. Los valores de esta propiedad para los iones se calculan a partir de las conductancias límites equivalentes λ° . Los valores de λ° en el rango de temperaturas de 0 °C – 100 °C se encuentran tabulados para el Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ y Mg^{2+} , mientras que para el H_2PO_4^- , y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ solo se consigue para 25 °C, para estos últimos dos iones los valores a 80 °C fueron estimados a partir de

$$\lambda^{\circ} \cdot \eta = \text{const.} \quad IV.1.13$$

donde η es la viscosidad del solvente. De estos valores y mediante la ecuación de Nernst:

$$D_{aq} = \frac{R \cdot T \cdot \lambda^{\circ}}{z \cdot F^2} \quad IV.1.14$$

Donde R es la constante de los gases, F la constante de Faraday, T la temperatura absoluta y z el número de carga iónica, el factor de obstáculo a partir de estos datos se calculó mediante la ecuación:

$$HF = \frac{D_{aq}}{D_{leaf}} \quad IV.1.15$$

Analizando los valores de HF de la tabla IV.18 podemos ver que entre los mayores y los menores existe solo una relación de 3.

Tabla IV,18: Coeficientes de Difusión calculados y factores de obstáculos a 80 °C (Spiro y Lam, 1995).

Té	Componente	D_{leaf} ($10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	D_{aq} ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	HF
Negro	Cafeína	2,3	2,1	90
	Cl ⁻	4,7	5,4	116
	H ₂ P0 ₄ ⁻	3,1	2,6	83
	SO ₄ ²⁻	3,5	3,2	91
	C ₂ O ₄ ²⁻	2,0	5,0	147
	K ⁺	2,0	2,9	255
	Mg ²⁺	1,0	2,0	202
Verde	Cafeína	2,5	2,1	83
	Cl ⁻	5,6	5,4	96
	H ₂ P0 ₄ ⁻	2,0	2,6	130
	SO ₄ ²⁻	3,5	3,2	91
	C ₂ O ₄ ²⁻	1,5	2,9	199
	K ⁺	2,0	5,0	248
	Mg ²⁺	1,2	2,0	165

Los cationes migran hacia fuera más lentamente que los aniones o que la molécula neutra de la cafeína. La comparación entre el K⁺ y Cl⁻ es significativa puesto que los iones hidratados tienen aproximadamente el mismo radio y a su vez muestran valores similares de D_{aq} , sin embargo el HF del K⁺ es de 255 para el té negro y de 248 para el té verde, mientras que para el Cl⁻ el HF es de 116 para el té negro y de 96 para el té verde.

Con la cafeína y el Mg²⁺ se puede hacer una comparación similar y el HF para la cafeína es de 90 para el té negro y de 83 para el té verde, mientras que para el Mg²⁺ el valor del HF es de 202 para el té negro y de 165 para el té verde. Es evidente que los cationes retrasan su difusión dentro de la matriz de la hoja por atracciones de cargas negativas o quizá por complejación con los constituyentes polifenólicos.

El hecho que los valores de las velocidades de extracción son mayores para los tés que tienen las hojas con la estructura más dañada, como ser los tés preparados con las enrolladoras CTC (Crush, Tear and Curl), que rompen la estructura de las células para favorecer el contacto enzima-sustrato en el proceso de fermentación, induce a los autores a que el camino tortuoso a través de la matriz de la hoja es uno de los principales factores de obstáculo.

Jaganyi y Madlala (2000), estudiaron los parámetros cinéticos de la extracción de iones minerales de varios cafés proveniente de diferentes regiones, en un rango de de tamaños entre 1,7 y 2,0 mm. Los autores utilizaron el modelo cinético de Spiro y Jago (1982) y obtuvieron el valor de la constante cinética para cada catión, el valor de la intersección, calcularon el tiempo medio de infusión (Tabla IV.19) calcularon la difusividad dentro del grano hinchado y el factor de obstáculo que se informan en la tabla IV.20. En la misma se puede notar que el manganeso es el ión con mayor impedimento de todos los componentes para la infusión, para todos los cafés. Su coeficiente de difusión es 3 o 4 veces menor que el de la cafeína, que es el componente que presenta menor impedimento para la infusión. Cuando se analizan los resultados de las tablas IV.19 y IV.20 en conjunto se puede notar que la difusión de la cafeína y de los diferentes iones considerados es un proceso claramente obstaculizado, según los autores una de las causas de la difusión más lenta de las especies es la asociación de las mismas con los componentes insolubles del grano de café.

El manganeso, siendo un metal de transición tiene la capacidad de formar más complejos que el magnesio. Otra explicación del impedimento a la difusión es justamente la formación de complejos que conforman entidades de mayor tamaño y que se mueven más lentamente. Uno de los complejos que ha sido aislado caen dentro de esta clasificación es la formación de complejos clorogenato-cafeína-potasio.

Como la relación molar de potasio a cafeína es mayor que 6 (como se puede ver de la tabla IV.19) se puede esperar que el potasio se encuentre en forma libre aparte de la formación del complejo mencionado y como tal difunda libremente. Además de los efectos mencionados, la tortuosidad del camino a seguir por los componentes durante la difusión en la matriz celular del grano del café es considerado como una de las principales causas de la restricción al movimiento de los distintos componentes.

Herodez *et al.* (2003) estudiaron la cinética de extracción con etanol de antioxidantes ácido carnósico (CA), ácido ursólico (UA) y ácido oleoico (OA) de las hojas de *Melissa officinalis L.*, analizando el efecto del tamaño de las partículas, la temperatura y la relación de solvente sobre la cinética, concluyendo que el proceso de extracción procede en tres etapas, la primera es un proceso de lavado, luego una etapa rápida y posteriormente una etapa lenta. Modelan el proceso de extracción basándose en las siguientes suposiciones:

Tabla IV,19: Datos cinéticos medios para la infusión de cafeína e iones minerales de diferentes tipos de granos de café en agua a 80 °C (Jaganyi y Madlala, 2000).

Tipo de café y país	Componentes	c_{∞} (ppm)	c_{∞} (nM)	k_{obs} $10^{-3} s^{-1}$	a prom.	$t_{1/2}$ (s)
Special Kenja (Kenia)	Cafeína	269,8 (±21,5)	1,39	2,71(±0,10)	0,11	215
	K ⁺	365,8(±10,3)	9,36	3,50(±0,09)	0,14	176
	P (como H ₂ PO ₄ ⁻)	25,1(±3,8)	0,81	1,89(±0,16)	0,14	293
	Mg ²⁺	28,6(±0,9)	1,18	1,16(±0,10)	0,14	477
	Mn ²⁺	0,39(±0,02)	0,0071	0,98(±0,08)	0,09	615
Santos (Brasil)	Cafeína	253,0(±9,5)	1,30	3,59(±0,14)	0,08	171
	K ⁺	318,2(±13,7)	8,14	3,95(±0,12)	0,11	135
	P (como H ₂ PO ₄ ⁻)	25,9(±2,6)	0,84	2,42(±0,18)	0,13	233
	Mg ²⁺	24,3(±3,1)	1,00	1,55(±0,14)	0,12	370
	Mn ²⁺	0,34(±0,06)	0,0062	0,98(±0,09)	0,16	544
Blue Mountain Java (Sumatra)	Cafeína	292,2(±16,4)	1,50	3,37(±0,12)	0,11	173
	K ⁺	376,0(±17,8)	9,62	4,23(±0,13)	0,06	150
	P (como H ₂ PO ₄ ⁻)	25,2(±1,6)	0,81	2,13(±0,15)	0,13	264
	Mg ²⁺	27,4(±1,2)	1,13	1,25(±0,12)	0,16	427
	Mn ²⁺	0,36(±0,04)	0,0066	0,93(±0,09)	0,20	530
Zimbawe (Zimbawe)	Cafeína	295,7(±12,9)	1,52	3,42(±0,13)	0,14	162
	K ⁺	190,6(±10,5)	4,87	5,66(±0,20)	0,25	78
	P (como H ₂ PO ₄ ⁻)	2,3(±1,2)	0,72	2,23(±0,21)	0,17	235
	Mg ²⁺	25,5(±1,0)	1,05	1,24(±0,09)	0,91	406
	Mn ²⁺	0,42(±0,02)	0,0076	0,95(±0,07)	0,13	593
Mocha (Etiopía)	Cafeína	306,9(±8,1)	1,58	2,72(±0,12)	0,12	211
	K ⁺	345,4(±12,9)	8,83	3,08(±0,10)	0,13	183
	P (como H ₂ PO ₄ ⁻)	27,5(±1,5)	0,89	1,96(±0,19)	0,13	287
	Mg ²⁺	27,4(±1,5)	1,13	1,34(±0,12)	0,09	450
	Mn ²⁺	0,27(±0,01)	0,0049	1,04(±0,10)	0,14	532
South African Grown (Sudáfrica)	Cafeína	287,6(±9,2)	1,48	3,06(±0,11)	0,13	184
	K ⁺	300,2(±14,6)	7,68	4,48(±0,15)	0,13	126
	P (como H ₂ PO ₄ ⁻)	22,6(±0,4)	0,73	1,87(±0,13)	0,16	285
	Mg ²⁺	23,5(±2,4)	0,97	1,14(±0,08)	0,16	468
	Mn ²⁺	0,38(±0,03)	0,0069	0,75(±0,05)	0,14	738

Tabla IV,20: Coeficientes efectivos de difusión y factor de obstáculo para la infusión de cafeína e iones minerales de diferentes tipos de granos de café en agua a 80 °C (Jaganyi y Madlala, 2000).

Tipo de café y país	Componentes	D_{bean} a partir de k_{obs} ($10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$)	D_{bean} a partir de $t_{1/2}$ ($10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$)	D_{bean} medio	D_{aq} 10^{-9} (m^2s^{-1})	HF
Special Kenja (Kenia)	Cafeína	19,3	12,2	15,8	2,2	14
	K^+	22,5	14,9	18,7	5,0	27
	P (como H_2PO_4^-)	13,5	8,9	11,2	2,6	23
	Mg^{2+}	8,3	5,5	6,9	2,0	29
	Mn^{2+}	7,0	4,3	5,7	2,1	37
Santos (Brasil)	Cafeína	25,6	15,3	20,5	2,2	11
	K^+	30,6	19,2	24,9	5,0	20
	P (como H_2PO_4^-)	17,3	11,2	14,3	2,6	18
	Mg^{2+}	11,1	7,1	9,1	2,0	22
	Mn^{2+}	7,0	4,8	5,9	2,1	36
Blue Mountain Java (Sumatra)	Cafeína	24,0	15,1	19,6	2,2	11
	K^+	30,2	17,4	23,8	5,0	21
	P (como H_2PO_4^-)	15,2	9,9	12,6	2,6	21
	Mg^{2+}	8,9	6,1	7,5	2,0	27
	Mn^{2+}	6,6	4,9	5,8	2,1	36
Zimbawe (Zimbawe)	Cafeína	24,4	16,2	20,3	2,2	11
	K^+	40,4	33,5	37,0	5,0	20
	P (como H_2PO_4^-)	15,9	11,1	13,5	2,6	19
	Mg^{2+}	8,8	6,4	7,6	2,0	26
	Mn^{2+}	6,8	4,4	5,6	2,1	38
Mocha (Etiopía)	Cafeína	19,4	12,4	15,9	2,2	14
	K^+	22,0	14,3	18,2	5,0	27
	P (como H_2PO_4^-)	14,0	9,1	11,6	2,6	22
	Mg^{2+}	9,6	5,8	7,7	2,0	26
	Mn^{2+}	7,4	4,9	6,2	2,1	34
South African Grown (Sudáfrica)	Cafeína	21,8	14,2	18,0	2,2	12
	K^+	31,9	20,8	26,4	5,0	19
	P (como H_2PO_4^-)	13,3	9,2	11,3	2,6	23
	Mg^{2+}	8,1	5,6	6,9	2,0	29
	Mn^{2+}	5,3	3,5	4,4	2,1	48

- ✓ La partículas sólidas son consideradas como placas planas con un espesor $2L$
- ✓ Los compuestos activos se encuentran inicialmente uniformemente distribuidos en el interior de la hoja original.
- ✓ El contenido de ingrediente activo en el sólido varía con el tiempo y la distancia.
- ✓ El proceso de extracción del componente activo ocurre en un proceso en dos etapas:
 - Una etapa de velocidad constante.
 - Una etapa de velocidad decreciente.
- ✓ En la interfase se establece el equilibrio termodinámico.
- ✓ El sólido poroso es considerado como un medio homogéneo.

La aplicación del modelo de estado estacionario de Spiro y Jago (1982) da una constante cinética total que está dada por:

$$\frac{1}{k_{obs}} \left(\frac{A}{V} + \frac{K}{L} \right) = \frac{1}{k_{-1}} + \frac{1}{k_1} + \frac{K \cdot L}{2 \cdot D} + \frac{\delta}{D_{soln}} + \frac{K \cdot \delta^2}{2 \cdot D_{soln} \cdot L} \quad IV.1.16$$

donde A es la superficie total y V es el volumen del solvente, K es el coeficiente de partición del constituyente extraído entre el solvente y las hojas de *Melissa*, k_1 y k_{-1} son las constantes de velocidad de primer orden para la transferencia del constituyente a través de la interfase desde la hoja a la solución y la de la dirección opuesta respectivamente. El último término de la ecuación es usualmente despreciado porque es mucho menor que el término δ/D_{soln} . Los otros tres términos corresponden a las tres etapas gobernantes del proceso: la infusión controlada en la superficie, la difusión del componente soluble en el interior de la hoja con un coeficiente de difusión D y la difusión a través de la capa de Nernst de espesor δ , con un coeficiente de difusión D_{soln} . Si el proceso es controlado únicamente por la difusión en el interior de la hoja se puede expresar:

$$k_{obs} = \frac{2 \cdot D}{K \cdot L} \left(\frac{A}{V} + \frac{K}{L} \right) \quad IV.1.17$$

Una ecuación similar puede derivarse de la aplicación de la segunda ley de Fick:

$$D_f \left[\frac{\partial^2 C_f}{\partial x^2} \right] = \frac{\partial C_f}{\partial t} \quad IV.1.18$$

donde C es la concentración dentro de una placa plana, las condiciones iniciales y de contorno son:

- $t = 0$ $-L \leq x \leq L$ $C = C_0$
- $\forall t > 0$ $x = \pm L$ $C = C_i = 0$ (Concentración constante en la interfase)
- $\forall t > 0$ $x = 0$ $\partial C / \partial x = 0$ (Simetría del sistema)

En general la solución dada por Crank (1975) es:

$$\frac{C - C_0}{C_i - C_0} = 1 - \left[\frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2L} \exp \left(- \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4L^2} D.t \right) \right] \quad IV.1.19$$

donde C es la concentración a un dado tiempo t a una distancia x del centro de la placa ($x = \pm L$). Integrando sobre todo el espesor de la placa se puede calcular la masa transferida (M), la cantidad de masa transferida a un tiempo t con relación a la que se transfiere después de un tiempo infinito (M_∞) se expresa como:

$$\frac{M}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left(- \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4L^2} D.t \right) \quad IV.1.20$$

Después de un período corto de tiempo todos los términos, excepto el primero se vuelven despreciables de manera que considerando que la masa transferida al tiempo t es igual a la concentración de la solución (c) obtenemos la expresión de la ecuación del modelo de Spiro y Jago (1982):

$$\ln \left(\frac{c_\infty}{c_\infty - c} \right) = 0,210 + \frac{9,87.D.t}{4.L^2} \quad IV.1.21$$

Cuando se grafica $\ln(c_\infty / (c_\infty - c))$ vs t los puntos caen en dos líneas rectas que se interceptan, una de ellas con una pendiente pronunciada y la otra con una pendiente relativamente pequeña. El punto de intersección entre las dos rectas se denomina punto de transición (Figura IV.6).

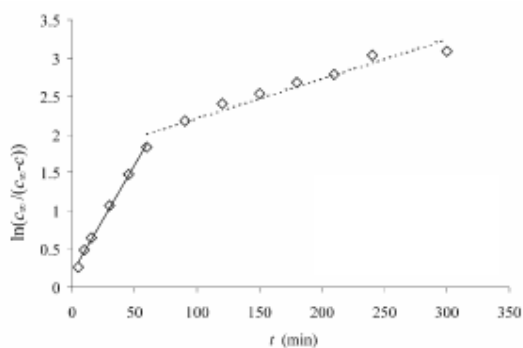


Figura IV.6: Gráfica de cinética de primer orden mostrando una etapa inicial (rápida) y una etapa final (lenta) para la extracción de CA con partículas de 0,20 – 0,25 mm de *Melissa officinalis* con etanol a 20 °C y una relación R de 4 (Herodez et al. 2003).

El tamaño de la partícula influyó en la cinética de extracción de los antioxidantes de una manera similar a la informada por Smith y Tomas (2003), la velocidad de extracción se incrementaba a medida que se hacía menor el tamaño de la partícula.

Respecto de la relación solvente:hojas (R), se demuestra que la velocidad inicial de extracción es independiente de esta relación, sin embargo el rendimiento total de extracción se incrementa cuando aumenta la proporción de solvente.

Se incrementa el rendimiento con un aumento de la temperatura de 0 a 20 °C para el CA, para el UA los mejores rendimientos se tuvieron a 0 °C y para el OA el rendimiento disminuye significativamente con la temperatura entre 0 y 40 °C.

La cinética de extracción demostró la existencia de dos etapas, una de velocidad constante seguida de una etapa de velocidad decreciente. Los mecanismos supuestos para las mismas son:

- Una extracción de las capas superficiales de los productos que se encuentran en las glándulas más externas de las hojas.
- Una difusión molecular en el interior de las hojas a través de un medio poroso. Durante esta etapa la extracción depende del tiempo.

La gráfica de la ecuación IV.1.21, dada en la figura IV.6, muestra: una intersección a en $t = 0$ que indica la muy rápida extracción inicial, ya reportada por otros autores; una etapa rápida de extracción, representada por la línea recta de mayor pendiente y finalmente una extracción lenta que está representada por la línea de menor pendiente.

Los valores de los coeficientes de difusión para ambas etapas de extracción y diferentes tamaños de partícula, para CA, UA y OA, se presentan en la tabla IV.21 , los coeficientes de difusión para ambas etapas de extracción y para diferentes relaciones solvente:hoja en la tabla IV.22 y la variación con la temperatura en la tabla IV.23

Como puede verse en las tablas el coeficiente de difusión de CA se incrementa con la temperatura en un factor de 1,4, así como el de UA, mientras que para OA el mayor coeficiente de difusión se obtiene a la temperatura de 0 °C y con los incrementos de temperatura su valor decrece. El incremento de la relación solvente:hoja acelera la extracción. El valor del coeficiente de difusión rápida para CA se incrementa 9,3 veces pasando la relación de 4 a 10, para UA se incrementa por 7,3 y para OA en una relación de 3,8 para un incremento de la relación de 4 a 8.

Labbé *et al.* (2006) estudiaron la cinética de extracción de catequina (c), epicatequina (EC), epigalocatequina (EGC) galato de epicatequina (ECG), galato de epigalocatequina (EGCG) y galato de galocatequina (GCG) y de la cafeína en un rango de temperaturas de 50 a 90 °C. Realizaron con los datos obtenidos de tiempos, concentraciones y temperaturas de extracción un estudio de correlación no lineal en 3D, a través de la ecuación:

$$f(t, T) = t_0 + \frac{a}{\left[1 - e^{-(T-T_0)/b}\right]} + c.t + d.t.T \quad IV.1.22$$

donde a, b, c y d son constantes del modelo, cuyos valores se dan en la tabla IV.24, t es el tiempo y T es la temperatura.

Tabla IV.21: Coeficientes de difusión para antioxidantes obtenidos por extracción con etanol a partir de hojas de *Melissa officinalis* a 20 °C. $R = 4 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$, para diferentes tamaños de partículas (Herodez et al., 2003).

	CA		UA		OA	
	$D_{\text{fast}} \times 10^7$ ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	$D_{\text{slow}} \times 10^7$ ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	$D_{\text{fast}} \times 10^7$ ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	$D_{\text{slow}} \times 10^7$ ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	$D_{\text{fast}} \times 10^7$ ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	$D_{\text{slow}} \times 10^7$ ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
0,20–0,25 mm	0,42	0,039	0,48	0,032	0,69	0,084
0,25–0,315 mm	1,24	0,077	0,53	0,066	0,63	0,094
0,315–0,400 mm	1,44	0,032	0,58	0,042	1,10	0,064

Tabla IV.22: Coeficientes de difusión para antioxidantes obtenidos por extracción con etanol a partir de hojas de *Melissa officinalis* a 20 °C, con tamaño de partículas de 0,20 mm a 0,25 mm para diferentes relaciones R (Herodez et al. 2003).

	CA		UA		OA	
	$D_{\text{fast}} \times 10^7$ ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	$D_{\text{slow}} \times 10^7$ ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	$D_{\text{fast}} \times 10^7$ ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	$D_{\text{slow}} \times 10^7$ ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	$D_{\text{fast}} \times 10^7$ ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	$D_{\text{slow}} \times 10^7$ ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
R=4 $\text{dm}^3 \text{ kg}^{-1}$	0,42	0,039	0,48	0,032	0,69	0,084
R=6 $\text{dm}^3 \text{ kg}^{-1}$	0,73	0,049	0,49	0,074	1,90	0,119
R=8 $\text{dm}^3 \text{ kg}^{-1}$	1,52	0,046		0,060	2,59	0,069
R=10 $\text{dm}^3 \text{ kg}^{-1}$	3,07	0,061	4,29	0,106	0,277	0,045

Tabla IV.23: Coeficientes de difusión para antioxidantes obtenidos por extracción con etanol a partir de hojas de *Melissa officinalis* con tamaño de partículas de 0,20 mm a 0,25 mm para $R = 4$ y para diferentes temperaturas (Herodez et al., 2003).

	CA		UA		OA	
	$D_{\text{fast}} \times 10^7$ ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	$D_{\text{slow}} \times 10^7$ ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	$D_{\text{fast}} \times 10^7$ ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	$D_{\text{slow}} \times 10^7$ ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	$D_{\text{fast}} \times 10^7$ ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	$D_{\text{slow}} \times 10^7$ ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
0 °C	0,37	0,013	0,59	0,041	1,72	0,068
20 °C	0,42	0,039	0,48	0,032	0,69	0,084
40 °C	0,52	0,024	0,62	0,029	0,40	0,056
60 °C	0,50	0,039	0,45	0,027	0,58	0,067
80 °C	0,29	0,028	0,63	0,029	1,26	0,044

Tabla IV.24: Valores de las constantes de la ecuación para el modelo 3D para los diferentes componentes (Labbé et al., 2006).

Constante	EGC	C	Cafeína	EC	EGCG	GCG	ECG
t_0	994,8	-4,4	132,5	118,5	-131,7	-642,9	-38,0
T_0	-12,4	51,2	-9,7	-13,2	0,4	72,8	-35,7
a	-9102,2	1,4	-3087,3	-1387,4	-1408,8	825,8	-1428,6
b	-6,3	-0,3	-4,6	-5,8	-7,8	-63,8	-10,9
c	2,0	0,1	2,9	0,2	12,3	0,2	1,3
d	0,0120	0,0020	0,0120	0,0020	0,0480	0,0540	0,0080
R^2	0,941	0,809	0,904	0,921	0,912	0,911	0,831
Prob ^a	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001

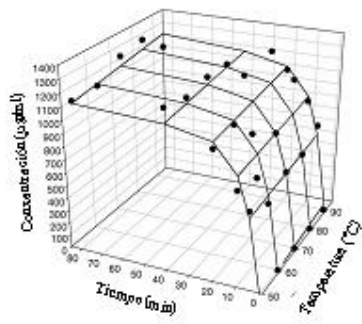
^a Nivel de probabilidad del modelo.

De acuerdo a la respuesta de la solubilización de los componentes a la temperatura y al tiempo los compuestos fueron divididos en dos grupos: lo que eran dependientes del tiempo y aquellos que eran dependientes del tiempo y la temperatura. En la figura IV.7 se puede ver las gráficas de la ecuación IV.1.22, para los diferentes compuestos.

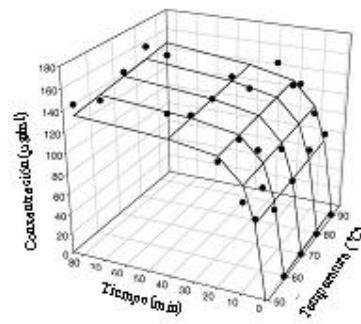
La infusión de la cafeína es ligeramente influenciada por la temperatura y se incrementa moderadamente con el tiempo de extracción. La concentración de la cafeína en el extracto alcanza un máximo a los 40 minutos para todas las temperaturas, a 50 °C la concentración se incrementa lentamente desde 147,8 µg/ml a los 5 minutos hasta 331,7 µg/ml a los 40 minutos y luego permanece constante, de acuerdo a los resultados de Labbé *et al.* (2006) las mejores condiciones para la extracción de cafeína son una temperatura entre 70 y 90 °C y una duración entre 20 y 40 minutos.

Como se puede ver de las gráficas 3D las catequinas tienen cinéticas diferenciales con el tiempo y la temperatura, consecuentemente es posible dividir las catequinas en dos grupos:

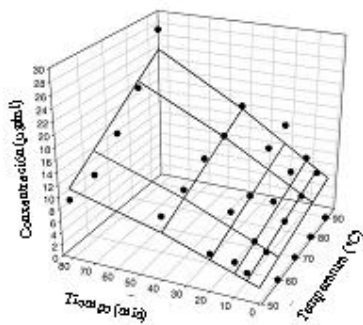
1. Aquellos cuya cinética depende solo del tiempo: EGC y EC
2. Aquellos cuya cinética depende del tiempo y de la temperatura: C, EGCG, GCG y ECG.



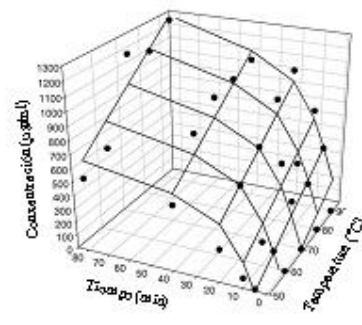
a) EGC



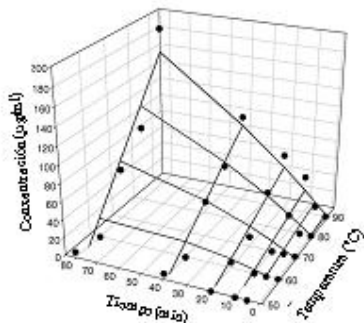
b) EC



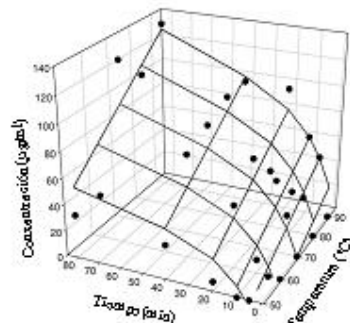
c) C



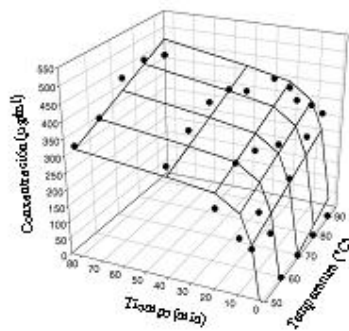
d) EGCG



e) GCG



f) ECG



g) Cafeína

Figura IV.7: Concentración de los diferentes componentes en función del tiempo y de la temperatura (Labbé et al, 2006)

Estas características pueden ser importantes desde el punto de vista industrial dado que se pueden utilizar las condiciones de extracción para producir fracciones enriquecidas en determinadas catequinas de acuerdo con las condiciones de tiempo y temperatura que se utilicen en la operación.

La cinética de extracción de polifenoles mediante una solución acuosa al 50 % de etanol en semillas de uvas fue estudiada por Bucić-Kojić *et al.* (2007), proponiendo otro modelo cinético distinto del de Spiro y Jago (1982). Los autores observaron que la forma de la curva concentración vs tiempo para la extracción de polifenoles se semeja a la obtenida para las curvas de sorción en los casos de rehidratación de sustancias secas que normalmente es modelada por la ecuación de Peleg (1988) denominada en el texto ecuación de Peleg. Modificada para el caso de extracción, la ecuación de Peleg es:

$$c(t) = c_0 + \frac{t}{K_1 + K_2 \cdot t} \quad IV.1.23$$

donde $c(t)$ es la concentración del extracto al tiempo t y c_0 es la concentración al tiempo $t = 0$. Dado que esta concentración inicial es cero, la ecuación de Peleg queda escrita:

$$c(t) = \frac{t}{K_1 + K_2 \cdot t} \quad IV.1.24$$

La constante de Peleg K_1 está relacionada con la velocidad de extracción (B_0) en el momento inicial ($t = t_0$),

$$B_0 = \frac{1}{K_1} \quad IV.1.25$$

Esta constante de Peleg da el máximo rendimiento de extracción, es decir la concentración de equilibrio de los polifenoles totales extractados (c_e). Cuando el tiempo $t \rightarrow \infty$ la relación de la constante K_2 con la concentración de equilibrio está dada por:

$$c|_{t \rightarrow \infty} = c_e = \frac{1}{K_2} \quad IV.1.26$$

Mediante un ANOVA demostraron que tanto la temperatura como la relación líquido: sólido (L/S) tienen influencia significativa sobre el rendimiento de la extracción, existiendo además interacciones entre ellas. La máxima relación L/S (40 ml/g) es la que da mayor rendimiento, así como también la máxima temperatura del ensayo (80 °C). El

tamaño de partículas influye sobre la cinética de extracción de los polifenoles totales, la relación entre la velocidad de extracción y el tamaño de partícula es de tipo exponencial, sin embargo el coeficiente de variación de los datos se fue incrementado a medida que disminuía el tamaño de partículas, probablemente debido a la aglomeración de las mismas.

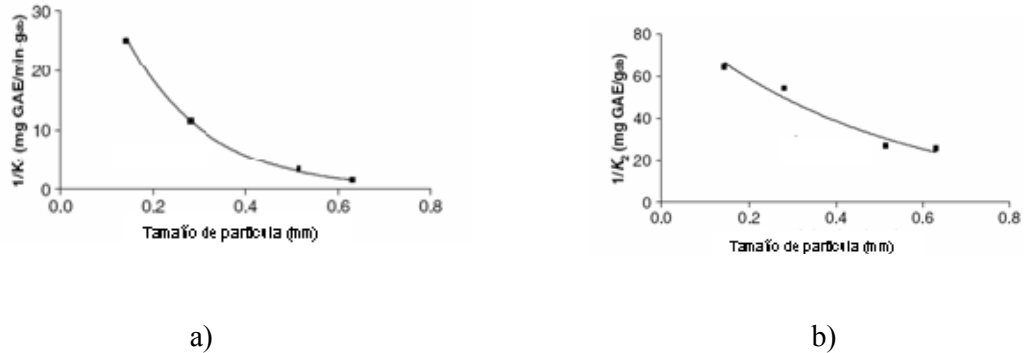


Figura IV.8: Efecto del tamaño de partícula sobre las constantes de la ecuación de Peleg a) sobre K_1 y b) sobre K_2 (Bucić-Kojić et al. 2007).

La temperatura influye de una manera notablemente significativa en la cinética de extracción que se produce con una velocidad inicial elevada y una posterior etapa de extracción lenta aproximándose asintóticamente a la concentración de equilibrio. Los valores de las constantes de la ecuación de Peleg se presentan en la tabla IV.25.

Evidentemente la ecuación de Peleg muestra que es un modelo apropiado para describir el comportamiento de la extracción de polifenoles totales en semillas de uvas trituradas, (coeficiente de correlación $r^2 > 0,994$ y bajos valores de RMSE, raíz cuadrada del error medio cuadrático). La extracción ocurre en un nivel del 80 % de los polifenoles totales en la semilla dentro de los primeros 40 minutos de extracción. Los valores de la velocidad inicial de extracción ($B_0 = 1/K_1$) y la concentración de la solución en el equilibrio ($c_e = 1/K_2$) se incrementan cuando disminuye el tamaño de partícula de manera exponencial y la temperatura tiene una fuerte influencia en la velocidad de extracción, lo que se manifiesta en el valor de la energía de activación calculada mediante la ecuación de Arrhenius a partir de K_1 . Los valores de E_a son de $7,70 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $5,27 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y $1,10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para los tamaños de partículas $>0,63 \text{ mm}$; $0,63 - 0,4 \text{ mm}$ y $0,4 - 0,26 \text{ mm}$ respectivamente.

Tabla IV.25: Valores del grado de extracción, las constantes de la ecuación de Peleg (K_1 y K_2), coeficiente de correlación ρ y del RMSE para diferentes tamaños de partículas y temperaturas de extracción (Bucić-Kojić et al. 2007).

Tamaño de partícula (mm)	Temp. (° C)	Grado Extraccion (mg GAE/g _{db})	K_1 (min. g _{db} /mg GAE)	K_2 (g _{db} /mgGAE)	ρ	RMSE
>0,63)	25	14,7193	1,1541	0,0651	0,9944	0,4179
	50	20,2015	0,6571	0,0481	0,9969	0,4258
	80	23,9074	0,7101	0,0393	0,9983	0,3847
(0,63–0,4)	25	22,0303	0,4256	0,0448	0,9957	0,5297
	50	23,7196	0,3037	0,0416	0,9981	0,3787
	80	26,5784	0,3056	0,0375	0,9967	0,5564
(0,4–0,16)	25	52,6011	0,0814	0,0193	0,9972	0,9945
	50	56,4722	0,0645	0,0175	0,9985	0,7990
	80	54,3745	0,0869	0,0184	0,9985	0,7664
(0,16–0,125)	80	66,8097	0,0400	0,0156	0,9945	1,7490

Stapley (2002) analiza los datos obtenidos de la infusión de té y café y la aplicación de la ecuación de Spiro y Jago (1982) obtenida mediante un modelo “lumped” en lo referente a las concentraciones en la fase acuosa. Analiza el término “ a ” de la ecuación de Spiro y Jago (1982) y la infusión de té y café con la suposición de resistencia interfacial a la transferencia de masa y sin ella. La presencia de la intersección en la ecuación de Spiro y Jago (1982), tiene distintas explicaciones para diferentes autores. La existencia de la misma significa que la extracción comienza con una concentración no cero en la fase acuosa, sin embargo todas las experiencias de infusión comienzan con concentración cero, lo que significa que la curva debe pasar obligatoriamente por el punto cero de concentración. Esto significa que una determinada cantidad de soluto debe pasar muy rápidamente a la solución al iniciarse la experiencia. Se han postulado varias teorías para explicar este tema tales como: que existe soluto superficial que se disuelve muy rápidamente, que se liberan sólidos solubles de células dañadas de las regiones más externas de la hoja, pero no existen evidencias que soporten estas teorías.

El principal inconveniente de aplicar la segunda ley de Fick son las inmanejables complejidades derivadas de las matemáticas necesarias para estas situaciones, por ello Spiro deriva su ecuación, Spiro y Jago (1982):

$$\ln \frac{c_{\infty}}{(c_{\infty} - c)} = k_{obs} \cdot t + a \quad IV.1.3$$

Stapley (2002) en su trabajo extiende la aplicación del modelo para diferentes condiciones de contorno tales como: i) resistencia interfacial entre el sólido y el líquido a la transferencia de masa y ii) un volumen finito de solución. Para el té realiza el análisis para una placa plana infinita y para el café con la suposición de que los gránulos son esféricos.

De la segunda ley de Fick unidireccional:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad IV.1.27$$

donde x es la coordenada en la dirección de la difusión, encontrándose los límites entre $x = -L$ y $x = +L$. Esta ecuación es aplicable para el caso del té, para el café es necesario plantear la ecuación en coordenadas polares:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot D \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad IV.1.28$$

donde r es la coordenada radial. La transferencia de masa se supone que es solo difusiva y se descarta cualquier otra ruta (como por ejemplo: a través del sistema vascular de la hoja). También se hace una suposición, no comprobada, que la difusividad no es función del contenido de humedad. Las condiciones de contorno supuestas por Stapley (2002) para ambas geometrías son:

Flujo de masa existente en la interfase = $\mathcal{J}_{\text{superficial}}$

$$= \pm D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{\text{superficie}} = h_m \left(c_s - \frac{c_{aq}}{\kappa} \right) \quad IV.1.29$$

donde h_m es el coeficiente de transferencia de masa superficial y c_s es la concentración en la superficie del sólido, κ el coeficiente de partición y la relación c_{aq}/κ es la concentración del componente en el interior del sólido. Para llegar a la concentración del soluto en la fase acuosa se realiza el siguiente balance de masa:

$$M_0 = M + c_{aq} \cdot V_{aq} \quad IV.1.30$$

donde M_0 es la concentración inicial del soluto en el sólido y M es la concentración del soluto en el sólido, se considera que la concentración inicial del soluto en el agua es cero. El análisis se puede extender a una gran cantidad de hojas o partículas, suponiendo

que todas tienen el mismo comportamiento y propiedades difusionales. La variación en estas es una importante fuente de error en el modelado de la cinética de infusión en un sistema real.

Stapley (2002) utiliza en su modelado la solución de la ecuación de la segunda ley de Fick para una placa plana infinita, con resistencias convectivas superficiales de Crank:

$$\frac{M - M_{\infty}}{M_0 - M_{\infty}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2H^2 F(1+F)}{F^2 \alpha_n^4 + \alpha_n^2 (F^2 H^2 + F^2 H - 2FH) + H^2(1+F)} \times \exp\left(-\frac{\alpha_n^2 Dt}{L^2}\right) \quad IV.1.31$$

donde $H = h_m L/D$, $F = \kappa V_{aq}/V_s$. M_{∞} , donde V_s es el volumen de la fase acuosa, la cantidad de soluto remanente en el sólido en el equilibrio y α_n es la raíz enésima de la ecuación:

$$\tan \alpha = \frac{F.H.\alpha}{F\alpha^2 - H} \quad IV.1.32$$

y la equivalente para la geometría esférica:

$$\frac{M - M_{\infty}}{M_0 - M_{\infty}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6H^2 F(1+F)}{F^2 \alpha_n^2 + \alpha_n^2 (H^2 F^2 + HF^2 - 6HF) + 9H^2(1+F)} \times \exp\left(-\frac{\alpha_n^2 Dt}{R^2}\right) \quad IV.1.33$$

donde $H = h_m R/D$ y α_n la raíz enésima de la ecuación:

$$\tan \alpha = \frac{(3H - F\alpha^2)\alpha}{3H + F(H-1)\alpha^2} \quad IV.1.34$$

Las variables adimensionales H y F tienen sus correspondientes significados físicos, H es una medida de la importancia relativa de la resistencia externa (convectiva) e interna (difusional) a la transferencia de masa, mientras que F es una medida de la cantidad relativa de soluto que pasa al líquido y queda en la fase sólida en el equilibrio. Es esencialmente una relación de los volúmenes de fases compensados por los coeficientes de partición, porque las concentraciones de las dos fases son generalmente diferentes.

Las soluciones analíticas son además de complejas difíciles de utilizar. Para obtener soluciones para pequeños valores de t , se requiere un gran número de términos de la serie y cada uno de estos términos requiere su evaluación individual del factor α . La

ecuación se simplifica si imponemos a la misma un conjunto de condiciones de contorno que puedan justificarse.

- a. La resistencia convectiva externa a la transferencia de masa (resistencia de Nernst) es cero (se corresponde con $H = \infty$).
- b. La concentración de la fase acuosa es cero. Esto se corresponde con el escenario irreal de que existe un exceso infinito de líquido (esto es $F = \infty$). Se puede sin embargo, utilizar estos resultados para aproximarse al caso en que el agua está en un gran exceso o cuando las soluciones son muy diluidas.

La solución simplificada de la ecuación de la segunda ley de Fick, dada por Crank tiene la forma:

$$\frac{M - M_{\infty}}{M_0 - M_{\infty}} = \sum_{n=1}^{\infty} f(n) \cdot \exp(-g(n)\tau) \quad IV.1.35$$

Donde τ es la variable de tiempo adimensional, ($t = D \cdot \tau/L^2$ o $D \cdot \tau/R^2$), dependiendo de la geometría. Esta ecuación puede transformarse para dar:

$$\ln\left(\frac{c_{aq\infty}}{c_{aq\infty} - c}\right) = -\ln\left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{8}{\pi^2(2n-1)} \cdot \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2}{4L^2} \cdot Dt\right)\right] \quad IV.1.36$$

Que se encuentra graficada en la figura IV.9.

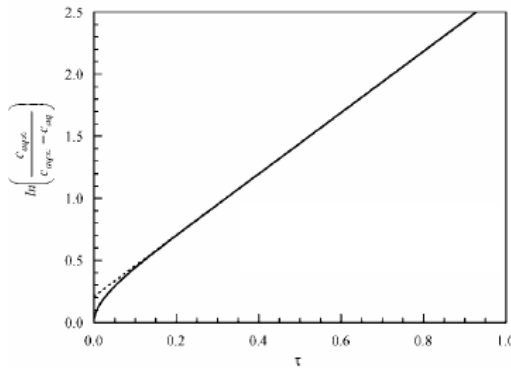


Figura IV.9: gráfica de la ecuación de la solución de la segunda ley de Fick con las condiciones de contorno ($H = F = \infty$) y la correspondiente solución para tiempos largos (Spiro y Jago, 1982) (Stapley, 2002).

La gráfica de la figura IV.9 muestra una curva inicial que luego se acerca asintóticamente a una recta, esta curva inicial corresponde a las grandes velocidades de

transferencia de masa iniciales, consecuencia natural de la segunda ley de Fick combinado con un perfil de concentraciones inicial tipo escalón o cuadrado dentro del sólido que ocasiona muy elevados gradientes de concentración dentro del sólido en las cercanías de la interfase. Esto ocasiona una elevada transferencia de masa en la fase acuosa por un período breve de tiempo hasta que los agudos perfiles de concentración dentro del sólido se atenúen, como puede verse en la figura IV.10, que representa la ecuación:

$$c(x,t) = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{2L}\right) \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4L^2} \cdot Dt\right) \quad IV.1.37$$

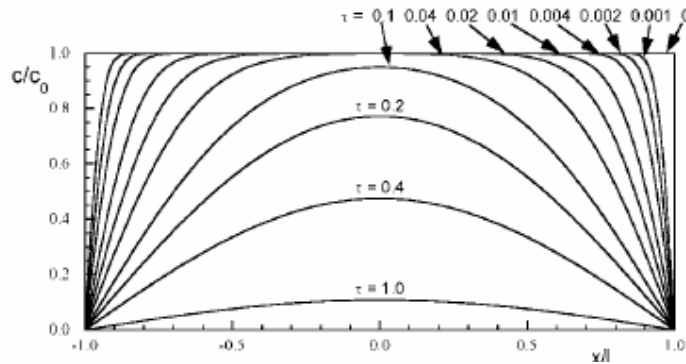


Figura IV.10: perfiles de concentración dentro del sólido para el caso de una placa plana en función del tiempo adimensional ($\tau = D.t/L$) (Stapley, 2002).

Se puede ver que la concentración en la región de la superficie disminuye rápidamente, como resultado de la gran cantidad de sólido que pasa a la fase acuosa en un relativamente corto período de tiempo. Esta rápida transferencia del componente da lugar a la intersección “a” de la ecuación de Spiro y Jago (1982), a esto debe sumarse que los componentes libres sobre las hojas que se disuelven rápidamente.

La ecuación lineal de la región de tiempos elevados de la figura IV.9 se puede obtener de la solución de Crank, utilizando una aproximación para “tiempos largos”, que implica que para altos valores de t los términos superiores de las series de sumas se vuelven de un valor despreciable, excepto para el término de $n = 1$. Entonces para un tiempo suficientemente largo podemos escribir la solución de Crank como la ecuación de Spiro y Jago (1982), dando la ecuación:

$$\ln\left(\frac{c_{aq\infty}}{c_{aq\infty} - c_{aq}}\right) = -\ln\left[\frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2}{4L^2} \cdot Dt\right)\right] = \ln\left(\frac{\pi^2}{8}\right) + \frac{\pi^2}{4L^2} \cdot Dt \quad IV.1.38$$

que es la ecuación de una recta con una intersección. Esta ecuación también está graficada en la figura IV.9, donde coincide con la región lineal y se puede ver que coincide con la porción de la curva de difusión a partir del valor de τ de 0,1.

Así, de acuerdo con la posición de Stapley, se puede escribir una solución generalizada para tiempos largos como:

$$\ln\left(\frac{c_{aq\infty}}{c_{aq\infty} - c_{aq}}\right) = \ln\left(\frac{1}{f(1)}\right) + g(t) \cdot t \quad IV.1.39$$

Tabla IV.26: Formulas para predecir las intercepciones y las pendientes de las gráficas de infusión. (Stapley, 2002).

Geometría	Resistencia convección?	Volumen finito de la fase absorbente?	Ecuación para la raíz α_1	Intersección	k_{obs}
Placa plana	Si	Si	$\tan \alpha = \frac{FH\alpha}{F\alpha^2 - H}$	$\ln\left(\frac{F^2\alpha_1^4 + \alpha_1^2(F^2H^2 + F^2H - 2FH) + H^2(1+F)}{2FH^2(1+F)}\right)$	$\frac{\alpha_1^2 D}{L^2}$
	Si	No	$\alpha \tan \alpha = H$	$\ln\left(\frac{(H^2 + H + \alpha_1^2)\alpha_1^2}{2H^2}\right)$	$\frac{\alpha_1^2 D}{L^2}$
	No	Si	$\tan \alpha = -F\alpha$	$\ln\left(\frac{(F^2\alpha_1^2 + F + 1)}{2F(1+F)}\right)$	$\frac{\alpha_1^2 D}{L^2}$
	No	No	$\alpha = \frac{\pi}{2}$	$\ln\left(\frac{\pi^2}{8}\right) = 0.210$	$\frac{\pi^2 D}{4L^2}$
Esfera	Si	Si	$\tan \alpha = \frac{(3H - F\alpha^2)\alpha}{3H + F(H-1)\alpha^2}$	$\ln\left(\frac{F^2\alpha_1^4 + \alpha_1^2(F^2H^2 - F^2H - 5FH) + 9H^2(1+F)}{6FH^2(1+F)}\right)$	$\frac{\alpha_1^2 D}{R^2}$
	Si	No	$\alpha \cot \alpha + H = 1$	$\ln\left(\frac{(H^2 - H + \alpha_1^2)\alpha_1^2}{6H^2}\right)$	$\frac{\alpha_1^2 D}{R^2}$
	No	Si	$\tan \alpha = \frac{3\alpha}{3 + F\alpha^2}$	$\ln\left(\frac{(F^2\alpha_1^2 + 9F + 9)}{6F(1+F)}\right)$	$\frac{\alpha_1^2 D}{R^2}$
	No	No	$\alpha = \pi$	$\ln\left(\frac{\pi^2}{6}\right) = 0.498$	$\frac{\pi^2 D}{L^2}$

Así todas las soluciones de los problemas de infusión basados en la asíntota de una línea recta de las gráficas estándar de infusión pueden predecirse a partir de la pendiente para la solución de tiempos largos a partir del conocimiento de las funciones $f(1)$ y $g(t)$, respectivamente. Las fórmulas para la evaluación de estos términos están dadas en la tabla IV.26. Estas formulas requieren los valores de F y de H y la primera solución positiva de la raíz α_1 , Los valores de α_1 y las intercepciones resultantes se muestran en las tablas IV.27 y IV.28 para una geometría de una placa plana infinita.

Tabla IV.27: primeras raíces α_1 calculadas para una placa plana y varias combinaciones de F y H (Stapley, 2002)

Valores de H	Valores de F										
	0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	20	∞
0,01	1,0032	0,4575	0,3311	0,2445	0,1729	0,1412	0,1223	0,1094	0,1047	0,1023	0,0998
0,10	2,9339	1,4217	1,0304	0,7615	0,5386	0,4398	0,3809	0,3407	0,3262	0,3187	0,3111
0,20	3,0829	1,9595	1,4286	1,0579	0,7491	0,6119	0,5300	0,4741	0,4539	0,4435	0,4328
0,50	3,1032	2,6893	2,0959	3,3328	1,1262	0,9218	0,7992	0,7153	0,6850	0,6693	0,6533
1,00	3,1072	2,8970	2,5294	2,0122	1,4672	1,2078	1,0499	0,9411	0,9017	0,8813	0,8603
2,00	3,1089	2,9548	2,7309	2,3396	1,7898	1,4936	1,3065	1,1753	1,1274	1,1025	1,0769
5,00	3,1099	2,9795	2,8183	2,5409	2,0735	1,7758	1,5738	1,4267	1,3720	1,3434	1,3138
10,00	3,1102	2,9865	2,8418	2,6002	2,1808	1,8964	1,6955	1,5456	1,4892	1,4596	1,4289
100,00	3,1105	2,9924	2,8608	2,6486	2,2782	2,0151	1,8217	1,6732	1,6165	1,5864	1,5552
∞	3,1105	2,9930	2,8628	2,6537	2,2889	2,0288	1,8366	1,6887	1,6320	1,6020	1,5708

Tabla IV.28: Valores predichos de las intersecciones para una placa plana y varias combinaciones de F y H (Stapley, 2002)

Valores de H	Valores de F										
	0,01	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	20	∞
0,01	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,10	0,654	0,007	0,003	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,20	2,668	0,039	0,013	0,006	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
0,50	3,494	0,544	0,114	3,328	0,015	0,009	0,007	0,005	0,005	0,005	0,004
1,00	3,714	1,407	0,486	0,154	0,053	0,031	0,022	0,017	0,016	0,015	0,014
2,00	3,816	1,888	1,012	0,424	0,149	0,086	0,060	0,046	0,041	0,039	0,037
5,00	3,875	2,156	1,412	0,792	0,343	0,207	0,146	0,112	0,102	0,096	0,091
10,00	3,894	2,241	1,547	0,953	0,465	0,294	0,212	0,165	0,149	0,142	0,134
100,00	3,911	2,316	1,668	1,109	0,610	0,409	0,305	0,242	0,221	0,211	0,200
∞	3,913	2,324	1,681	1,127	0,628	0,425	0,318	0,253	0,232	0,221	0,210

Como conclusión, Stapley (2002) muestra que la ecuación de Spiro y Jago (1982) es exactamente coincidente con la solución de la segunda ley de Fick, para valores de tiempos elevados, incluyendo la presencia de un término de intersección no cero. La segunda ley de Fick atribuye la alta transferencia de masa en los momentos iniciales a elevados valores de gradientes de concentración en las regiones del sólido cercanas a la superficie. De esta manera los datos obtenidos de las experiencias de infusión son

enteramente consistentes con la segunda ley de Fick, sin embargo el análisis sugiere que los primeros puntos, por debajo de $\tau = 0,1$, no ajustarán al modelo. Experimentalmente este punto se localizaría en un valor de concentración en la fase acuosa de aproximadamente un 35 % del valor de la concentración de equilibrio.

Rakotondramasy-Rabesiaka *et al.* (2007) estudiaron la extracción sólido-líquido de la protopina, un alcaloide, de *Fumaria officinalis* L., en agua y en solución de etanol en agua (44% p/p), proponiendo un modelo de segundo orden para el análisis de los datos cinéticos. De acuerdo con este modelo de segundo orden la velocidad de extracción de la protopina desde las células de la planta viene dada por la ecuación:

$$\frac{dc_t}{dt} = k \cdot (c_s - c_t)^2 \quad IV.1.40$$

donde k es una constante de velocidad de extracción de segundo orden ($L \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$), c_s la concentración de saturación en el extracto (de equilibrio) $mg \cdot L^{-1}$ y c_t la concentración en el extracto al tiempo t . Las condiciones inicial y de contorno son:

$$\begin{aligned} t = 0 & & c_t = 0 \\ t = t & & c_t = c_t \end{aligned}$$

integrando la ecuación *IV.1.40*, tenemos:

$$c_t = \frac{c_s^2 \cdot k \cdot t}{1 + c_s \cdot k \cdot t} \quad IV.1.41$$

La ecuación *IV.1.41* puede transformarse en una ecuación lineal:

$$\frac{t}{c_t} = \frac{1}{k \cdot c_s^2} + \frac{t}{c_s} \quad IV.1.42$$

$$\frac{c_t}{t} = \frac{1}{(1/k \cdot c_s^2) + (t/c_s)} \quad IV.1.43$$

Cuando $t \rightarrow 0$, la velocidad inicial del proceso sería:

$$h = k \cdot c_s^2 \quad IV.1.44$$

Y la concentración de protopina en cualquier tiempo puede expresarse mediante:

$$c_t = \frac{t}{(1/h) + (t/c_s)} \quad IV.1.45$$

La velocidad inicial h , la concentración de equilibrio o capacidad de extracción c_s y la constante de velocidad de extracción de segundo orden k , pueden calcularse a partir de la intersección con el eje y y la pendiente de la recta que representa t/c_s vs t .

La influencia de la temperatura sobre la velocidad de extracción se estudio mediante la aplicación de la ecuación de Arrhenius. En la tabla IV.29 se dan los parámetros cinéticos del modelo de segundo orden.

La extracción de protopina presenta las características clásicas de una rápida velocidad inicial y posteriormente se vuelve lenta, la concentración final de extracción se incrementa con la temperatura y lógicamente el rendimiento de extracción. Como se puede observar a partir de los valores de k_{exp} la velocidad de extracción también se incrementa con la temperatura. El etanol favorece la extracción y las concentraciones finales obtenidas con solución etanólica son superiores a las del agua.

Tabla IV.29: Modelo cinético de segundo orden para la extracción protopina a partir de la *Fumaria officinalis* L., en agua y etanol al 44% (p/p) en agua (relación sólido solvente = 0,04, tamaño de partícula 0,4-0,5 mm., velocidad de agitación 200 rpm y varias temperaturas de extracción) (Rakotondramasy-Rabesiaka et al., 2007).

Solvente	No.	T (K)	a (L.g ⁻¹)	C_s (mg.L ⁻¹)	b (min.L.g ⁻¹)	k_{exp} (L.g ⁻¹ min ⁻¹)	h (mg.L ⁻¹ min ⁻¹)	r^2
Agua	1	288	25,3	39,5	115	5,6	8,7	0,99
	2	303	23,0	43,5	85	6,2	11,7	0,99
	3	318	19,8	50,5	55	7,1	18,1	0,99
	4	333	17,9	55,9	43	7,5	23,4	0,99
	5	348	16,3	61,3	33	8,1	30,4	0,99
Etanol 44% (p/p)en agua	6	293	15,7	63,7	74	3,3	13,4	0,99
	7	303	14,5	69,0	63	3,3	15,7	0,99
	8	313	13,7	73,0	55	3,4	18,1	0,99
	9	323	12,8	78,1	46	3,6	22,0	0,99
	10	333	12,6	79,4	43	3,7	23,3	0,99
	11	343	12,2	82,0	37	4,0	26,9	0,99

El proceso tiene dos etapas claramente definidas:

1. una etapa en la que la fuerza impulsora del solvente fresco produce un rápido lavado de la protopina hacia el extracto.
2. una segunda etapa lenta con difusión interna de la protopina.

Este fenómeno es característico de los procesos de segundo orden y puede verse cuando se analizan los resultados experimentales mediante la gráfica de t/c_t vs t . Las velocidades iniciales, h , se incrementan con la temperatura, así como la capacidad de extracción, c_s . Si bien las velocidades iniciales son mayores en la solución hidroalcohólica que en el agua, la constante de velocidad en agua se incrementa más fuertemente con la temperatura:

$$k_{water} = 0,042 \cdot T - 6,5 \quad (r^2 = 0,99) \quad IV.1.46$$

$$k_{eth} = 0,0003 \cdot T - 0,156 \cdot T + 26,1 \quad (r^2 = 0,99) \quad IV.1.47$$

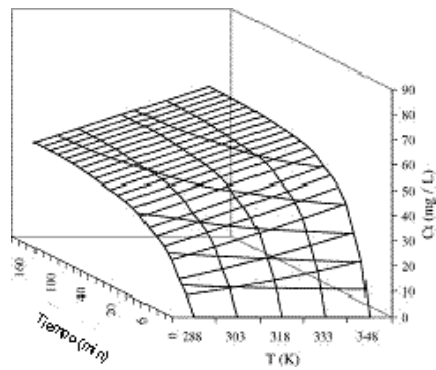
La energía de activación de Arrhenius es mayor para el agua ($5182 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$) que para el etanol ($3211 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$), esto significa que la adición de etanol mejora por un lado la capacidad de extracción c_s y por el otro el balance térmico de la operación de extracción. La ecuación final del modelo de segundo orden para la extracción de protopina de la *Fumaria officinalis* L. para la extracción acuosa es:

$$c_t = \frac{t}{7,06 \times 10^{-5} \cdot e^{(2134/T)} + (t/(0,37 \cdot T - 68,6))} \quad IV.1.48$$

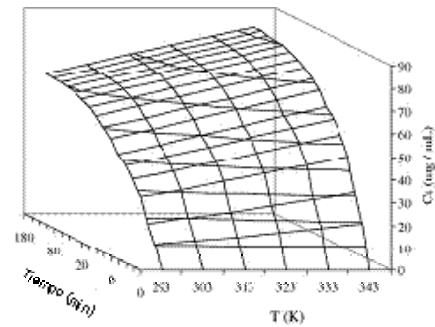
y para la extracción hidroalcohólica:

$$c_t = \frac{t}{6,25 \times 10^{-4} \cdot e^{(1400/T)} + (t/(0,40 \cdot T - 654,1))} \quad IV.1.49$$

Las representaciones tridimensionales correspondientes a ambas ecuaciones se dan en la figura se muestran en la figura IV.11



a) Agua



b) Etanol-Agua

Figura IV.11: Modelo predictivo para la extracción de protopina de *Fumaria officinalis* L. extractada en a) agua b) etanol-agua 44% (p/p).

Ho *et al.* (2005), al igual que Rakotondramasy-Rabesiaka *et al.* (2007), aplican un modelo cinético de segundo orden a la extracción de los componente solubles en agua de la albura de *Tila* (*Tilia platyphyllos*), con propiedades medicinales, con resultados similares, la constante cinética es una función creciente de la temperatura y la energía de activación para la extracción de los componentes solubles en agua tiene un valor de 21,9 kJ.mol⁻¹.

En la bibliografía existen otros modelos cinéticos empíricos que habitualmente son utilizados en otros procesos cinéticos como ser la absorción de vapor de agua o de agua líquida o la cinética de adsorción de vapor de agua o de otra sustancias sobre sólidos. Entre ellos podemos mencionar el propuesto por Pilosof, Pilosof *et al.* (1985), este modelo con la finalidad de describir la cinética de absorción de agua de alimentos en polvos propone la ecuación de dos parámetros:

$$q = \frac{Q \cdot t}{B + t} \quad \text{IV.1.50}$$

donde q = la cantidad de agua absorbida en el tiempo t , Q se refiere a la máxima capacidad de absorción de agua y B al tiempo en que se absorbió la mitad de la máxima capacidad de absorción ($Q/2$). Posteriormente Elizalde *et al.* (1996) aplican el modelo a la determinación de la cinética de absorción de agua de alimentos en polvo cuando la

misma se determina mediante el método de Baumann, aquí obtienen por diferenciación de la ecuación de Pilosof respecto del tiempo la velocidad de absorción de agua:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{1}{B.Q} (Q - q)^2 \quad IV.1.51$$

y esta ecuación es similar a una ecuación cinética de segundo orden donde la constante es:

$$K = (B.Q)^{-1} \quad IV.1.52$$

Y la velocidad inicial de absorción viene dada por la ecuación, que se obtiene haciendo $t = 0$.

$$R_0 = \frac{Q}{B} \quad IV.1.53$$

La ecuación de Pilosof, que evidentemente semeja un modelo cinético de segundo orden como lo muestra la ecuación *IV.1.51*, es aplicable a aquellos procesos que muestran desde el punto de vista cinético dos etapas temporales muy claras:

- a) una alta velocidad inicial
- b) un proceso posterior lento cuando se tiende al “plateau” de equilibrio.

Bai y Nikolov (2002), modelan el proceso de extracción sólido líquido, para la extracción de *β -glucuronidasa* de canola desengrasada, con un modelo de lavado y difusión que tiene en cuenta la microestructura del producto, suponiendo que el soluto extractable se encuentra en tres fuentes o “pools” de diferente resistencias a la transferencia de masa, estos son: a) las células superficiales, b) las células interiores dañadas por el proceso y c) las células interiores que se encuentran intactas. El contenido de soluto en la solución en cualquier momento del proceso de extracción será la suma de tres diferentes cinéticas de primer orden, una para cada uno de estas fuentes

$$c = c_1[1 - \exp(-k_1.t)] + c_2[1 - \exp(-k_2.t)] + c_3[1 - \exp(-k_3.t)] \quad IV.1.54$$

Donde c_i representa la concentración del soluto proveniente de cada uno de las fuentes en el solvente de extracción. La concentración total vendrá dada por:

$$c_{total} = c_1 + c_2 + c_3 \quad IV.1.55 (a)$$

Debido al tamaño de la molécula del enzima, se puede suponer que el aporte de las células enteras será despreciable, entonces se puede simplificar el modelo de lavado y difusión considerando que el soluto proviene solo de dos fuentes:

$$c = c_1[1 - \exp(-k_1.t)] + c_2[1 - \exp(-k_2.t)] \quad IV.1.56$$

donde:

$$c_{total} = c_1 + c_2 \quad IV.1.55 (b)$$

De manera diferente que en la ecuación IV.1.55 (a), c_3 , proveniente de la fuente de las células intactas (no extraíble), no aparece en la ecuación cinética IV.1.56. Los valores de las c_i y de las k_i se pueden obtener de las ecuaciones, por ajuste de los datos por el método de los mínimos cuadrados, de los valores de c con el tiempo t .

Bai y Nikolov (2001) estudian la cinética de extracción de la β -glucuronidasa, y la influencia del laminado (flaking) y de la reducción de tamaño sobre la microestructura y la cinética de extracción, probando la aplicación del modelo de las tres fuentes o “pools” y el modelo difusional.

La concentración inicial correspondiente a menos de un minuto de extracción se incrementa con la reducción del tamaño de la partícula. Los rendimientos de extracción fueron mayores para los laminados (flakes) que para la harina de tamaño de partícula similar. Sin embargo moliendo las láminas se mejora sustancialmente el rendimiento de extracción. Es decir que laminando antes de moler en el proceso, se logra un mejor rendimiento de extracción, sin el problema de tener que trabajar con partículas de tamaño muy pequeño difíciles de separar. Además, la velocidad de extracción de las láminas molidas es mucho mayor que la de harina. Las láminas molidas requieren de 2 a 5 minutos para alcanzar el 90% del rendimiento de extracción. La observación en SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) de las partículas demuestran que tanto las láminas como las partículas de harina muestran células superficiales rotas, dando soluto disponible para la rápida extracción, sin embargo las laminadas por su forma similar a una hoja, muestran una interconexión entre las células rotas que podría proveer un camino más fácil para que el soluto alcance la superficie.

La aplicación de la solución de la segunda ley de Fick a esferas homogéneas, no da resultados satisfactorios para la simulación de la extracción en harinas en la combinación de una rápida extracción inicial y una lenta extracción en los tiempos más largos. Los modelos planteados para tres fuentes de soluto y para dos fuentes de solutos y una fuente no extraíble, dan los resultados esperados o sea que el primer modelo no ajusta a los resultados experimentales, mientras que el segundo modelo permite un adecuado ajuste. Los resultados obtenidos con este modelo se presentan en la tabla IV.30.

Tabla IV.30: Resultados de la simulación de la cinética de extracción de rGUS. ^a, mediante el modelo de tres fuentes o "pools" (Bai et al., 2002).

Diámetro Seco (μm)	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})	c_1 (U/mL)	c_2 (U/mL)	c_3 (U/mL) ^b
Lamina desgrasada molida					
513	2,85 ± 0,79	0,16 ± 0,04	90 ± 9	56 ± 9	90 ± 13
363	3,27 ± 1,00	0,18 ± 0,08	118 ± 12	45 ± 12	73 ± 17
255	3,22 ± 1,03	0,22 ± 0,10	135 ± 17	54 ± 16	47 ± 23
180	3,72 ± 0,84	0,29 ± 0,15	156 ± 13	35 ± 13	45 ± 18
138	3,95 ± 1,16	0,42 ± 0,27	158 ± 20	38 ± 20	40 ± 28
Harina desgrasada					
513	2,07 ± 2,14	0,10 ± 0,03	31 ± 13	82 ± 12	123 ± 18
363	2,88 ± 1,00	0,14 ± 0,02	59 ± 7	84 ± 7	93 ± 10
255	3,54 ± 2,46	0,17 ± 0,05	69 ± 15	85 ± 14	82 ± 21
180	3,59 ± 1,92	0,16 ± 0,05	90 ± 14	79 ± 14	67 ± 20
138	4,04 ± 2,21	0,22 ± 0,06	101 ± 16	91 ± 15	44 ± 22

^a Resultados para un nivel de confianza del 95%.

^b $C_3 = C_{\text{total}} - C_1 - C_2$ con C_{total} (total expresado como rGUS en canola transgénica) = 236 U/mL basada en análisis Western blot de extracciones adicionales (incluyendo las etapas de desnaturalización y de 2-propanol) el análisis de los sólidos muestra un 20% of GUS que no ha sido extraído de la fracción de 255- μm de las láminas molidas (Bai y Nikolov, 2001).

IV.2 OBJETIVOS PARTICULARES

Este capítulo tratará el estudio de la cinética de extracción de los sólidos solubles en agua de las hojas de yerba mate procesada. El conocimiento del comportamiento de la yerba mate en la extracción, con relación a la velocidad con que los diferentes componentes solubles en agua son extraídos de las hojas de yerba mate, es de interés para poder diseñar los procesos tecnológicos de recuperación de los extractos acuosos de yerba mate. De su conocimiento se deriva la determinación de los rendimientos así como los de la extensión del proceso, para poder realizarlos a una velocidad tecnológicamente razonable. Son objetivos específicos de este capítulo:

1. Estudiar de la cinética para la extracción acuosa de hojas de yerba mate para los siguientes componentes
 - a. Cafeína.
 - b. Sólidos solubles totales
 - c. Sólidos solubles excluyendo la cafeína.
2. Aplicar el modelo de pseudo primer orden en estado estacionario de Spiro y Jago (1982), para analizar la cinética de extracción de los sólidos solubles en agua de la yerba mate.
 - d. Modelar los resultados y obtener los parámetros cinéticos de k_{obs} y la intersección, “ a ”, con el eje “ y ”, para los diferentes componentes en el rango de temperaturas de 40 a 70 °C, y las relaciones yerba mate agua de 5, a 25 g/0,2L, Obtener expresiones que predigan la variación de los parámetros con la relación sólido-líquido y mediante la aplicación del modelo de Arrhenius estudiar la influencia de la temperatura y calcular de la energía de activación del proceso.
 - e. Estudiar la variación con la temperatura en el rango de 40 a 70 °C y con la relación yerba mate:agua para el rango de de 5, a 25 g/0,2L de los coeficientes de difusión aparentes para los tres componentes y de los factores de obstáculo para la cafeína,
3. Modelar la cinética de extracción mediante la ecuación de Peleg (1988). Analizar los parámetros K_1 y K_2 de la ecuación para los diferentes componentes solubles en agua de la yerba mate en el rango de temperaturas

- de 40 a 70 °C y las relaciones yerba mate:agua de 5 a 25 g/0,2L. Obtener expresiones que predigan, dentro de los rangos estudiados, la variación de los parámetros con la relación sólido-líquido y mediante la aplicación del modelo de Arrhenius estudiar la influencia de la temperatura y calcular de la energía de activación del proceso.
4. Modelar la cinética de extracción a partir de un modelo de segundo orden. Analizar los parámetros cinéticos de k y c_s de la ecuación integrada para la extracción de los diferentes componentes en el rango de temperaturas de 40 a 70 °C y las relaciones yerba mate agua de 5 a 25 g/0,2L. Obtener expresiones que predigan la variación de los parámetros de la ecuación con la relación sólido-líquido y mediante la aplicación del modelo de Arrhenius estudiar la influencia de la temperatura y calcular de la energía de activación del proceso.
 5. Modelar la cinética de extracción a partir del modelo cinético propuesto por Pilosof *et al.* (1985) para la absorción de agua y por Elizalde *et al.* (1996) para la sorción de agua. Determinar los parámetros cinéticos de Q y B de la ecuación, analizando los mismos para la extracción de los diferentes componentes, las temperaturas de extracción de 40 a 70 °C y las relaciones yerba mate agua de 5 a 25 g/0,2L. Obtener ecuaciones que predigan la variación de los parámetros con la relación sólido-líquido y mediante la aplicación del modelo de Arrhenius estudiar la influencia de la temperatura y el cálculo de la energía de activación del proceso.
 6. Modelar el fenómeno a partir de la ecuación de Patricelli *et al* (1979), determinando los parámetros cinéticos de k_w , c_w , k_d y c_d de la ecuación cinética con dos mecanismos de transferencia de masas. Analizar los parámetros para la extracción de los diferentes componentes, el rango de temperaturas de extracción de 40 a 70 °C y las relaciones sólido-líquido de 5 a 25 g/0,2L, Obtener ecuaciones que predigan la variación de los parámetros con la relación sólido-líquido y mediante la aplicación del modelo de Arrhenius estudiar la influencia de la temperatura y el cálculo de la energía de activación del proceso.
 7. Proponer un modelo de ajuste de los datos experimentales, que tenga en cuenta de que se trata de un fenómeno complejo en el que existen diferentes mecanismos de transferencia de los componentes solubles a la solución.

Analizar el ajuste del modelo propuesto para el rango de temperaturas de ensayo de 40 a 70 °C, para las relaciones sólido-líquido de 5 a 25 g/0,2L. Obtener expresiones que predigan la variación de los parámetros con la relación sólido-líquido y mediante la aplicación del modelo de Arrhenius estudiar la influencia de la temperatura y el cálculo de la energía de activación del proceso.

8. Analizar y comparar los métodos, la bondad del ajuste de los mismos, el significado físico de cada modelo y su aplicación al diseño del proceso para la extracción de los sólidos solubles en agua de la yerba mate.

IV.3 MATERIALES Y MÉTODOS

IV.3.1 *Materiales*

Los materiales utilizados en las experiencias cinéticas se encuentran descritos en el ítem III.3, del capítulo III.

IV.3.2 *Métodos*

IV.3.2.1 Cinética de estado estacionario de pseudo primer orden, modelo de Spiro y Jago (1982).

IV.3.2.1.i *Determinación de la constante de velocidad observada*

Spiro y Jago (1982), plantean el modelo de pseudo primer basado en las concentraciones de la fase líquida:

$$\frac{dc}{dt} = k_{obs}(c_{\infty} - c) \quad IV.3.1$$

Cuya integración da como resultado la ecuación ya mencionada, como ecuación de Spiro y Jago (1982):

$$\ln \frac{c_{\infty}}{(c_{\infty} - c)} = k_{obs} \cdot t + a \quad IV.1.3$$

Esta ecuación representa una línea recta con una pendiente igual a k_{obs} y una intersección con el eje y de valor "a",

IV.3.2.1.ii Determinación del tiempo medio de extracción y del valor de la constante cinética k_{ap} para intersección "a" = 0.

Para los diferentes componentes solubles de la hoja de yerba mate (cafeína, SST y SSEC) se determina el tiempo medio de infusión, que es el tiempo que se tarda en alcanzar una concentración en la fase acuosa igual al 50 % de la concentración en el equilibrio:

$$T_{1/2} = \frac{(\ln 2 - a)}{k_{obs}} \quad IV.3.2$$

A partir del valor de $t_{1/2}$, se puede obtener el valor de la constante cinética aparente que corresponde al valor de la constante cinética cuando la intersección vale cero:

$$k_{ap} = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \quad IV.3.3$$

IV.3.2.1.iii *Determinación del coeficiente efectivo de difusión interna de la hoja, obtenido a partir de la constante k_{obs} , del modelo de Spiro y Jago (1982).*

Del modelo del estado estacionario de Spiro y Jago (1982), la constante de velocidad puede expresarse en función del coeficiente de difusión de la siguiente manera:

$$k_{obs} = \frac{2 \cdot D_{leaf}}{L^2} \quad IV.3.4$$

para una geometría de placa plana. Donde D_{leaf} es el coeficiente de difusión efectivo en el interior de la hoja de yerba mate y el espesor de la hoja es igual a $2L$. Se determina D_{leaf} para la cafeína, los SST y los SSEC.

IV.3.2.1.iv *Determinación del factor de obstáculo para la cafeína.*

El factor de obstáculo es la relación entre el valor del coeficiente de difusión de la cafeína en agua, D_{aq} y el coeficiente de difusión efectivo en la hoja de yerba mate hinchada, D_{leaf} , durante el proceso de extracción. Es un indicador de la dificultad de difundir de la molécula de cafeína en el interior de la hoja, debido a diferentes factores. El factor de obstáculo se define como:

$$HF = \frac{D_{leaf}}{D_{aq}} \quad IV.3.5$$

IV.3.2.1.v *Influencia de la temperatura sobre las constantes de velocidad y las difusividades.*

Se analizará la variación con la temperaturas de la constante de velocidad de extracción del modelo de Spiro y Jago (1982) mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k_{obs} = A \cdot e^{-E_a/R.T} \quad IV.3.6$$

donde E_a es la energía de activación para la constante de velocidad, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta y A una constante de proporcionalidad. Tomando logaritmo la ecuación se expresa como:

$$\ln k_{obs} = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad IV.3.7$$

ecuación de una recta si se representa $\ln k_{obs}$ vs $1/T$ con pendiente $-E_a/R$, a partir de la pendiente se puede obtener la energía de activación para los diferentes componentes solubles (cafeína, SST y SSEC), Para las difusividades, también se plantea la variación con la temperatura a partir del modelo de Arrhenius, dando:

$$\ln D_{leaf} = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad IV.3.8$$

Ecuación de donde puede obtenerse la energía de activación E_a para el coeficiente de difusión efectivo de los componentes en la hoja hinchada.

IV.3.2.1.vi *Influencia de la relación yerba agua sobre los parámetros cinéticos del modelo de pseudo primer orden.*

Se analizan los parámetros cinéticos para las siguientes relaciones yerba:agua: 5, 10, 15, 20 y 25 g de yerba / 0,2 L de agua. Se determina la variación de la constante de velocidad k_{obs} , el coeficiente de difusión efectivo D_{leaf} , y el ajuste del modelo para las diferentes relaciones yerba:agua.

IV.3.2.2 *Análisis de la cinética mediante el modelo cinético de Peleg.*

IV.3.2.2.i *Determinación de los parámetros de la ecuación de Peleg.*

Peleg (1988) propuso una ecuación empírica de dos parámetros para ajustar los datos de sorción de humedad en leche en polvo y arroz entero y para la absorción de agua de arroz entero. Esta ecuación tenía la forma:

$$X_w = X_{w0} \pm \frac{t}{K_1 + K_2 \cdot t} \quad IV.3.9$$

Donde X_w es el contenido de humedad base seca al tiempo t y X_{w0} es el contenido inicial de humedad en base seca. K_1 es la constante de velocidad y K_2 es la constante de

capacidad. En esta ecuación el signo (+) se emplea cuando se trata de un proceso de absorción y el signo (-) si se trata de un proceso de desorción.

La constante de velocidad de Peleg se relaciona con la velocidad del proceso para el tiempo = 0

$$\left(\frac{dX_w}{dt}\right)_{t=0} = \frac{1}{K_1} \quad IV.3.10$$

Y la constante K_2 está vinculada con el contenido de humedad de equilibrio. Cuando $t \rightarrow \infty$ la ecuación nos da la relación entre K_2 y el contenido de humedad de equilibrio.

$$X_{we} = X_{w0} \pm \frac{1}{K_2} \quad IV.3.11$$

Corzo y Bracho (2006) propone el uso de la ecuación de Peleg para el análisis de la cinética de absorción de sal en filetes de sardinas y Bucić-Kojić *et al.* (2007) el uso de la misma ecuación para el estudio de la cinética de extracción de polifenoles totales a partir de semillas trituradas de uva.

Y como se dijo anteriormente, los autores modifican la ecuación de Peleg de acuerdo con:

$$c(t) = c_0 + \frac{t}{K_1 + K_2 \cdot t} \quad IV.3.12$$

Y como la concentración inicial es cero:

$$c(t) = \frac{t}{K_1 + K_2 \cdot t} \quad IV.3.13$$

La constante de Peleg K_1 está relacionada con la velocidad de extracción (B_0) en el momento inicial ($t = 0$).

$$B_0 = \frac{1}{K_1} \quad IV.3.14$$

La constante de Peleg K_2 , denominada constante de capacidad, da el máximo valor del rendimiento de extracción, es decir la concentración de equilibrio de los componentes

totales extractados (ce). Cuando el tiempo $t \rightarrow \infty$ la relación de la constante K_2 con la concentración de equilibrio está dada por:

$$c|_{t \rightarrow \infty} = c_{\infty} = \frac{1}{K_2} \quad IV.3.15$$

Los valores de las constantes de Peleg se obtienen por correlación no lineal, mediante el software GraphPad Prism 4.0, La bondad del ajuste del modelo de Peleg a los valores experimentales se hará mediante los parámetros r^2 , RMSE, MBE y Error % dado por las ecuaciones IV.3.28, IV.3.29 y IV.3.30.

IV.3.2.2.ii *Influencia de la temperatura sobre los parámetros cinéticos de Peleg.*

Se analiza la influencia de la temperatura en los parámetros cinéticos de Peleg, mediante la ecuación de Arrhenius. Se determina la energía de activación a partir de los valores de las constantes cinéticas iniciales $1/K_1$.

IV.3.2.2.iii *Análisis de la variación de los parámetros del modelo de Peleg con la relación yerba:agua.*

Se analizan los parámetros cinéticos K_1 y K_2 para las siguientes relaciones yerba:agua: 5, 10, 15, 20 y 25 g de yerba / 0,2 L de agua, y el ajuste del modelo para las diferentes relaciones yerba:agua.

IV.3.2.3 *Análisis de la cinética mediante un modelo de segundo orden*

IV.3.2.3.i *Determinación de los parámetros de la ecuación integrada del modelo de segundo orden*

La ecuación integrada de un modelo cinético de segundo orden está dada por la ecuación:

$$c = \frac{c_{\infty}^2 \cdot k \cdot t}{1 + c_{\infty} \cdot k \cdot t} \quad IV.3.16$$

Donde c es la concentración en la fase líquida al tiempo t y c_{∞} es la concentración de equilibrio de la extracción. La velocidad inicial del proceso viene dada por la ecuación:

$$h = k \cdot c_{\infty}^2 \quad IV.3.17$$

Los valores de la constante k y de c_{∞} se obtienen a partir de los datos experimentales mediante correlación no lineal con el software estadístico GraphPad Prism 4.0, La bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales se estudia mediante los parámetros r^2 , RMSE, MBE y Error % dado por las ecuaciones IV.3.28, IV.3.29 y IV.3.30

IV.3.2.3.ii *Análisis de la variación de los parámetros del modelo cinético de segundo orden con la temperatura*

La influencia de la temperatura sobre los parámetros cinéticos del modelo de segundo orden se realizará mediante la ecuación de Arrhenius, determinándose la energía de activación para la constante cinética de la velocidad inicial.

IV.3.2.3.iii *Análisis de la variación de los parámetros del modelo cinético de segundo orden con la relación yerba:agua.*

Se analizan los parámetros cinéticos para las siguientes relaciones yerba:agua: 5, 10, 15, 20 y 25 g de yerba / 0,2 L de agua, y el ajuste del modelo para las diferentes relaciones yerba:agua.

IV.3.2.4 *Análisis de la cinética mediante la ecuación de Pilosof (1985).*

IV.3.2.4.i *Determinación de los parámetros B y Q de la ecuación de Pilosof*

Como vimos en el análisis de la bibliografía. Pilosof en 1985 propone un modelo cinético para la absorción de agua por alimentos sólidos, expresado por la siguiente ecuación:

$$q = \frac{Qt}{B+t} \quad IV.3.18$$

donde q = la cantidad de agua absorbida en el tiempo t , Q se refiere a la capacidad de absorción de agua B se refiere al tiempo en que se absorbió la mitad de la capacidad total de absorción ($Q/2$). Por diferenciación de la ecuación de Pilosof respecto del tiempo la velocidad de absorción de agua:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{1}{B.Q} (Q - q)^2 \quad IV.3.19$$

y esta ecuación es similar a una ecuación cinética de segundo orden donde la constante es:

$$K = (B.Q)^{-1} \quad IV.3.20$$

Y la velocidad inicial de absorción viene dada por la ecuación, que se obtiene haciendo $t = 0$.

$$R_0 = \frac{Q}{B} \quad IV.3.21$$

El análisis de los datos se realiza mediante el software estadístico GraphPad Prism 4.0, La bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales se estudia mediante los parámetros r^2 , RMSE, MBE y Error % dado por las ecuaciones IV.3.28, IV.3.29 y IV.3.30.

IV.3.2.4.ii *Análisis de la variación de los parámetros de la ecuación de Pilosof con la temperatura*

La influencia de la temperatura sobre los parámetros cinéticos del modelo se realizará mediante la ecuación de Arrhenius, determinándose la energía de activación para los parámetros de la ecuación de Pilosof.

IV.3.2.4.iii *Análisis de la variación de los parámetros de la ecuación de Pilosof con la relación yerba:agua.*

Se analizan los parámetros cinéticos para las siguientes relaciones yerba:agua: 5, 10, 15, 20 y 25 g de yerba / 0,2 L de agua, y el ajuste del modelo para las diferentes relaciones yerba:agua.

IV.3.2.5 *Aplicación del análisis microestructural, ajuste al modelo estructural de Patricelli et al. (1979).*

El análisis estructural de Patricelli et al. (1979), deriva en un modelo que contempla dos mecanismos diferentes para la solubilización de los solutos en el líquido de extracción. Uno de los mecanismos es el mecanismo de lavado mediante el cual el soluto se

solubiliza muy rápidamente y el segundo mecanismo es un mecanismo más lento difusivo. La ecuación del modelo contempla dos constantes cinéticas que son evaluadas independientemente una de la otra. La ecuación utilizada es la dada por Bai et al (2002)

:

$$c = c_{\infty}^w [1 - \exp(-k_w t)] + c_{\infty}^d [1 - \exp(-k_d t)] \quad IV.3.22$$

donde c_1 y c_2 son las concentraciones máximas del soluto obtenidas para un tiempo muy largo y k_1 y k_2 son las constantes de velocidad para cada uno de los mecanismos. La concentración final en el equilibrio es:

$$c_{\infty} = c_{\infty}^w + c_{\infty}^d \quad IV.3.23$$

El análisis de los datos se realiza mediante el software estadístico GraphPad Prism 4.0, La bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales se estudia mediante los parámetros r^2 , RMSE, MBE y Error % dado por las ecuaciones IV.3.28, IV.3.29 y IV.3.30.

IV.3.2.5.i *Análisis de la variación de las constantes cinéticas del modelo de Patricelli et al. (1979) con la temperatura.*

La influencia de la temperatura sobre las constantes cinéticas del modelo de Patricelli se realizará mediante la ecuación de Arrhenius, determinándose la energía de activación para el coeficiente de difusión.

IV.3.2.6 *Análisis de la variación de las constantes cinéticas del modelo de Patricelli con la relación yerba:agua.*

Se analizan los parámetros cinéticos para las siguientes relaciones yerba:agua: 5, 10, 15, 20 y 25 g de yerba / 0,2 L de agua, y el ajuste del modelo para las diferentes relaciones yerba:agua.

IV.3.2.7 *Propuesta de un modelo cinético para ajustar los datos experimentales par la extracción acuosa de los componentes solubles de yerba mate,*

Es evidente del análisis de los datos experimentales que se cumplen tres etapas fenomenológicas, estas son:

1. Una etapa de elevada velocidad inicial de extracción elevada que disminuye rápidamente en los primeros segundos de extracción. Esta etapa la podemos similar a una etapa de *lavado* donde los componentes más fácilmente solubilizables pasan a la solución.
2. Una etapa de extracción lenta, claramente difusiva, con la velocidad tendiendo asintóticamente a cero. Esta etapa difusiva es una combinación de difusión pura de los componentes y de un mecanismo obstaculizado por los diferentes componentes de la microestructura de la hoja de yerba mate.
3. Concentración de la solución que se incrementa rápidamente y tiende asintóticamente a un “plateau” final.

Este comportamiento es explicado con más claridad cuando el análisis se realiza desde el punto de vista microestructural, estableciendo claramente que las diferentes etapas se deben a diferentes mecanismos de transferencia de los componentes solubles a la solución en el interior de la hoja y posterior difusión a la masa de la misma. Desde este punto de vista existen mecanismos combinados, que actúan en forma paralela, que pueden expresarse mediante diferentes ecuaciones cinéticas, como es el caso del modelo de Patricelli *et al.* (1979) analizado anteriormente.

En virtud de este comportamiento se puede inferir que combinando la ecuación de Pilosof, que es aplicable a aquellas cinéticas que cumplen con las condiciones 1 y 3, con la solución del modelo difusivo que cumple con las condiciones 2 y 3, se puede obtener una ecuación que supere el inconveniente de la intersección inicial del modelo de Spiro y Jago (1982) y ajuste convenientemente desde los primeros momentos de la extracción.

Las condiciones del modelo serían que:

1. Las hojas de yerba mate son consideradas como placas planas infinitas.
2. Los componentes se encuentran distribuidos en el interior de la hoja de forma no uniforme y aún el mismo componente puede encontrarse en formas diferentes (asociados entre sí, en el interior de células enteras o células dañadas por el proceso, almacenadas en tejidos parenquimático, o en tejido vascular, etc.).
3. La resistencia a la transferencia de masa en la interfase sólido-líquido, del lado del líquido, es nula.

4. En el inicio del proceso, con el ingreso del agua, las sustancias de más rápida disponibilidad pasan rápidamente a la solución y forman un gradiente de concentraciones muy grande (tipo escalón), en el sólido, sobre la interfase sólido líquido, que provoca un muy rápida transferencia de masa, que no puede ajustarse con la solución de la segunda ley de Fick con pocos términos, siendo su perfil plano en el interior del sólido, fuera de una delgada zona de frontera (Stapley, 2002).
5. Las sustancias de más difícil disponibilidad forman un perfil de concentraciones en el interior de la hoja y cumplen con las condiciones de la ley de Fick y debido a la baja velocidad podemos utilizar la solución para una placa plana infinita, para tiempos largos, dada por la ecuación (Stapley, 2002):

$$\ln\left(\frac{c_{aq\infty}}{c_{aq\infty} - c_{aq}}\right) = -\ln\left[\frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2}{4.L^2} \cdot Dt\right)\right] = \ln\left(\frac{\pi^2}{8}\right) + \frac{\pi^2}{4L^2} \cdot Dt \quad IV.1.38$$

donde $\pi^2 \cdot D/4.L^2$ es la constante cinética k_d y $\ln(\pi^2/8)$ es una constante que no la incluimos, pero se verá reflejada en los valores de las demás constantes en el ajuste.

Entonces la ecuación combinada que implicaría este modelo está dada por:

$$c = \frac{c_{\infty}^w \cdot t}{T_w(1/2) + t} + c_{\infty}^d (1 - \exp(-k_d t)) \quad IV.3.24$$

donde c es la concentración de la solución al tiempo t , c_{∞}^w es la concentración de la solución debida a el mecanismo de lavado, cuando $t \rightarrow \infty$, $T_w(1/2)$ es el tiempo medio de extracción para los sólidos extraídos en el lavado, c_{∞}^d es la concentración de la solución debida al mecanismo de difusión, cuando $t \rightarrow \infty$, y k_d es la constante cinética de velocidad debido al mecanismo difusivo.

La segunda ecuación del modelo es:

$$c_{\infty} = c_{\infty}^w + c_{\infty}^d \quad IV.3.25$$

Es decir que la concentración c cuando $t \rightarrow \infty$, es la suma de las concentraciones debida al mecanismo de lavado c_{∞}^w y la concentración debido al mecanismo de difusión c_{∞}^d . La

bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales se estudia mediante los parámetros RMSE, MBE y Error % dado por las ecuaciones IV.3.28, IV.3.29y IV.3.30.

De la misma manera que en el modelo de Pilosof podemos obtener $K = (T_{w(1/2)} \cdot c_{\infty}^w)^{-1}$, como constante cinética de la ecuación:

$$\frac{dc^w}{dt} = \frac{1}{T_{w(1/2)} \cdot c_{\infty}^w} (c_{L\infty} - c_L)^2 \quad IV.3.26$$

pero esta constante cinética no tiene significación física en el modelo.

Y la velocidad inicial R_0^w correspondiente al mecanismo de lavado mediante la ecuación:

$$R_0^w = \frac{c_{\infty}^w}{T_{w(1/2)}} \quad IV.3.27$$

Esta velocidad inicial es muy importante debido a que el fenómeno de lavado tiene un régimen no estacionario muy breve, dado que la concentración alcanza el “plateau” rápidamente, por lo tanto será un indicador de la velocidad de la etapa rápida de extracción.

IV.3.2.7.i *Análisis de la variación de los parámetros de la ecuación del modelo propuesto con la temperatura.*

La influencia de la temperatura sobre las constantes cinéticas del modelo de Patricelli se realizará mediante la ecuación de Arrhenius, determinándose la energía de activación para los parámetros cinéticos correspondientes.

IV.3.2.7.ii *Análisis de la variación de los parámetros de la ecuación del modelo propuesto con la relación yerba mate*

Se analizará la influencia de la relación yerba mate:agua sobre los parámetros cinéticos del modelo propuesto.

IV.3.2.7.iii *Evaluación de la bondad de ajuste de los modelos cinéticos y tratamiento estadístico de los datos.*

Los datos experimentales se analizarán mediante regresión lineal o no lineal (ajuste de curvas) con el programa estadístico GraphPad Prism 4.0, La bondad del ajuste del modelo a los valores experimentales se evalúa mediante los siguientes parámetros:

$$RMSE \text{ (raíz cuadrada del error medio cuadrático)} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (c_{cal} - c_{exp})_n^2}{n} \right]^{0,5} \quad IV.3.28$$

$$MBE \text{ (error de desvío medio)} = \frac{\sum_{i=1}^n (c_{cal} - c_{exp})_n}{n} \quad IV.3.29$$

$$\text{Error porcentual (\%)} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{(c_{cal} - c_{exp})_n}{c_{exp}}}{n} \times 100 \quad IV.3.30$$

La propagación de los errores en los cálculos de diferentes propiedades derivadas de los parámetros de las ecuaciones ajustadas se realizará mediante las ecuaciones normales de cálculo de propagación de errores. A saber:

a) Suma y resta :

$$q = x+y \rightarrow \delta q = \delta x + \delta y$$

$$q = x-y \rightarrow \delta q = \delta x + \delta y$$

donde δq es el error de la magnitud calculada y δx y δy son los errores de las magnitudes x e y ,

b) productos:

$$q = x.y \rightarrow \frac{\delta q}{|q|} \approx \frac{\delta x}{|x|} + \frac{\delta y}{|y|}$$

c) cocientes:

$$q = x/y \rightarrow \frac{\delta q}{|q|} \approx \frac{\delta x}{|x|} + \frac{\delta y}{|y|}$$

d) potencia:

$$q = x^n \rightarrow \frac{\delta q}{|q|} \approx |n| \frac{\delta x}{|x|}$$

e) funciones:

$$q = f(x) \rightarrow \delta q = \left| \frac{df(x)}{dx} \right| \delta x$$

$$q = f(x,y) \rightarrow \delta q = \left| \frac{\partial f}{\partial x} \right| \delta x + \left| \frac{\partial f}{\partial y} \right| \delta y$$

IV.3.3 *Obtención de los datos experimentales*

Las corridas cinéticas se llevaron a cabo a cuatro temperaturas: 40, 50, 60 y 70 °C, utilizando el equipo descrito en III.3.1.2. La temperatura del baño, medida con un termómetro electrónico calibrado, se mantuvo constante para cada temperatura ensayada, con un rango de variación de $\pm 0,1$ °C y una exactitud mayor a $\pm 0,5$ °C. Previo a cada ensayo, el baño fue equilibrado a la temperatura deseada.

El sistema de extracción batch usado en este estudio estaba compuesto de un vaso de precipitado de 600 mL, con fondo plano y una tapa cónica invertida de aluminio, para reducir las pérdidas por evaporación y un agitador de hélice de 60 mm de diámetro con tres paletas.

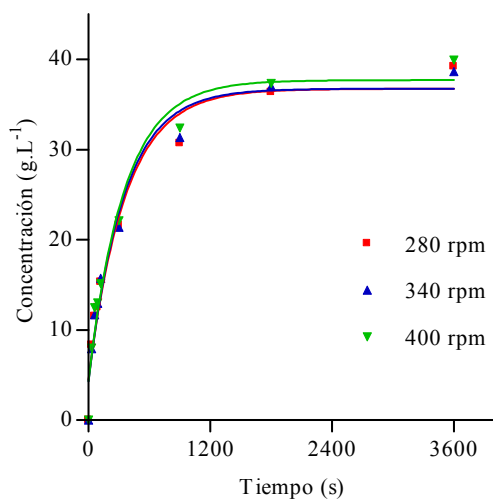
Para la extracción de los sólidos solubles de yerba mate se pesan 200 g de agua en el vaso de precipitado de 600 mL, se introduce en el baño termostatzado y se comienza la agitación. La velocidad de agitación fue suficiente como para obtener un buen mezclado para la relación agua: yerba utilizada (25 g de yerba/200 g de agua) y para asegurarnos de que la velocidad de agitación no influya en la transferencia de masa, Al tiempo tomado como cero se adicionan 25 g de yerba mate. Tanto el agua, como la yerba mate incorporada y el baño termostatzado fueron previamente llevados a la temperatura del ensayo de tal manera que en el tiempo tomado como cero, todo el sistema está a la temperatura correspondiente al ensayo. La temperatura en el recipiente de reacción se midió con termómetro electrónico calibrado.

Previamente a las experiencias se realizaron ensayos preliminares para establecer la influencia de la agitación sobre la cinética de extracción, dado que los modelos

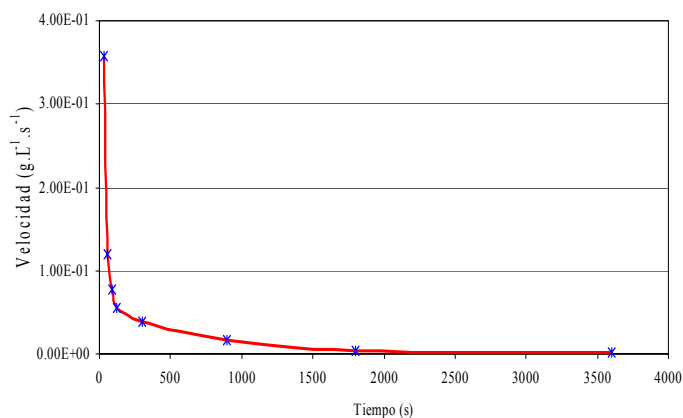
planteados parten del supuesto que la resistencia en la interfase sólido líquido es nula, lo que significa que toda la resistencia a la transferencia de masa se encuentra en el interior de la hoja hinchada. Las experiencias se realizaron a las velocidades de agitación de 280, 340 y 400 rpm, las velocidades fueron medidas mediante un tacómetro mecánico. Los datos cinéticos, para los SST y la cafeína, fueron obtenidos para las máximas relaciones yerba mate:agua utilizadas y a las temperaturas de 40 y 70 °C y analizados mediante la ecuación de Spiro y Jago (1982), los mismos no mostraron una diferencia significativa con la variación de la velocidad de agitación ($P > 0,05$). En la Figura IV.12 (a) se representa la variación con el número de revoluciones de los datos cinéticos para los SST a la temperatura de 40 °C.

Los tiempos de la extracción son: 0, 30, 60, 90, 120, 300, 900, 1800 y 3600 segundos. Se dejó la yerba con el agua durante el tiempo de extracción correspondiente agregándose agua con la finalidad de compensar la evaporación y mantener el peso de agua con una variación menor del 0,5%. Previamente se realizaron ensayos para determinar la cinética de evaporación de agua, a la temperatura correspondiente, y poder prever la velocidad de adición de la misma durante el ensayo, se pesó, rápidamente, el recipiente al final del proceso para controlar y ajustar la posible pérdida de agua durante la experiencia, para los tiempos más largos de extracción (mayores de 900 segundos).

Una vez que se alcanzó el tiempo de extracción, se separaron rápidamente las hojas del extracto, filtrando a través de una tela de trama abierta. El extracto se centrifugó a 2500 rpm durante 10 minutos para separar los materiales más finos, que en muy pequeñas cantidades pasan por la tela y pueden causar errores en las determinaciones de sólidos solubles. El extracto acuoso así obtenido se constituye en la muestra para la determinación de cafeína y sólidos solubles totales.



(a)



(b)

Figura IV.12: (a) Representación de los datos cinéticos para los SST a la temperatura de 40 °C, relación yerba mate:agua 25g/0,2L, y para las velocidades de agitación de 280, 340 y 40 rpm. (b) representación de la velocidad de extracción de SST en función del tiempo a 50 °C

Se tomaron como concentraciones a tiempo infinito la concentración de cafeína y sólidos solubles luego de la extracción de 3600 segundos, dado que experimentalmente se determinó que la velocidad se reduce a 0,005 g/s para los SST, ver figura IV.12 (b).

Para el estudio de la influencia de la relación yerba mate:agua se trabajó a la temperatura de 70°C, par las relaciones de 5, 10, 15, 20 y 25 g de yerba mate/0,2L de agua.

IV.3.4 *Métodos analíticos*

Los métodos analíticos utilizados en las experiencias cinéticas se encuentran descritos en el ítem III.3, del capítulo III.

IV.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.4.1 *Análisis de la cinética de extracción de los componentes solubles en agua de las hojas de yerba mate mediante el modelo de estado estacionario de pseudo primer orden de Spiro y Jago (1982).*

En los párrafos siguientes se presenta el análisis de los resultados obtenidos de aplicar regresión lineal a los datos experimentales, representados con la ecuación IV.1.3. La obtención de los valores de las constantes cinéticas se realizaron con los datos obtenidos experimentalmente, excluyendo aquellos que daban un valor de $\ln(c_{\infty}/c_{\infty} - c) > 2,0$, dado que valores superiores 2,0 son muy sensibles a las incertidumbres experimentales de los datos de c y c_{∞} (Spiro *et al.*, 1989). Los datos experimentales obtenidos para la cinética de extracción de los componentes solubles en agua de las hojas de la yerba mate se encuentran en las tablas A.30, A.31, A.32, A.39, A.40 y A.41 del anexo A.

Cafeína

Los datos experimentales para la extracción acuosa de cafeína de la yerba mate se ajustaron al modelo de Spiro y Jago (1982) mediante la ecuación IV.1.3, el análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético de pseudo primer orden de Spiro y Jago (1982) para la cafeína a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C se muestran en la tabla A.33. Los resultados se encuentran resumidos en la tabla IV.31 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Spiro y Jago (1982) se presentan en la figura IV.13.

Tabla IV.31: Valores de las constantes cinéticas observadas de la ecuación de Spiro y Jago (1982), de la ordenada al origen y de la bondad del ajuste del modelo a la extracción de cafeína, para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Temp. (° C)	$k_{obs} \times 10^3$ (s ⁻¹)	a	r^2	Bondad del ajuste		
				RMSE	MBE	Error Porcentual
40	2,007 ± 0,075	0,180 ± 0,011	0,993	3,48E-02	0,0143	4,1
50	2,322 ± 0,070	0,236 ± 0,011	0,996	3,884E-02	-0,0252	4,9
60	3,176 ± 0,132	0,224 ± 0,020	0,992	5,294E-02	-0,032	5,6
70	4,002 ± 0,244	0,431 ± 0,037	0,989	9,573E-02	-0,0783	8,9

Se puede notar que los valores de la constante k_{obs} , para la cafeína se incrementan cuando se aumenta la temperatura, lo que significa que la velocidad de extracción de la

cafeína es mayor cuanto más elevada es la temperatura. Los valores de la constante “ a ” para el caso de la cafeína también se incrementan cuando aumenta la temperatura. El ajuste del modelo de Spiro y Jago (1982) para la cinética de extracción de la cafeína es bueno, como lo demuestran los bajos valores de RMSE, MBE, del error porcentual y el buen valor de r^2 . Por el valor negativo de MBE para las temperaturas de 50, 60 y 70 °C se puede decir que los valores que el modelo predice están ligeramente subestimados respecto de los valores experimentales, mientras que el valor positivo de MBE para la temperatura de 40 °C significa que el modelo predice valores ligeramente sobrestimados para esta temperatura.

Del análisis estadístico dado en la tabla A.33, surge que los valores de las pendientes de las rectas de regresión son significativamente diferentes, es decir los valores de las constantes k_{obs} varían significativamente con la temperatura ($P < 0.05$).

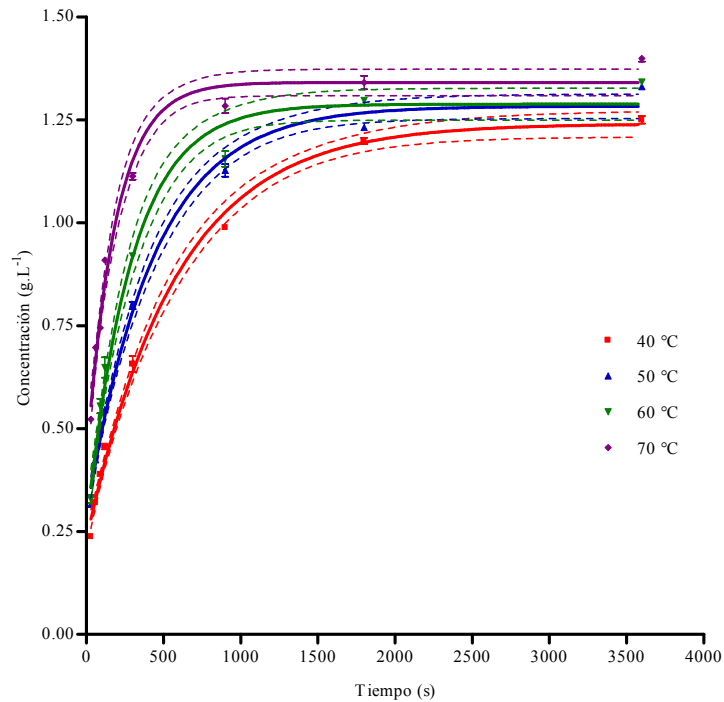


Figura IV.13: Datos experimentales y modelo de Spiro y Jago (1982) (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de cafeína a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Los valores de k_{obs} obtenidos para la cafeína en yerba mate son del orden de magnitud de los informados por Price y Spitzer (1994), para el té verde Sen Cha Uji Tsuyu, para las temperaturas de 50 y 60 °C, aunque el valor de k_{obs} a 70 °C para yerba mate es

aproximadamente un 70% del valor del informado para el té verde Sen Cha Uji Tsuyu. Esto estaría indicando una mayor influencia de la temperatura sobre el k_{obs} para el té verde que para la yerba mate.

Spiro y Lam (1995) informaron que las constantes cinéticas de la ecuación de Spiro y Jago (1982) para la cafeína de un té negro (Assam Bukial) y un té verde (Chun Mee), a 80 °C fueron de $8,3 \pm 0,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y de $10,3 \pm 0,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ respectivamente, valores que si bien están en el orden de magnitud (de 10^{-3}) de los obtenidos para yerba mate, son bastante superiores a los que se calcularon en este trabajo para yerba a 70 °C. Jaganyi y Madlala (2000) informaron valores entre $2,71 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y $3,59 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a 80 °C para la cafeína proveniente de cafés de diferentes orígenes.

Sólidos solubles totales

Los datos experimentales para la extracción acuosa de los SST de la yerba mate se ajustaron al modelo de Spiro y Jago (1982) mediante la ecuación IV.1.3, el análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético de pseudo primer orden de Spiro y Jago (1982) para SST a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C se muestra en la tabla A.34. Los resultados se encuentran resumidos en la tabla IV.32 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Spiro y Jago (1982) se presentan en la figura IV.14.

Tabla IV.32: Valores de las constantes cinéticas observadas de la ecuación de Spiro y Jago (1982), de la ordenada al origen y de la bondad del ajuste del modelo a la extracción de SST, para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Temp. (° C)	$k_{obs} \times 10^{-3}$ (s^{-1})	A	r^2	Bondad del ajuste		
				RMSE	MBE	Error Porcentual
40	$2,030 \pm 0,080$	$0,213 \pm 0,0123$	0,995	1,077E+00	0,4241	4,0
50	$2,251 \pm 0,097$	$0,277 \pm 0,0148$	0,994	1,275E+00	0,5393	3,9
60	$2,964 \pm 0,117$	$0,295 \pm 0,0179$	0,994	1,305E+00	0,4590	3,5
70	$3,155 \pm 0,197$	$0,345 \pm 0,0301$	0,991	1,508E+00	0,3783	4,4

De acuerdo con el análisis estadístico presentado en la tabla A.34, el valor de las pendientes de las rectas de regresión difieren significativamente ($P < 0,05$), lo que indica que los valores de las constantes k_{obs} varían con la temperatura.

Se puede notar que los valores de la constante k_{obs} para los SST se incrementan cuando se aumenta la temperatura, lo que significa que la velocidad de extracción de la SST es

mayor cuanto más elevada es la temperatura. El ajuste del modelo de Spiro y Jago (1982) para la cinética de extracción de los SST es bueno, como lo demuestran los bajos valores de RMSE, MBE, del error porcentual y el buen valor de r^2 , conviene aclarar que si bien los valores de RMSE y MBE parecen mayores que para la cafeína, estos son producto de diferencias absolutas de las concentraciones y que las concentraciones de los SST son mayores que las concentraciones de cafeína, el valor positivo de MBE indica que el modelo predice valores que están ligeramente sobreestimados respecto de los valores experimentales.

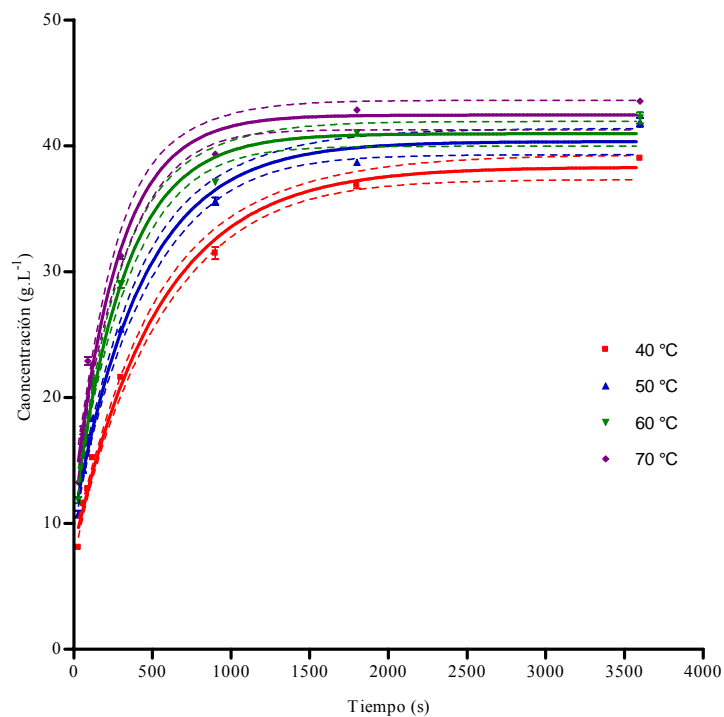


Figura IV.14: Datos experimentales y modelo de Spiro y Jago (1982) (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de SST a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Los principales componentes solubles de la yerba mate, distintos de la cafeína están compuestos principalmente por derivados de ácidos cafeilquínicos, polifenoles, taninos condensados, en algún aspecto comparable con las sustancias solubles en agua de los tés verdes y negros y otras infusiones. Price y Spitzer (1993b) informaron los valores de las constantes de la ecuación de Spiro y Jago (1982) para los solubles totales de un té negro Nerada CTC de origen australiano encontrándose los mismos en $2,70 \pm 0,33 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $5,19 \pm 0,14 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y $6,26 \pm 0,18 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, para las temperaturas de 45, 55 y 65 °C

respectivamente. Estos valores se encuentran en el orden de magnitud de los que se determinaron en este trabajo para la yerba mate, mostrando similarmente que con la cafeína una mayor influencia de la temperatura sobre k_{obs} , que se manifiesta en que el valor a 65 °C es el 100% mayor que para la yerba mate a 60 °C, mientras que el valor a 45 °C para el té negro es solo el 33 % superior que el de la yerba mate.

Sólidos solubles excluida la cafeína

Los datos experimentales para la extracción acuosa de los SSEC de la yerba mate se ajustaron al modelo de Spiro y Jago (1982) mediante la ecuación IV.1.3, el análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético de pseudo primer orden de Spiro y Jago (1982) para los SSEC a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C se muestra en la tabla A.35. Los resultados se encuentran resumidos en la tabla IV.33 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Spiro y Jago (1982) se observan en la figura IV.15.

De acuerdo con el análisis estadístico de la tabla A.35, los valores de las pendientes de las rectas de regresión varían significativamente con la temperatura ($P < 0,05$) lo que significa que los valores de las k_{obs} mostraron variación con la temperatura.

Tabla IV.33: Valores de las constantes cinéticas observadas de la ecuación de Spiro y Jago (1982), de la ordenada al origen y de la bondad del ajuste del modelo a la extracción de SSEC, para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Temp. (° C)	$k_{obs} \times 10^{-3}$ (s ⁻¹)	A	r^2	Bondad del ajuste		
				RMSE	MBE	Error Porcentual
40	2,034 ± 0,081	0,214 ± 0,012	0,995	1,048E+00	0,4148	4,0
50	2,249 ± 0,099	0,278 ± 0,015	0,994	1,236E+00	0,5213	3,9
60	2,959 ± 0,117	0,297 ± 0,018	0,994	1,255E+00	0,440	3,5
70	3,132 ± 0,201	0,342 ± 0,031	0,990	1,477E+00	0,3592	4,4

Se puede notar que los valores de la constante k_{obs} para los SSEC se incrementan cuando se aumenta la temperatura, lo que significa que la velocidad de extracción de la SSEC es mayor cuanto más elevada es la temperatura, los valores de la constante “a” también para el caso de los SSEC, aumentan cuando se incrementa la temperatura. El ajuste del modelo de Spiro y Jago (1982) para la cinética de la extracción de SSEC es bueno, como lo demuestran los bajos valores de RMSE, MBE, del error porcentual y el

buen valor de r^2 , el valor positivo de MBE indica que el modelo predice valores que están ligeramente sobreestimados respecto de los valores experimentales.

A los SSEC, le caben los mismos comentarios que a los SST, dado que comprenden más del 96 % de los sólidos solubles en agua de las hojas de yerba mate

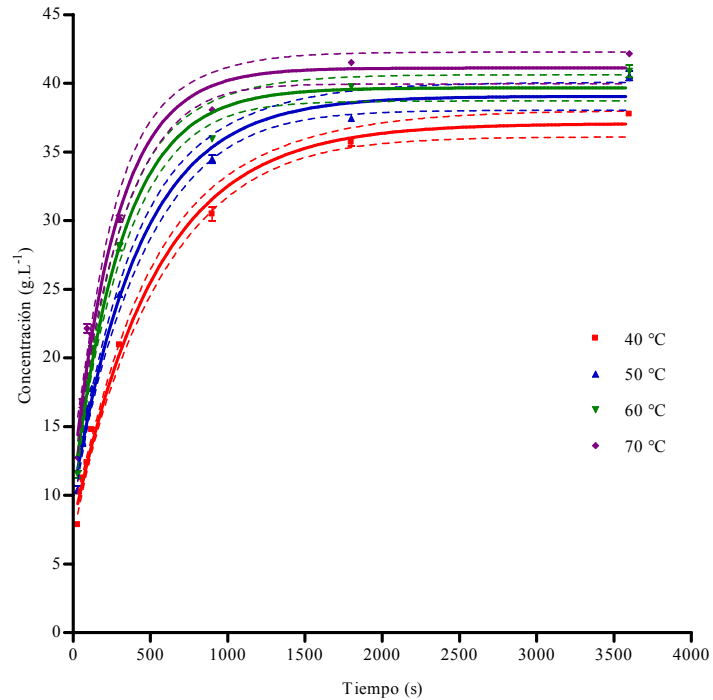


Figura IV.15: Datos experimentales y modelo de Spiro y Jago (1982) (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de SSEC a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C

IV.4.1.1 Determinación del tiempo medio de extracción y del valor de la constante cinética aparente, para el valor de la intersección "a" = 0.

A partir de los valores de k_{obs} determinados en el párrafo anterior se calculó el valor del tiempo medio de extracción $T_{1/2}$, mediante la ecuación IV.3.2, y el valor de la constante cinética aparente k_{ap} , a partir de la ecuación IV.3.3.

Cafeína

Los valores del tiempo medio de extracción $T_{1/2}$ y de las constantes cinética aparente k_{ap} para la cafeína a 40, 50, 60 y 70 °C se presentan en la tabla IV.34.

Se puede notar que el tiempo medio de extracción de la cafeína en agua, (tiempo necesario para alcanzar el 50 % del total de sólidos extraídos cuando se alcanza el equilibrio) varía significativamente con la temperatura ($P < 0,05$), su valor disminuye

rápida cuando se incrementa la temperatura. Los valores calculados de k_{ap} para la cafeína son del mismo orden de magnitud que los valores de k_{obs} para las temperaturas de 40, 50 y 60 °C, pero es mucho mayor para 70 °C, debido a que la constante “a” casi duplica su valor para esta temperatura.

Tabla IV.34: Valores del tiempo medio de extracción y de la constante cinética aparente para la cafeína, obtenidos a partir de los parámetros de la ecuación de Spiro y Jago (1982), para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

T (°C)	T _{1/2} (s)	k _{ap} x 10 ⁻³ (s ⁻¹)
40	255,9 ± 9,1	2,709
50	196,8 ± 7,7	3,522
60	147,8 ± 0,1	4,690
70	65,4 ± 15,9	10,599

Price y Spitzer (1994) informan tiempos medios de extracción de cafeína para té verde Sen Cha Uji Tsuyu de 290±10 s, 190±3 s, 104±3 s y 53±3 s para las temperaturas de 50, 60, 70 y 80 °C respectivamente. Estos valores son compatibles con los valores que se obtuvieron para las hojas de yerba mate. El té verde, de acuerdo al proceso utilizado es quizá la infusión que se semeja más a la yerba mate en la estructura de las hojas, dado que no es sometido al proceso de enulado, que provoca la ruptura de los tejidos de las hojas como es el caso del té negro. Spiro *et al.* (1989) obtienen los valores de tiempos medios de extracción para cafeína en cafés de diferentes orígenes a 80 °C de 55 s para el café verde y de 34 s para el café tostado. Jaganyi y Madlala (2000), para granos de café enteros también a 80 °C, obtienen tiempos medios de extracción entre 162 s y 215 s, para cafeína de granos de café de diferentes orígenes.

El valor del tiempo medio de extracción es complementario a la determinación de la constante cinética observada (k_{obs}) de la ecuación de Spiro y Jago (1982), dado que contempla dentro de su cálculo el valor de la intersección y da un panorama más completo de lo que ocurre, desde el punto de vista cinético en el proceso. También el valor del tiempo medio de extracción permite evaluar (como se verá más adelante) la influencia de la temperatura sobre la cinética de extracción, prescindiendo de las incertidumbres provocadas por el valor de la intersección, cuyo valor obtenido en forma experimental tiene cierta variabilidad aleatoria.

Sólidos solubles totales

Los valores del tiempo medio de extracción $T_{1/2}$ y de la constante cinética aparente k_{ap} para los SST a 40, 50, 60 y 70 °C se presentan en la tabla IV.35.

Tabla IV.35: Valores del tiempo medio de extracción y de la constante cinética aparente para los SST, obtenidos a partir de los parámetros de la ecuación de Spiro y Jago (1982), para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

T (°C)	$T_{1/2}$ (s)	$k_{ap} \times 10^{-3}$ (s ⁻¹)
40	236,6 ± 10,2	2,929
50	184,9 ± 11,8	3,749
60	134,4 ± 9,98	5,156
70	110,4 ± 16,36	6,280

Se puede notar que el tiempo medio de extracción de los SST en agua, varían significativamente con la temperatura ($P < 0,05$) y su valor disminuye rápidamente cuando se incrementa la temperatura. Los valores calculados de k_{ap} para los SST crecen más rápidamente con la temperatura que los valores de k_{obs} , influenciados por el crecimiento de la intersección con la temperatura.

Los valores calculados de los tiempos medios de extracción, a partir de la información de k_{obs} y “a”, para solubles totales de té negro dados por Price y Spitzer (1993a), son de 82,6 s para una temperatura de 45 °C y de 74 s para una temperatura de 65 °C, compatibles con los obtenidos para la extracción de SST de las hojas de yerba mate.

Sólidos solubles excluida la cafeína

Los valores del tiempo medio de extracción $T_{1/2}$ y de las constantes cinética aparente k_{ap} para los SSEC a 40, 50, 60 y 70 °C se presentan en la tabla IV.36.

Tabla IV.36: Valores del tiempo medio de extracción y de la constante cinética aparente para los SSEC, obtenidos a partir de los parámetros de la ecuación de Spiro y Jago (1982), para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

T (°C)	$T_{1/2}$ (s)	$k_{ap} \times 10^{-3}$ (s ⁻¹)
40	235,7 ± 10,2	2,935
50	184,5 ± 12,1	3,758
60	133,8 ± 10,0	5,179
70	112,1 ± 18,8	6,184

Se puede notar que el tiempo medio de extracción de los SSEC en agua, varía significativamente con la temperatura ($P < 0,05$), su valor disminuye rápidamente cuando se incrementa la temperatura. Los valores calculados de k_{ap} para los SSEC crecen más rápidamente con la temperatura que los valores de k_{obs} , influenciados por el crecimiento de la intersección con la temperatura.

Valdrían aquí los mismos comentarios respecto del tiempo medio de extracción y de la constante cinética aparente realizados para los SST y su comparación con la extracción de los componentes solubles del té negro, quizá sea conveniente mencionar nuevamente que el proceso de elaboración de té negro implica una etapa de “enrulado” en el cual se rompen las células de las hojas con el objeto de poner en contacto las sustancias fenólicas del té con las polifenooxidasas, para provocar el cambio de color y desarrollo de aromas característicos. Esta ruptura celular puede ser responsable de los bajos tiempos medios de extracción con relación a la yerba mate, cuyo proceso mantiene la integridad de los tejidos de las hojas.

IV.4.1.2 Comparación de los tiempos medios de extracción $T_{1/2}$ y de la constante cinética aparente k_{ap} obtenidas a partir de la ecuación de Spiro y Jago (1982) para la Cafeína, SST y SSEC.

Si bien los tiempos medios de extracción son similares para la cafeína, los SST y los SSEC para las temperaturas de 40, 50 y 60 °C, se puede notar que el tiempo medio de extracción para la cafeína es mucho menor que la de los SST y los SSEC a la temperatura de 70 °C. El mismo comportamiento se puede observar para el valor de la constante cinética aparente k_{ap} donde los valores de las constantes aparentes son similares para las temperaturas más bajas, pero que la constante cinética aparente de la cafeína a 70 °C es un 68 % mayor que la de los SST a la misma temperatura y un 71% mayor que la de los SSEC a la misma temperatura. Este comportamiento, se debe fundamentalmente a que el valor de la constante k_{obs} , está determinado por los valores de concentración de los tiempos más altos y no contempla de manera efectiva lo que ocurre en los primeros instantes de extracción, que se evidencia en el valor de la intersección “a”. Al estar incluida la intersección en el cálculo de estos dos parámetros se puede notar que los valores de velocidad de extracción de la cafeína y de los SST y los SSEC se diferencian más notablemente, especialmente a las temperaturas más elevadas.

Como conclusión se puede decir que si se realiza la simple comparación de la constante cinética k_{obs} de la ecuación de Spiro y Jago (1982) no se dispone de un panorama completo del comportamiento de los componentes durante el proceso de extracción sólido-líquido. Se evidencia aquí la utilidad del tiempo medio de extracción y del cálculo del coeficiente cinético aparente dado que contempla dentro de sus valores la disolución “instantánea” de los solutos al inicio del proceso.

IV.4.1.3 Determinación del coeficiente efectivo de difusión interna de la hoja, obtenido a partir de la constante k_{obs} , del modelo de Spiro y Jago (1982).

A partir de la constante de velocidad observada k_{obs} del modelo de Spiro y Jago (1982) se puede obtener el valor del coeficiente de difusión efectivo mediante la ecuación IV.3.4. Se debe aclarar que este coeficiente es obtenido a partir de un modelo cinético empírico y si bien su significado es similar, difiere del coeficiente de difusión obtenido por aplicación de la segunda ley de Fick.

En la tabla A.36 se dan los valores experimentales de las mediciones de los espesores de las hojas y en la tabla A.37 se presenta el análisis estadístico de estos datos, se tiene una media de $(0,27 \pm 0,01) \times 10^{-3}$ m para la hoja seca y una media de $(0,22 \pm 0,008) \times 10^{-3}$ m para la hoja hinchada después de la extracción, para un nivel de confianza del 95%. Al realizarse el proceso durante un tiempo en el cual el espesor de la hoja variará del valor inicial al final se adoptará el valor medio entre las hojas para el cálculo del coeficiente de difusión efectivo.

Cafeína

Los valores del coeficiente efectivo de difusión, para la extracción de cafeína a partir de hojas de yerba mate, obtenidos de la constante cinética de la ecuación de Spiro y Jago (1982) para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C se presentan en la tabla IV.37.

Los valores de los coeficientes efectivos de difusión para la cafeína en las hojas de yerba mate varían significativamente con la temperatura ($P < 0,05$), el valor del coeficiente se incrementa cuando la temperatura crece, se puede notar que el valor del coeficiente a 70 °C es un 99% mayor que el valor del coeficiente a la temperatura de 40 °C.

Los valores de los coeficientes efectivos de difusión de la cafeína en las hojas hinchadas de yerba mate se encuentran en el orden de los valores informados en la bibliografía para la difusión de cafeína en hojas de té negro. Jaganyi y Price (1999) informaron valores de $2,04 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para la temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y de $2,64 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para una temperatura de $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Spiro y Lam (1995) informaron valores de $2,3 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $2,5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para té negro y té verde respectivamente a la temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Zanoni et al.(1992) mediante una metodología fuertemente criticada por Spiro (1993) informa valores muy inferiores para los coeficientes de difusión efectivos de la cafeína en granos de café hinchados, estos valores están comprendidos entre $1,1 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $5,99 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, según la granulometría del café molido, es decir de un orden de magnitud menor que lo informado por Spiro y Selwood (1984) y Spiro *et al.* (1989) para la difusión de cafeína en hojas de té o en granos de café hinchados. Spiro y Chong (1997) informan valores de $2,7 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para café tostado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y de $1,6 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para café verde a la misma temperatura.

Tabla IV.37: Valores de los coeficientes efectivos de difusión para la cafeína, obtenidos a partir del parámetro k_{obs} de la ecuación de Spiro y Jago (1982), para las temperaturas de 40, 50, 60 y $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Temperatura $^\circ\text{C}$	$D_{\text{leaf}} \times 10^{11}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
40	$1,487 \pm 0,0056$
50	$1,721 \pm 0,0052$
60	$2,354 \pm 0,0098$
70	$2,966 \pm 0,0180$

Sólidos solubles totales

Los valores del coeficiente efectivo de difusión, para la extracción de SST a partir de hojas de yerba mate, obtenidos de la constante cinética de la ecuación de Spiro y Jago (1982) para las temperaturas de 40, 50, 60 y $70 \text{ }^\circ\text{C}$ se presentan en la tabla IV.38.

Los valores de los coeficientes efectivos de difusión para los SST son una función creciente de la temperatura. No se disponen de valores comparables dentro de la literatura para los coeficientes efectivos de difusión de los SST de yerba mate.

Sólidos solubles excluida la cafeína

Los valores del coeficiente efectivo de difusión, para la extracción de SSEC a partir de hojas de yerba mate, obtenidos de la constante cinética de la ecuación de Spiro y Jago (1982) para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C se presentan en la tabla IV.39. Para los SSEC, le caben los mismos comentarios que para los SST, los coeficientes efectivos de difusión son una función creciente de la temperatura y no existe en la literatura valores que permitan ser comparados con los sólidos solubles de la yerba mate, a pesar de que es abundante la información referente a los k_{obs} de la ecuación de Spiro y Jago (1982), para componentes solubles de té y de café de diferentes tipos y orígenes.

Tabla IV.38: Valores de los coeficientes efectivos de difusión para los SST, obtenidos a partir del parámetro k_{obs} de la ecuación de Spiro y Jago (1982), para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Temperatura ° C	$D_{leaf} \times 10^{11}$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)
40	1,504 ± 0,060
50	1,668 ± 0,072
60	2,196 ± 0,087
70	2,338 ± 0,145

Tabla IV.39: Valores de los coeficientes efectivos de difusión para los SSEC, obtenidos a partir del parámetro k_{obs} de la ecuación de Spiro y Jago (1982), para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Temperatura ° C	$D_{leaf} \times 10^{11}$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)
40	1,508 ± 0,060
50	1,667 ± 0,073
60	2,193 ± 0,087
70	2,321 ± 0,149

IV.4.1.4 Comparación de los coeficientes de difusión efectivos obtenidos a partir de la ecuación de Spiro y Jago (1982) para la Cafeína, SST y SSEC

Los valores de los coeficientes efectivos de difusión para la cafeína, los SST y los SSEC se encuentran en el mismo orden de magnitud ($10^{-11} m^2 s^{-1}$).

Los valores de los coeficientes de difusión efectivos para los SST y los SSEC, a las temperaturas de 40, 50 y 60 °C difieren con los de la cafeína en menos del 7 %, pero a la temperatura de 70 °C el valor del coeficiente efectivo de la cafeína es un 27 % mayor que el de los SST y un 27,8 % que el de los SSEC, indicando que a mayor temperatura la velocidad de difusión de la cafeína es mayor que la de los SST y los SSEC.

Spiro y Lam (1995) estudiando los coeficientes de difusión efectivos de aniones y cationes y los factores de obstáculos correspondientes, comprobaron que además de las cargas (los cationes presentan mayor HF, factor de obstáculo, que los aniones) el tamaño efectivo de las moléculas, más que el tamaño molecular, su radio hidrodinámico efectivo (tomando en cuenta la hidratación que acompaña a las moléculas) tiene un importante efecto sobre el coeficiente efectivo de difusión y sobre el factor de obstáculo de la molécula.

Extrañamente los componentes de la hoja de yerba mate que se incluyen entre los SSEC, son normalmente compuestos de mayor tamaño molecular que la cafeína, pero a pesar de ello sus coeficientes de difusión son similares a los de la cafeína para las temperaturas de 40, 50 y 60 °C, y para la temperatura de 70 °C el coeficiente efectivo de difusión de la cafeína es cerca del 30 % superior que el de los SSEC. Se puede suponer que podrían eventualmente difundir en forma conjunta, formando complejos, y que estos se disocian cuando las temperaturas son más elevadas.

IV.4.1.5 Determinación del factor de obstáculo (Hindrance Factor) para la cafeína.

El factor de obstáculo está definido por la ecuación *IV.3.5* y es la relación entre el valor del coeficiente efectivo de difusión de la cafeína en la hoja hinchada y el coeficiente de difusión de la cafeína en agua a la misma temperatura. Este índice es un indicador de la dificultad de difundir la cafeína en el interior de la hoja con respecto a la difusión libre en agua, esta obstaculización de la difusión puede deberse a varios factores, como ser:

1. El flujo entrante de agua hacia el interior de la hoja
2. El hinchamiento de la hoja que sigue a la entrada del agua que aumenta el camino a recorrer por la molécula de cafeína
3. El retardo en disolverse la molécula de cafeína en el agua caliente.

4. La asociación de las moléculas de cafeína consigo o con otras moléculas para crear unidades de mayor peso molecular y lógicamente con menor velocidad de difusión.
5. La asociación de la cafeína con los componentes insolubles de la hoja o la adsorción de la cafeína sobre la matriz de la microestructura.
6. Las restricciones físicas dentro de la matriz causadas por la presencia de paredes celulares o caminos internos de difusión tortuosos (Spiro *et al.*,1989).

El valor del coeficiente de difusión de la cafeína en agua fue correlacionado por Jaganyi y Price (1999) mediante la ecuación:

$$D_{aq} = 0,5804 \cdot 10^{-9} + 1,3625 \cdot 10^{-12} \cdot T + 2,2129 \cdot 10^{-13} \cdot T^2 \quad IV.4.1$$

a partir de los datos de (Price et al. 1989) para una concentración de cafeína de 0,005 mol.Kg⁻¹, concentración aproximada de la cafeína en el interior de la hoja hinchada. Los valores del coeficiente de difusión D_{aq} de la cafeína en agua, obtenidos a partir de la ecuación IV.3.1 y el valor del factor de obstáculo calculado para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C se presentan en la tabla IV.40.

Tabla IV.40: Valores de los coeficientes efectivos de difusión para la cafeína en la hoja hinchada de yerba mate y en agua y del factor de obstáculo, para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Temperatura (°C)	D _{leaf} x 10 ¹¹ (m ² s ⁻¹)	D _{aq} x 10 ¹¹ (m ² s ⁻¹)	HF
40	1,487	98,90	66,5
50	1,721	120,17	69,8
60	2,354	145,88	62,0
70	2,966	176,01	59,3

Es evidente de la tabla IV.40, que los valores de D_{leaf} son menores que los de D_{aq} en factores entre 69,8 y 59,3 dentro del rango de temperatura estudiado. Esto demuestra que la difusión de la cafeína en el interior de la hoja hinchada de la yerba mate está fuertemente obstaculizada. Se puede notar en la tabla IV.40 que si bien el valor de la D_{leaf} se incrementa en un 99%, el factor de obstáculo solo disminuye en un 12 %, esto merece ser analizado en función de los factores que causan la obstaculización de la difusión de la cafeína mencionados más arriba. La disolución de la cafeína dentro de la

hoja cuando es alcanzada por el agua caliente, es uno de los factores de retardo. Sin embargo, la velocidad de penetración del agua se acelera con el incremento de la temperatura. La elevación de la temperatura favorece la disociación de la cafeína consigo y con otras sustancias presentes, disminuyendo el tamaño de los agregados moleculares que deben difundir. La adsorción de la cafeína en la matriz insoluble también disminuye al incrementarse la temperatura. Una combinación de todos estos factores se refleja en el incremento del coeficiente de difusión efectivo y en la disminución del factor de obstáculo cuando se incrementa la temperatura (Jaganyi y Price, 1999), aunque no existe una correlación directa entre el incremento del coeficiente de difusión efectivo y el factor de obstáculo calculado.

IV.4.1.6 Influencia de la temperatura sobre las constantes de velocidad y las difusividades.

El análisis de la influencia de la temperatura sobre los valores de las constantes cinéticas k_{obs} y de las difusividades efectivas D_{leaf} de la ecuación de Spiro y Jago (1982), se realiza en base a la ecuación de Arrhenius dada por la ecuación IV.3.6 y IV.3.7. En los párrafos que siguen se analiza la influencia de la temperatura sobre la constante cinética de Spiro y Jago (1982) y sobre los coeficientes efectivos de difusión de la cafeína, los SST y los SSEC, calculando las correspondientes energías de activación para cada uno de los componentes. El análisis estadístico de la ecuación IV.1.58, para los datos experimentales, para las temperaturas entre 213 y 243 °K, de la cafeína, SST y SSEC, se muestra en la tabla A.38.

Cafeína

La pendiente de la recta obtenida por correlación lineal para la cafeína es igual a -2549 ± 163.2 °K, con un $r^2 = 0,960$. Este valor de la pendiente da un valor de la energía de activación E_a , para la extracción de cafeína en agua entre las temperaturas de 40 y 70 °C de $22,19 \pm 1,36$ kJ.mol⁻¹. En la figura IV.16 se muestra el gráfico de la recta de correlación de la ecuación IV.3.7, y los límites del 95 % de confianza, para la extracción de cafeína de las hojas de yerba mate, con agua en el rango de temperaturas comprendido entre 40 y 70 °C.

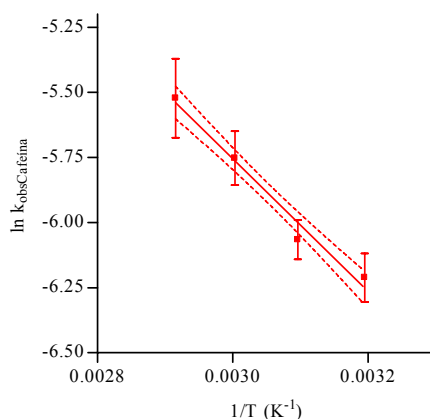


Figura IV.16: Gráfico de la ecuación IV.3.7 representando el $\ln k_{obsCafeína}$ vs $1/T$ para la cafeína entre las temperaturas de 40 y 70 °C.

Los valores de la energía de activación E_a , determinada a partir de la constante cinética de la ecuación de Spiro y Jago (1982), para la extracción acuosa de la cafeína informados por Jaganyi y Price (1999), en diversos té negro se encuentran entre 39 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y 40,3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y para los té verde entre 59,0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y 61,6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, para el rango de temperaturas entre 70 °C y 90 °C. Price y Spitzer (1994) informaron una energía de activación para la difusión de la cafeína de $58,8 \pm 10,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para té verde Sen Chan Uji Tsuyu.

En general el valor de la energía de activación obtenida para la extracción acuosa de cafeína de la hoja de yerba mate es aproximadamente de un medio a un tercio del valor que se informa en la bibliografía para el té negro y el té verde. Sin embargo, cuando se compara con el valor de la energía de activación de la difusión de la cafeína en agua de $17,16 \pm 0,23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, calculada a partir de los valores de los coeficientes de difusión de la cafeína en agua obtenidos por la ecuación IV.3.1, dados en la tabla IV.37, se puede decir que evidentemente la temperatura influye de manera semejante a la difusión de la cafeína en agua que a la difusión de la cafeína en las hojas hinchadas de yerba mate.

Se puede inferir entonces que la variación con la temperatura de la velocidad de transporte de la cafeína, en las hojas hinchadas de té verde o negro, se debe más a factores intrínsecos de las mismas que a la propia difusión de la cafeína, es decir a la disminución con el incremento de la temperatura de factores que obstaculizarían el movimiento de la molécula en el interior de las hojas hinchadas de la yerba mate.

Sólidos solubles totales

La pendiente de la recta obtenida por correlación lineal para la SST es igual a $-1715 \pm 176.6 \text{ }^\circ\text{K}$, con un coeficiente de correlación $r^2 = 0,900$. Este valor de la pendiente da un valor de la energía de activación E_a , para la extracción de SST en agua entre las temperaturas de 40 y 70 °C de $14,26 \pm 1,47 \text{ kJ mol}^{-1}$. En la figura IV.17 se muestra el gráfico de la recta de correlación de la ecuación IV.3.7, y los límites del 95 % de confianza, para la extracción de SST de las hojas de yerba mate, con agua en el rango de temperaturas comprendido entre 40 y 70 °C.

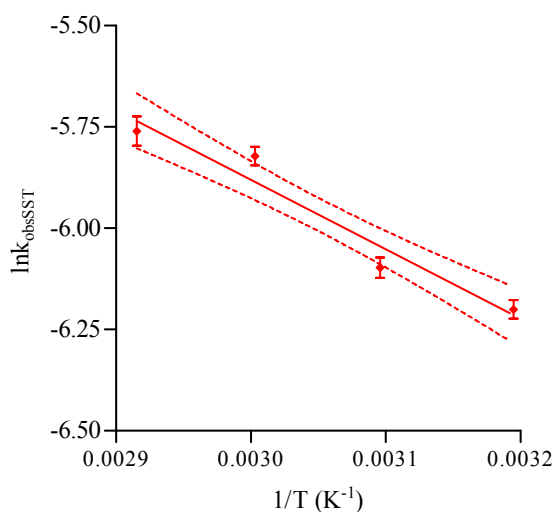


Figura IV.17: Gráfico de la ecuación IV.3.7 representando el $\ln k_{obsSST}$ vs $1/T$ para los SST, entre las temperaturas de 40 y 70 °C.

El valor de E_a calculado a partir de los datos de los k_{obs} informados por Price y Spitzer (1993a) para la extracción de constituyentes solubles de hojas de té Nerada CTC de origen australiano es de $39,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, para el rango de temperaturas entre 25 y 65 °C. Price y Spitzer (1994) calcularon los valores de la energía de activación para los cuatro principales flavanoles de un té verde Sen Cha Uji Tsuyu obteniendo los valores de $33,2 \pm 4,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la epicatequina (EC), $49,9 \pm 9,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la epigalocatequina (EGC), $31,2 \pm 3,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la galato de epicatequina (ECG) y $44,9 \pm 1,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la galato de epigalocatequina (EGCG).

Sólidos solubles excluida la cafeína

La pendiente de la recta obtenida por correlación lineal para la SSEC es igual a $-1684 \pm 180,0 \text{ }^\circ\text{K}$, con un coeficiente de correlación $r^2 = 0,900$. Este valor de la pendiente da un valor de la energía de activación E_a , para la extracción de SSEC en agua entre las temperaturas de 40 y 70 $^\circ\text{C}$ de $14,00 \pm 1,50 \text{ kJ mol}^{-1}$. En la figura IV.18 se muestra el gráfico de la recta de correlación de la ecuación IV.3.7, y los límites del 95 % de confianza, para la extracción de SSEC de las hojas de yerba mate, con agua en el rango de temperaturas comprendido entre 40 y 70 $^\circ\text{C}$.

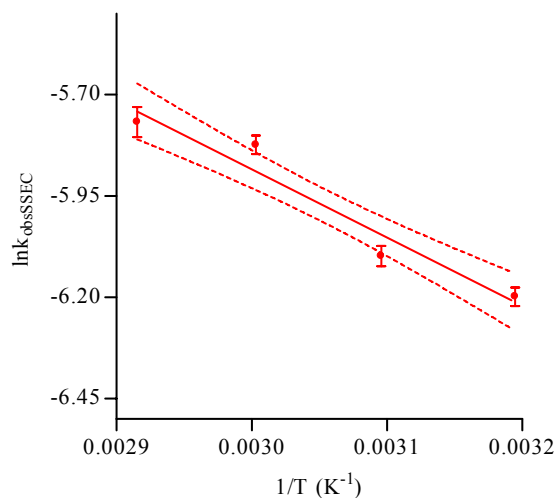


Figura IV.18: Gráfico de la ecuación IV.3.7 representando el $\ln k_{obsSSEC}$ vs $1/T$ para los SSEC, entre las temperaturas de 40 y 70 $^\circ\text{C}$.

A los valores de la energía de activación para la extracción con agua de los SSEC de la yerba mate le cabe la misma discusión que a los SST.

IV.4.1.7 Influencia de la temperatura sobre las constantes de velocidad aparente calculada para la intersección "a" igual a cero

El análisis de la influencia de la temperatura sobre los valores de las constantes cinéticas k_{ap} obtenida a partir de la ecuación de Spiro y Jago (1982), cuando se supone que la intersección "a" es igual a cero, se realiza en base a la ecuación de Arrhenius dada por

la ecuación IV.3.6 y IV.3.7. En el ítem IV.1.1 ya se han calculado los valores de las constantes aparentes k_{ap} para los diferentes componentes.

Cafeína

La pendiente de la recta obtenida por correlación lineal para la cafeína es igual a $-4.663 \pm 1.097 \text{ }^\circ\text{K}$, con un $r^2 = 0,900$. Este valor de la pendiente da un valor de la energía de activación E_a , para la extracción de cafeína en agua entre las temperaturas de 40 y 70 $^\circ\text{C}$ de $38,76 \pm 9,12 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

A partir de los datos de Price y Spitzer (1994) se calculó una energía de activación para la difusión de la cafeína de $51,05 \pm 10,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$, con un $r^2 = 0,992$, para té verde Sen Chan Uji Tsuyu para el rango de temperaturas entre 50 y 80 $^\circ\text{C}$.

Sólidos solubles totales

La pendiente de la recta obtenida por correlación lineal para la SST es igual a $-2800 \pm 150,9 \text{ }^\circ\text{K}$, con un coeficiente de correlación $r^2 = 0,994$. Este valor de la pendiente da un valor de la energía de activación E_a , para la extracción de SST en agua entre las temperaturas de 40 y 70 $^\circ\text{C}$ de $23,28 \pm 1,25 \text{ kJ mol}^{-1}$.

El valor de E_a calculado a partir de los datos de los k_{ap} informados por Price y Spitzer (1994) para la extracción de galato de epigallocatequina (EGCG) de hojas de té verde Sen Chan Uji Tsuyu es de $39,96 \text{ kJ.mol}^{-1}$, Estos compuestos fenólicos son componentes comunes entre los sólidos solubles de la yerba mate y el té y se ha elegido en este trabajo como indicador para compararlo con los SST de la yerba mate.

Sólidos solubles excluida la cafeína

La pendiente de la recta obtenida por correlación lineal para la SSEC es igual a $-2748 \pm 178,2 \text{ }^\circ\text{K}$, con un coeficiente de correlación $r^2 = 0,991$. Este valor de la pendiente da un valor de la energía de activación E_a , para la extracción de SSEC en agua entre las temperaturas de 40 y 70 $^\circ\text{C}$ de $22,84 \pm 1,48 \text{ kJ mol}^{-1}$.

A los valores de la energía de activación para la extracción con agua de los SSEC de la yerba mate le cabe la misma discusión que a los SST.

IV.4.1.8 Comparación de energía de activación E_a obtenidas a partir de las constantes observadas y los coeficientes de difusión calculados para el modelo de Spiro y Jago (1982) para la Cafeína, SST y SSEC

Es evidente del análisis de los resultados de aplicación de la ecuación de Arrhenius, que la velocidad de infusión de la cafeína en agua se incrementa en mayor proporción que la de las otras sustancias solubles, cuando se aumenta la temperatura de extracción. El valor de la energía de activación E_a de Arrhenius, calculada en base a k_{obs} para la cafeína es un 55,6 % mayor que la energía de activación de los SST y un 58,5 % mayor que la de los SSEC. Y los valores de energía de activación, calculados sobre los k_{ap} para la cafeína son 66,5 % mayores que los de los SST y 69,7 % mayores que los de los SSEC.

IV.4.1.9 Influencia de la relación yerba agua sobre los parámetros cinéticos del modelo de pseudo primer orden.

El estudio de la influencia de la relación sólido líquido sobre la cinética de pseudo primer orden de Spiro y Jago (1982) se realizó para las relaciones yerba agua de: 5, 10, 15, 20 y 25 g de yerba mate/0,2 L de agua. Los resultados de las corridas experimentales se presentan en las tablas A.39, A.40 y A.41 para la cafeína, los SST y los SSEC.

Cafeína

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de cafeína de la yerba mate se ajustaron al modelo de Spiro y Jago (1982) mediante la ecuación IV.1.3, el análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético de pseudo primer orden de Spiro y Jago (1982) para la cafeína a las relaciones yerba mate: agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L, a la temperatura de 70°C, se muestra en la tabla A.42. Los resultados se encuentran resumidos en la tabla IV.41 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Spiro y Jago (1982) se presentan en la figura IV.19.

El ajuste del modelo de Spiro y Jago (1982) para la cinética de la extracción de la cafeína es bueno, como lo demuestran los bajos valores de RMSE, MBE y del error porcentual y un muy buen coeficiente de correlación r^2 , el valor positivo de MBE para todas las relaciones yerba mate:agua significa que los valores que el modelo predice están ligeramente sobreestimados respecto de los valores experimentales.

Tabla IV.41: Valores de las constantes cinéticas observadas de la ecuación de Spiro y Jago (1982), de la ordenada al origen, concentración de equilibrio y de la bondad del ajuste del modelo a la extracción de cafeína, para las relaciones yerba mate: agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L y a la temperatura de 70 °C.

Relación yerba:agua (g /0,2 L)	$k_{obs} \times 10^3$ (s^{-1})	A	c_{∞} ($g \cdot L^{-1}$)	r^2	Bondad del ajuste		
					RMSE	MBE	Error Porcentual
5	$2,624 \pm 0,197$	$0,346 \pm 0,302$	0,257	0,994	4,392E-03	-0,00014	2,7
10	$2,973 \pm 0,090$	$0,241 \pm 0,138$	0,527	0,998	9,187E-03	0,00272	2,5
15	$2,687 \pm 0,286$	$0,385 \pm 0,438$	0,727	0,992	2,230E-02	0,0074	4,0
20	$2,719 \pm 0,136$	$0,277 \pm 0,207$	1,054	0,987	3,511E-02	0,0137	4,7
25	$4,002 \pm 0,244$	$0,431 \pm 0,037$	1,399	0,974	5,000E-02	0,0185	4,1

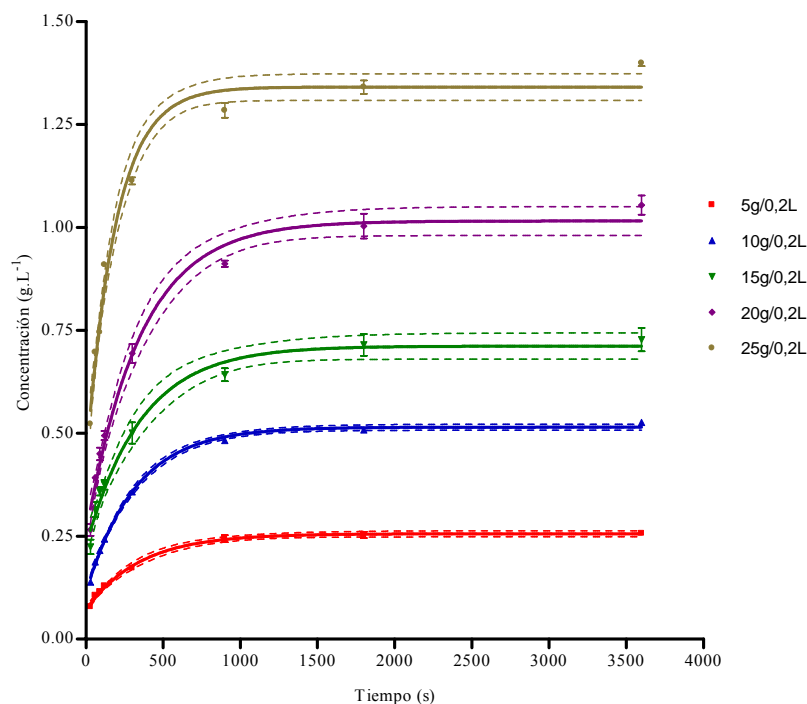


Figura IV.19: Datos experimentales y modelo de Spiro y Jago (1982) (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de cafeína a las relaciones yerba mate: agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L y la temperatura de 70 °C.

La aplicación de un ANOVA sobre los resultados mostrados en la tabla IV.41, para los k_{obs} , excluyendo el valor correspondiente a 25g/0,2L indican que las constantes de velocidad observadas k_{obs} de extracción son independientes de la relación yerba mate:agua ($P > 0,05$). El k_{obs} promedio para la cafeína, para estos valores es de $2,983 \pm 0,191 \times 10^{-3} (s^{-1})$. Un test de Tuckey, muestra que todos los pares formados con el valor correspondiente a la relación de 25g/0,2L dan $P < 0,05$. Por lo tanto se puede considerar que la relación yerba mate:agua no influye significativamente en el valor de la constante de velocidad, con excepción de la relación yerba:agua más alta.

Lo que se nota es que el incremento de la relación yerba mate:agua produce un incremento de la concentración de equilibrio final de la extracción ($P < 0,05$) en el líquido (c_{∞}). Entre la concentración de equilibrio y la relación yerba agua existe una correlación expresada por la recta:

$$c_{\infty} = 0,0103 (\pm 0,0001) \times \text{relación yerba : agua (g / L)} \quad r^2 = 0,997 \quad \text{IV.4.2}$$

Sólidos solubles totales

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de los SST de la yerba mate se ajustaron al modelo de Spiro y Jago (1982) mediante la ecuación IV.1.3, el análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético de pseudo primer orden de Spiro y Jago (1982) para los SST a las relaciones yerba mate: agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L, a la temperatura de 70 °C, se muestra en la tabla A.43. Los resultados se encuentran resumidos en la tabla IV.42 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Spiro y Jago (1982) se presentan en la figura IV.20.

El ajuste del modelo de Spiro y Jago (1982) para la cinética de la extracción de los SST es bueno, como lo demuestran los bajos valores, RMSE, MBE y del error porcentual y un muy buen coeficiente de correlación r^2 , el valor positivo de MBE para todas las relaciones yerba mate:agua significa que los valores que el modelo predice están ligeramente sobreestimados respecto de los valores experimentales.

Los resultados mostrados en la tabla IV.42 indican que la velocidad de extracción es independiente de la relación yerba mate:agua, dado que no existen diferencias significativas en los valores de las constantes observadas k_{obs} ($P > 0,05$), el k_{obs} promedio para los SST es de $2,865 \pm 0,175 \times 10^{-3}$ (s^{-1}). Lo que se nota es que el incremento de la relación yerba mate:agua produce un incremento ($P < 0,05$) de la concentración de equilibrio final de la extracción en el líquido (c_{∞}).

Entre la concentración de equilibrio y la relación yerba agua existe una correlación expresada por la recta:

$$c_{\infty} = 0,357 (\pm 0,002) \times \text{relación yerba : agua (g / L)} \quad r^2 = 0,999 \quad \text{IV.4.3}$$

Tabla IV.42: Valores de las constantes cinéticas observadas de la ecuación de Spiro y Jago (1982), de la ordenada al origen, concentración de equilibrio y de la bondad del ajuste del modelo a la extracción de SST, para las relaciones yerba mate: agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L y la temperatura de 70 °C.

Relación yerba:agua (g /0,2 L)	$k_{\text{obs}} \times 10^{-3}$ (s ⁻¹)	A	c_{∞} g.L ⁻¹	r^2	Bondad del ajuste		
					RMSE	MBE	Error %
5	2,845 ± 0,259	0,320 ± 0,040	9,139	0,995	1,660E-01	0,06710	2,4
10	2,844 ± 0,128	0,287 ± 0,019	18,450	0,993	7,153E-01	0,47255	4,6
15	2,592 ± 0,168	0,329 ± 0,026	27,378	0,993	8,215E-01	-0,1360	5,0
20	2,888 ± 0,124	0,304 ± 0,019	36,461	0,993	1,193E+00	0,4762	4,2
25	3,158 ± 0,200	0,345 ± 0,030	44,150	0,991	1,422E+00	0,3787	4,4

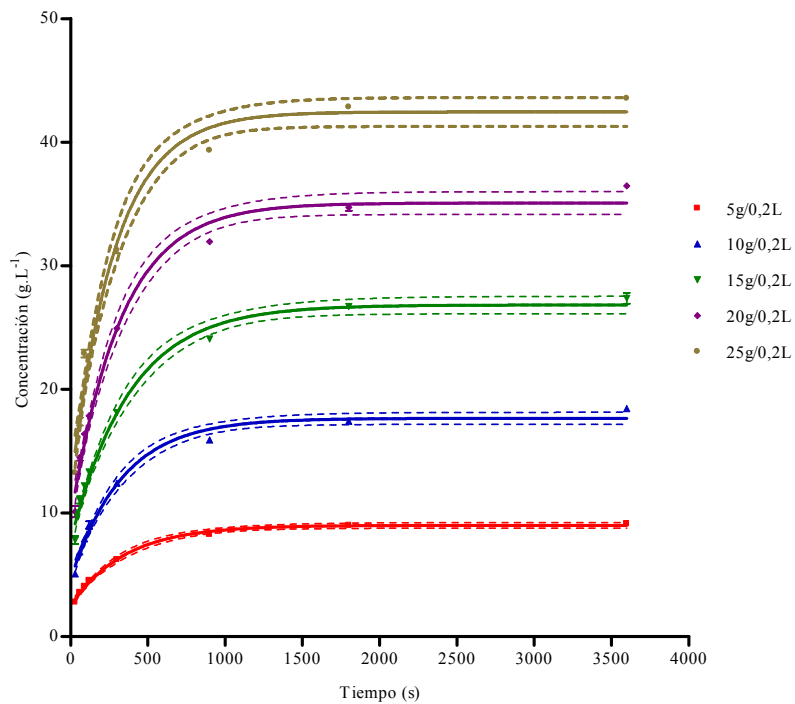


Figura IV.20: Datos experimentales y modelo de Spiro y Jago (1982) (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de SST para las relaciones yerba mate: agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L y la temperatura de 70 °C.

Sólidos solubles excluida la cafeína

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de los SSEC de la yerba mate se ajustaron al modelo de Spiro y Jago (1982) mediante la ecuación IV.1.3, el análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético de pseudo primer orden de Spiro y Jago (1982) para los SSEC a las relaciones yerba mate: agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L, a la temperatura de 70 °C, se presenta en la tabla A.44. Los resultados se encuentran

resumidos en la tabla IV.43 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Spiro y Jago (1982) se presentan en la figura IV.21.

El ajuste del modelo de Spiro y Jago (1982) para la cinética de la extracción de los SSEC es bueno, como lo demuestran los bajos valores, RMSE, MBE y del error porcentual y un muy buen coeficiente de correlación r^2 , el valor positivo de MBE para todas las relaciones yerba mate:agua significa que los valores que el modelo predice están ligeramente sobreestimados respecto de los valores experimentales.

Tabla IV.43: Valores de las constantes cinéticas observadas de la ecuación de Spiro y Jago (1982), de la ordenada al origen, concentración de equilibrio y de la bondad del ajuste del modelo a la extracción de SSEC, para las relaciones yerba mate: agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L y la temperatura de 70 °C.

Relación yerba:agua (g /0,2 L)	$k_{obs} \times 10^{-3}$ (s^{-1})	a	c_{∞} ($g \cdot L^{-1}$)	r^2	Bondad del ajuste		
					RMSE	MBE	Error %
5	2,849 ± 0,261	0,320 ± 0,040	8,885	0,995	1,649E-01	0,06765	2,4
10	2,840 ± 0,131	0,328 ± 0,026	17,923	0,992	6,370E-01	0,27616	3,9
15	2,589 ± 0,169	0,305 ± 0,019	26,650	0,989	6,919E-01	0,2261	3,8
20	2,893 ± 0,124	0,305 ± 0,019	35,407	0,988	1,158E+00	0,4620	4,2
25	3,165 ± 0,135	0,311 ± 0,021	42,750	0,990	1,287E+00	0,6093	3,2

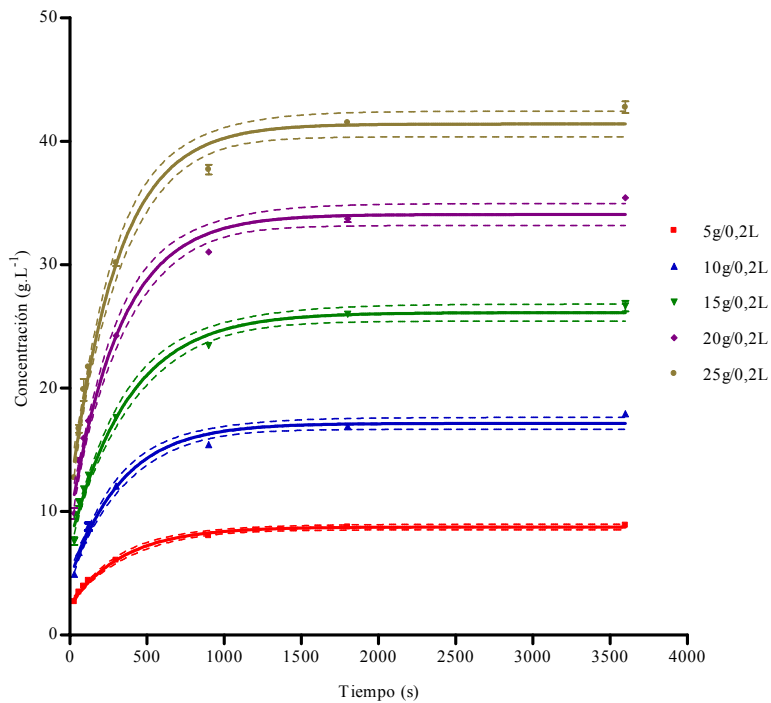


Figura IV.21: Datos experimentales y modelo de Spiro y Jago (1982) (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de SSEC para las relaciones yerba mate: agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L y la temperatura de 70 °C.

Los resultados mostrados en la tabla IV.43 indican que la velocidad de extracción es independiente de la relación yerba mate:agua, dado que no existen diferencias significativas en los valores de las constantes observadas k_{obs} ($P > 0,05$), el k_{obs} promedio para los SSEC es de $2,867 \pm 0,164 \times 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)}$. Lo que se nota es que el incremento de la relación yerba mate:agua produce un incremento ($P < 0,05$) de la concentración de equilibrio final de la extracción en el líquido (c_{∞}). Entre la concentración de equilibrio y la relación yerba agua existe una correlación expresada por la recta:

$$c_{\infty} = 0,350(\pm 0,002) \times \text{relación yerba : agua (g / L)} \quad r^2 = 0,999 \quad \text{IV.4.4}$$

IV.4.1.10 Comparación del comportamiento, con la relación yerba mate:agua, de la cinética analizada a través del modelo de Spiro y Jago (1982) para la cafeína, SST y SSEC.

Es evidente que tanto para la cafeína, cuanto para los SST y los SSEC, el valor de la constante cinética observada k_{obs} es independiente de la relación yerba mate:agua dentro del rango de relaciones estudiadas. Los valores de las constantes cinéticas de la cafeína y de los SSEC se encuentran en el mismo orden, lo que significa que las velocidades de extracción son similares para ambos componentes.

El valor de la concentración de equilibrio para los tres componentes analizados se incrementa cuando se aumenta la relación yerba mate:agua y este incremento de la concentración de equilibrio sigue una correlación lineal con la relación yerba mate:agua.

IV.4.1.11 Variación del tiempo medio de extracción y del valor de la constante cinética aparente, para el valor de la intersección "a"=0, con la relación yerba mate:agua.

Como ya se mencionó, el tiempo medio de extracción es el tiempo en el cual la concentración de la solución alcanza el valor del 50 % de la concentración de equilibrio, el análisis de este parámetro y su variación con la relación yerba mate agua es de interés para el estudio de las condiciones ingenieriles del proceso de extracción de los componentes solubles de la yerba mate. El cálculo de $T_{1/2}$ y k_{ap} , incluye el valor de la intersección "a", que algunos autores denominan el factor de incertidumbre del modelo (Price y Spitzer, 1994), dentro de las referencias consultadas, ninguna presenta el estudio de los parámetros cinéticos con la relación sólido-líquido.

Cafeína

Los valores del tiempo medio de extracción $T_{1/2}$ y de las constantes cinética aparente k_{ap} para la cafeína a las relaciones yerba mate: agua de de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L se presentan en la tabla IV.44.

Tabla IV.44: Valores de los $T_{1/2}$ y de los k_{ap} para la cafeína, obtenidos a partir de los parámetro k_{obs} y “a” de la ecuación de Spiro y Jago (1982), para las relaciones yerba mate: agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L y la temperatura de 70 °C.

Relación yerba:agua g/0,2L	$T_{1/2}$ (s)	$k_{ap} \times 10^{-3}$ (s ⁻¹)
5	132,2±21,4	5,241
10	156,8± 7,4	4,422
15	114,8±31,6	6,036
20	152,8± 12,7	4,537
25	65,4±15,9	10,594

Tanto los valores de $T_{1/2}$ y k_{ap} , para la cafeína, para las relaciones 5, 10, 15 y 20 g /0,2 L no difieren significativamente entre si ($P>0,05$), excepto entre las relaciones yerba:agua de 5 y 25 g/0,2L, de la misma manera que ocurría con los valores de k_{obs} con los que fueron calculados. El valor promedio de los $T_{1/2}$ para la cafeína, exceptuando el valor de 25 g/0,2L es de 139.2±17,4 (s). El valor atípico para el $T_{1/2}$ para la relación de 25 g/0,2L en parte se debe al elevado valor de “a”, que participa en la ecuación de cálculo restándose de un valor constante como es el ln (2) que como consecuencia se verá reflejado en el k_{ap} .

Sólidos solubles totales

Los valores del tiempo medio de extracción $T_{1/2}$ y de las constantes cinéticas aparentes k_{ap} , para los SST, a las relaciones yerba mate: agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L se presentan en la tabla IV.45.

Tanto los valores de $T_{1/2}$ y k_{ap} , para los SST, para todas las relaciones yerba:agua no difieren significativamente entre si ($P>0,05$), de la misma manera que ocurría con los valores de k_{obs} con los que fueron calculados, el valor promedio de $T_{1/2}$ para los SST es de 131,8±16,4 (s).

Sólidos solubles excluida la cafeína

Los valores del tiempo medio de extracción $T_{1/2}$ y de las constantes cinética aparente k_{ap} , para los SSEC, a las relaciones yerba mate: agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L se presentan en la tabla IV.46.

Tabla IV.45: Valores de los $T_{1/2}$ y de los k_{ap} para los SST, obtenidos a partir de los parámetro k_{obs} y "a" de la ecuación de Spiro y Jago (1982), para las relaciones yerba mate: agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L y la temperatura de 70 °C.

Relación yerba:agua g/0,2L	$T_{1/2}$ (s)	$k_{ap} \times 10^{-3}$ (s ⁻¹)
5	130,9±24,3	5,293
10	142,9±11,4	4,850
15	140,4±18,2	4,936
20	134,6±11,1	5,149
25	110,4±16,6	6,280

Tanto los valores de $T_{1/2}$ y k_{ap} , para los SSEC, para las relaciones de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L no difieren significativamente entre si ($P > 0,05$), de la misma manera que ocurría con los valores de k_{obs} con los que fueron calculados, el valor promedio de $T_{1/2}$ para los SST es de 133,9±15,6 (s).

Tabla IV.46: Valores de los $T_{1/2}$ y de los k_{ap} para los SSEC, obtenidos a partir de los parámetros k_{obs} y "a" de la ecuación de Spiro y Jago (1982), para las relaciones yerba mate: agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L y la temperatura de 70 °C.

Relación yerba:agua g/0,2L	$T_{1/2}$ (s)	$k_{ap} \times 10^{-3}$ (s ⁻¹)
5	131,0±24,3	5,291
10	142,7±11,7	4,858
15	141,0±18,3	4,915
20	134,1±11,1	5,169
25	120,7±10,7	5,744

IV.4.1.12 Comparación del comportamiento, con la relación yerba mate:agua, de los $T_{1/2}$ y k_{ap} del modelo de Spiro y Jago (1982) para la cafeína, SST y SSEC.

El comportamiento de los $T_{1/2}$ y los k_{ap} para la cafeína, los SST y los SSEC es similar, se puede decir que para todos los componentes, la relación yerba mate:agua no influye sobre estos parámetros, con excepción hecha de la cafeína a 25 g /0,2 L. Los valores de los parámetros analizados al igual que cuando se realizó el análisis de la variación con la temperatura se encuentran dentro del rango de valores informados en la bibliografía para distintos tipos de té negro y té verde y para diferentes tipos de café (Jaganyi y Wheeler, 2003; Price y Spitzer, 1994; Spiro y Chong, 1997).

IV.4.1.13 Análisis de la variación del coeficiente efectivo de difusión interna de la hoja, obtenido a partir de la constante k_{obs} , del modelo de Spiro y Jago (1982), con la relación yerba mate:agua.

A partir de la constante de velocidad observada k_{obs} del modelo de Spiro y Jago (1982) se puede obtener el valor del coeficiente de difusión efectivo mediante la ecuación IV.1.5. En el párrafo siguiente se presentan los resultados obtenidos para las D_{leaf} cuando se variaban las relaciones yerba mate agua para las relaciones de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L.

Cafeína

Los valores de los coeficientes de difusión efectivo para la hoja de yerba mate durante la extracción acuosa D_{leaf} para la cafeína a las relaciones yerba mate: agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L se presentan en la tabla IV.47.

Tabla IV.47: Valores de los coeficientes efectivos de difusión para la cafeína, obtenidos a partir del parámetro k_{obs} de la ecuación de Spiro y Jago (1982), a las relaciones yerba mate: agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L y la temperatura de 70 °C.

Relación Yerba mate:agua g/0,2L	$D_{leaf} \times 10^{-11}$ (m^2, s^{-1})
5	1,945 ± 0,146
10	2,203 ± 0,067
15	1,991 ± 0,021
20	2,015 ± 0,010
25	2,966 ± 0,018

Los valores del coeficiente de difusión efectivo para la cafeína calculados para las relaciones de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L excepto entre las relaciones yerba:agua de 5 y 25 g/0,2L, no difieren significativamente entre si, en un nivel de confianza del 95 % ($P>0,05$), de la misma manera que ocurre con los valores de k_{obs} a partir de los cuales fueron calculados.

Sólidos solubles totales

Los valores de los coeficientes de difusión efectivo para la hoja de yerba mate durante la extracción acuosa D_{leaf} para los SST a las relaciones yerba mate: agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L se muestran en la tabla IV.48.

Tabla IV.48: Valores de los coeficientes efectivos de difusión para los SST, obtenidos a partir del parámetro k_{obs} de la ecuación de Spiro y Jago (1982), a las relaciones yerba mate: agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L y la temperatura de 70 °C.

Relación Yerba mate:agua g/0,2L	$D_{leaf} \times 10^{-11}$ (m^2, s^{-1})
5	2,108 ± 0,019
10	2,108 ± 0,009
15	1,921 ± 0,012
20	2,140 ± 0,009
25	2,341 ± 0,015

Los valores del coeficiente de difusión efectivo para la cafeína, para las relaciones de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L no difieren significativamente entre si ($P>0,05$), de la misma manera que ocurre con los valores de k_{obs} a partir de los cuales fueron calculados.

Sólidos solubles excluida la cafeína

Los valores de los coeficientes de difusión efectivo para la hoja de yerba mate durante la extracción acuosa D_{leaf} para los SSEC, a las relaciones yerba mate: agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L se presentan en la tabla IV.49.

Los valores del coeficiente de difusión efectivo para los SSEC calculados para las relaciones de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L no difieren significativamente entre si (P

>0,05), de la misma manera que ocurre con los valores de k_{obs} a partir de los cuales fueron calculados.

Tabla IV.49: Valores de los coeficientes efectivos de difusión para los SSEC, obtenidos a partir del parámetro k_{obs} de la ecuación de Spiro y Jago (1982), a las relaciones yerba mate: agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L y la temperatura de 70 °C.

Relación Yerba mate:agua g/0,2L	$D_{leaf} \times 10^{-11}$ (m^2, s^{-1})
5	2,111 ± 0,019
10	2,104 ± 0,009
15	1,919 ± 0,012
20	2,144 ± 0,009
25	2,345 ± 0,009

IV.4.1.14 Determinación del factor de obstáculo (Hindrance Factor) para la cafeína.

Los valores de los factores de obstáculo (Hindrance Factor) para la cafeína a 70 °C para las relaciones yerba mate: agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g/0,2L se presentan en la tabla 49 bis. Los factores de obstáculos varían entre 59,5 y 90,5, siendo el factor de obstáculo para 5 g/0,2L un 53% mayor que el valor correspondiente a la relación yerba:agua de 25g/0,2L.

Tabla IV.49bis: Valores de los factores de obstáculos (HF) para la cafeína en función de las relaciones yerba mate: agua de 5g 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L y la temperatura de 70 °C.

Relación Yerba mate:agua (g/0,2L)	$D_{leaf} \times 10^{-11}$ (m^2, s^{-1})	$D_{aq} \times 10^{-11}$ (m^2, s^{-1})	HF
5	1,945 ± 0,146	176,1	90,5
10	2,203 ± 0,067	176,1	79,9
15	1,991 ± 0,021	176,1	88,5
20	2,015 ± 0,010	176,1	87,4
25	2,966 ± 0,018	176,1	59,3

IV.4.2 *Análisis de la cinética de extracción de los componentes solubles en agua de las hojas de yerba mate mediante el modelo cinético de Peleg (1988).*

IV.4.2.1 *Determinación de los parámetros cinéticos*

En los párrafos siguientes se presenta el análisis de los resultados obtenidos de aplicar el modelo cinético basado en la ecuación de Peleg (1988), representados con la ecuación IV.3.12, descripta previamente en IV.3.

$$c(t) = c_0 + \frac{t}{K_1 + K_2 \cdot t} \quad IV.3.12$$

Y como la concentración inicial es cero:

$$c(t) = \frac{t}{K_1 + K_2 \cdot t} \quad IV.3.13$$

La constante K_1 está relacionada con la velocidad de extracción (B_0) en el momento inicial ($t = 0$).

$$B_0 = \frac{1}{K_1} \quad IV.3.14$$

La constante, denominada como constante de capacidad, da el valor del máximo rendimiento de extracción, es decir la concentración de equilibrio del componente extractado (c_e). Cuando el tiempo $t \rightarrow \infty$ la relación de la constante K_2 con la concentración de equilibrio está dada por:

$$c|_{t \rightarrow \infty} = c_e = \frac{1}{K_2} \quad IV.3.15$$

En los ítems siguientes se analizan los valores de los parámetros de la ecuación de Peleg (1988) para cada uno de los componentes extraídos de la hoja de yerba mate.

Cafeína

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de cafeína de la yerba mate se ajustaron al modelo de Peleg (1988) mediante la ecuación IV.3.13, los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético para la cafeína a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C se presentan en la tabla A.45. Los resultados de las constantes, los

valores de la velocidad inicial B_0 (definida por la ecuación IV.3.14) y de la concentración máxima de la solución c_e (definida por la ecuación IV.3.15), juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales se encuentran resumidos en la tabla IV.50 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Peleg (1988) se muestran en la figura IV.22.

Tabla IV.50: Valores de las constantes K_1 y K_2 de la ecuación de Peleg (1988), la velocidad inicial B_0 , la concentración en el equilibrio c_e y de la bondad del ajuste del modelo para la extracción de cafeína, para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Temperatura (°C)	K_1 (L.s.g ⁻¹)	K_2 (L.g ⁻¹)	$B_0=(1/K_1)$ $\times 10^3$ (g.L ⁻¹ s ⁻¹)	$c_e= 1/K_2$ (g.L ⁻¹)	r^2	Bondad del ajuste		
						RMSE	MBE	Error (%)
40	175,8±10,9	0,766±0,016 ^a	5,69±0,33	1,305±0,027 ^b	0,981	0,050	-0,011	11,6
50	117,3±6,76	0,746±0,014 ^a	8,53±0,46	1,340±0,025 ^b	0,988	0,051	-0,009	9,3
60	95,68±3,75	0,732±0,009 ^a	10,45±0,39	1,366±0,017 ^b	0,995	0,032	-0,005	4,6
70	45,27±2,00	0,723±0,008 ^a	22,08±0,93	1,383±0,016 ^b	0,992	0,039	-0,003	3,9

^a no muestran diferencias significativas a un nivel del 95%

^b no muestran diferencias significativas a un nivel del 95%

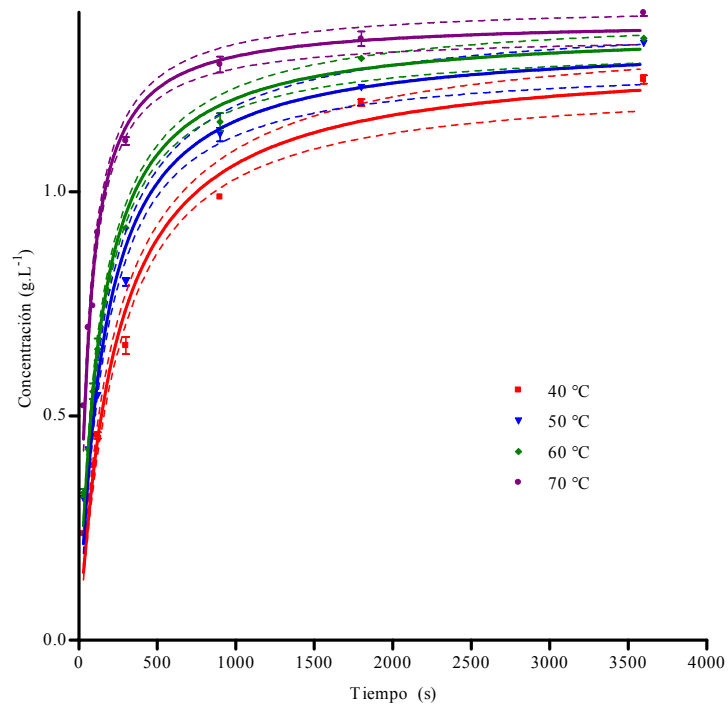


Figura IV.22: Datos experimentales y modelo de Peleg (1988) (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de cafeína a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Se puede notar que los valores de la constante K_1 (Tabla IV.50), para la cafeína disminuyen en su valor cuando se incrementa la temperatura ($P<0,05$), esto significa

que la velocidad inicial de extracción de la cafeína es mayor cuanto más elevada es la temperatura, como se ve en la columna que representa B_0 , para los valores de la constante K_2 un ANOVA confirma que no existen diferencias significativas ($P > 0,05$) entre los valores de K_2 en el rango de temperaturas de 40 a 70 °C, esto significa que el valor de la concentración final de equilibrio para la extracción de la cafeína, según el modelo no está influenciado significativamente por la temperatura. El ajuste del modelo de Peleg (1988) para la cinética de la extracción de la cafeína es bueno, como lo demuestran los valores de r^2 , RMSE, MBE y del error porcentual, por el valor negativo de MBE se puede inferir que los valores que el modelo predice están ligeramente subestimados respecto de los valores experimentales.

No es posible realizar comparaciones respecto de las constantes K_1 y K_2 con los obtenidos por otros investigadores, puesto que no existen en la bibliografía trabajos de estudios cinéticos de extracción de cafeína utilizando la ecuación del modelo de Peleg (1988), el único citado es Bucić-Kojić *et al.* (2007), que estudian la extracción de polifenoles a partir de semillas de uvas, estos autores encuentran que la constante K_1 varía con la temperatura pero no con un sentido definido (para partículas mayores de 0,63 mm a las temperaturas de 25, 50 y 80 °C, K_1 vale 1,154 min.gr/mg, 0,657 min.gr/mg y 0,710 min.gr/mg respectivamente) encontrándose el mismo comportamiento para los tamaños menores y K_2 disminuye en su valor con la temperatura para el tamaño mayor de 0,6 mm, pero tiene también un comportamiento aleatorio para los tamaños menores.

Los valores de energía de activación para la extracción de los polifenoles calculados a partir de las velocidades iniciales derivadas de K_1 fueron de 7,70 kJ.mol⁻¹, 5,27 kJ.mol⁻¹ y 1,10 kJ.mol⁻¹ para las partículas mayores a 0,63 mm, 0,63-0,4 mm y 0,4-0,16 mm respectivamente, indicando que la extracción de las partículas de mayor tamaño son más sensibles la variación de temperatura que las más pequeñas.

Sólidos solubles totales

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de los SST de la yerba mate se ajustaron al modelo de Peleg (1988) mediante la ecuación IV.3.13, La obtención de los valores de las constantes cinéticas K_1 y K_2 se realizó con los datos obtenidos experimentalmente mediante regresión no lineal, con el programa estadístico GraphPad Prism 4.0., los

resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético de Peleg (1988) para SST a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C se presentan en la tabla A.46.

Los resultados de las constantes de la ecuación, los valores de la velocidad inicial B_0 y de la concentración máxima de la solución c_e , juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales se encuentran resumidos en la tabla IV.51 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Peleg (1988) se presentan en la figura IV.23.

Tabla IV.51: Valores de las constantes K_1 y K_2 de la ecuación de Peleg (1988), la velocidad inicial B_0 , la concentración en el equilibrio c_e y de la bondad del ajuste del modelo para la extracción de SST, para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Temperatura (°C)	K_1 (L.s.g ⁻¹)	K_2 (L.g ⁻¹)	$B_0=1/K_1$ (g.L ⁻¹ s ⁻¹)	$c_e=1/K_2$ (g.L ⁻¹)	r^2	Bondad del Ajuste		
						RMSE	MBE	Error (%)
40	4,842±0,305	0,0251±0,0005 ^a	0,206	39,88 ^b	0,980	1,599	-0,319	10,6
50	3,311±0,211	0,0240±0,0005 ^a	0,302	41,60 ^b	0,988	1,760	-0,283	9,0
60	2,607±0,124	0,0235±0,0003 ^a	0,384	42,54 ^b	0,991	1,355	-0,192	6,4
70	2,128±0,106	0,0228±0,0003 ^a	0,470	43,88 ^b	0,989	1,485	-0,159	5,8

^a no muestran diferencias significativas a un nivel del 95%

^b no muestran diferencias significativas a un nivel del 95%

Se puede notar que los valores de la constante K_1 , para los SST disminuyen en su valor cuando se incrementa la temperatura, un ANOVA muestra que la influencia de la temperatura es significativa a un nivel del 95% ($P < 0,05$), esto significa que la velocidad inicial de extracción de los SST es mayor cuanto más elevada es la temperatura, como se ve en la columna que representa B_0 . Para los valores de la constante K_2 la aplicación de un ANOVA muestra que no existen diferencias significativas ($P > 0,05$), entre los valores de K_2 para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C, lo que significa que el valor de la concentración final de equilibrio c_e para la extracción de la cafeína, según este modelo no está influenciada significativamente por la temperatura. El ajuste del modelo de Peleg (1988) para la cinética de la extracción de la SST es bueno, como lo demuestran los valores de r^2 , RMSE, MBE y del error porcentual, por el valor negativo de MBE se puede inferir que los valores que el modelo predice están ligeramente subestimados respecto de los valores experimentales.

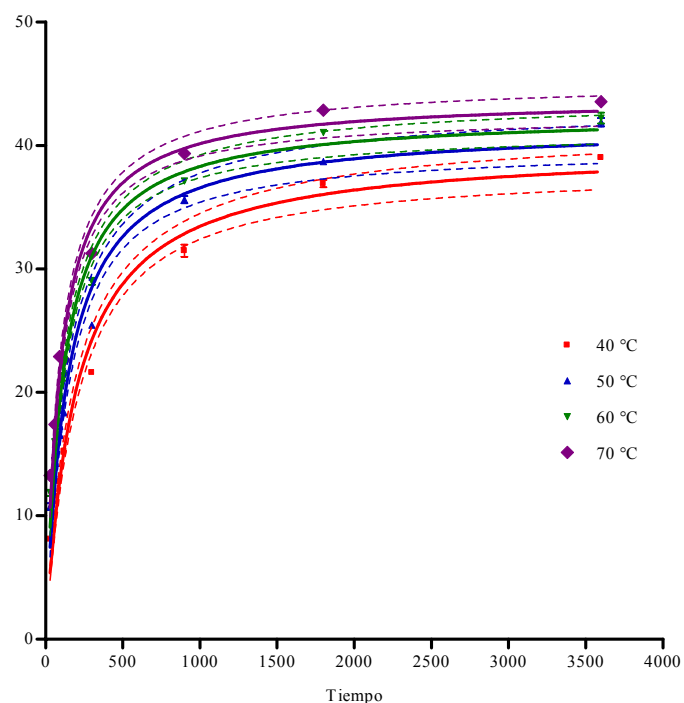


Figura IV.23: Datos experimentales y modelo de Peleg (1988) (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de los SSEC a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Sólidos solubles excluida la cafeína

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de los SSEC de la yerba mate se ajustaron al modelo de Peleg (1988) mediante la ecuación IV.3.13, los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético de Peleg (1988) para los SSEC a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C se presentan en la tabla A.47. Los resultados de las constantes de la ecuación, los valores de la velocidad inicial B_0 y de la concentración máxima de la solución c_e , juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales se encuentran resumidos en la tabla IV.52 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Peleg (1988) se presentan en la figura IV.24.

Se puede notar que los valores de la constante K_1 , para los SSEC disminuyen en su valor cuando se incrementa la temperatura, mediante un ANOVA se observa que esa influencia es significativa ($P < 0,05$), esto significa que la velocidad inicial de extracción de los SSEC es mayor cuanto más elevada es la temperatura, como se ve en la columna que representa B_0 .

Tabla IV.52: Valores de las constantes K_1 y K_2 de la ecuación de Peleg (1988), la velocidad inicial B_0 , la concentración en el equilibrio c_e y de la bondad del ajuste del modelo para la extracción de SSEC, para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Temperatura (°C)	K_1 (L.s.g ⁻¹)	K_2 (L.g ⁻¹)	$B_0=1/K_1$ (g.L ⁻¹ s ⁻¹)	$c_e=1/K_2$ (g.L ⁻¹)	r^2	RMSE	MBE	Error (%)
40	4,842±0,314	0,0251±0,0005	0,201	39,89	0,980	1,550	-0,305	10,5
50	3,311±0,218	0,0240±0,0005	0,294	41,60	0,988	1,709	-0,273	9,0
60	2,607±0,129	0,0235±0,0004	0,373	42,53	0,991	1,325	-0,188	6,4
70	2,128±0,113	0,0228±0,0004	0,449	43,88	0,989	1,466	-0,151	6,0

Para los valores de la constante K_2 un ANOVA comprueba que no existen diferencias significativas ($P>0,05$) entre los valores de K_2 para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C, lo que significa que el valor de la concentración final de equilibrio para la extracción de la cafeína, según este modelo, no está influenciado significativamente por la temperatura. El ajuste del modelo de Peleg (1988) para la cinética de la extracción de la

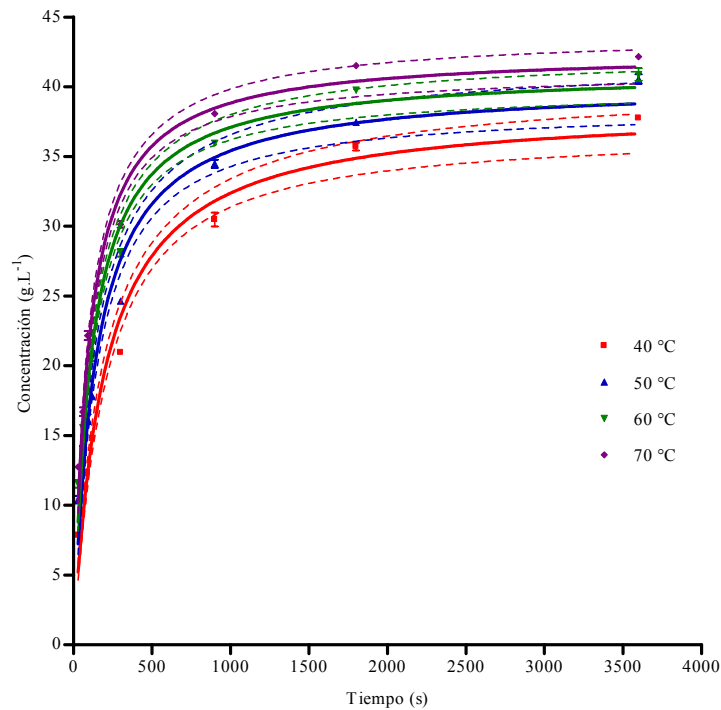


Figura IV.24: Datos experimentales y modelo de Peleg (1988) (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de los SSEC a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

SSEC es bueno, como lo demuestran los valores de r^2 , RMSE, MBE y del error porcentual, por el valor negativo de MBE se puede inferir que los valores que el modelo predice están ligeramente subestimados respecto de los valores experimentales.

IV.4.2.2 Influencia de la temperatura sobre los parámetros cinéticos de Peleg (1988).

El valor de las constantes de la ecuación de Peleg (1988), tienen un significado que ya se mencionó anteriormente donde la constante K_1 está relacionada de manera inversa con la velocidad de extracción al tiempo $t \rightarrow 0$ y la constante K_2 con la concentración final de equilibrio del componente en la fase acuosa. En los análisis realizados hasta aquí se puede concluir que para la cafeína, los SST y los SSEC el valor de K_1 varía significativamente con la temperatura, cuando la temperatura se incrementa el valor de K_1 disminuye, lo que significa que el valor de la velocidad inicial B_0 se incrementa. A partir de este incremento de la velocidad se realiza un análisis de su variación con la temperatura mediante el modelo de Arrhenius y se determina de esta manera el valor de la energía de activación para cada uno de los componentes analizados.

Para la constante K_2 se ha determinado que su valor es independiente de la temperatura, es decir que la concentración final de la solución no va a depender significativamente de la temperatura. Lo predicho por el comportamiento de la constante K_2 , se evidencia claramente al observar los gráficos de las figuras IV.22, IV.23 y IV.24.

El análisis estadístico de los datos $\ln B_0$, representados contra $1/T$, para la cafeína, los SST y los SSEC, se presentan en la tabla A.51.

Cafeína

En la figura IV.25 se muestra la representación de la ecuación de Arrhenius para las velocidades iniciales B_0 de la extracción de cafeína en agua. Del valor de la pendiente, igual a -4551 ± 476.4 °K ($r^2 = 0,901$), se obtiene un valor de energía de activación para la cafeína igual a $37,8 \pm 4,0$ kJ.mol⁻¹. valor que se encuentra en el orden de los informados para la cafeína en té negro Nerada por Price y Spitzer (1993a) de $41 (\pm 3)$ KJ.mol⁻¹.

Sólidos solubles totales

En la figura IV.26 se muestra la representación de la ecuación de Arrhenius para las velocidades iniciales B_0 de la extracción de los SST en agua. Del valor de la pendiente, igual a $-2905 \pm 314.2 \text{ °K}$ ($r^2 = 0,895$), se obtiene un valor de energía de activación para los SST igual a $24,2 \pm 2,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

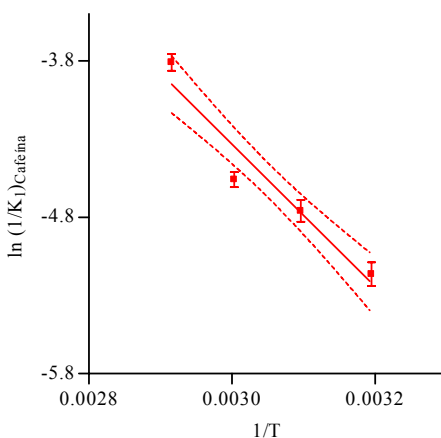


Figura IV.25: Gráfico de la ecuación IV.1.58 representando el $\ln(1/K_1)_{\text{Cafeína}}$ vs $1/T$ para la cafeína, entre las temperaturas de 40 y 70 °C.

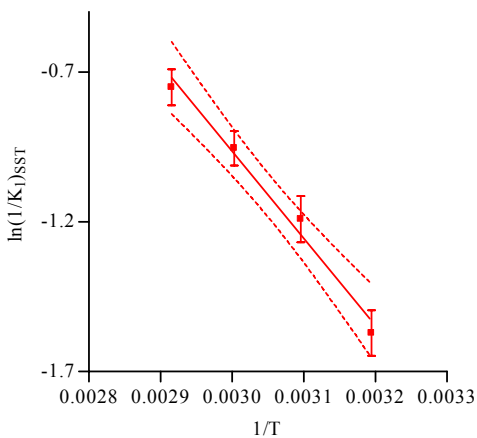


Figura IV.26: Gráfico de la ecuación IV.1.58 representando el $\ln(1/K_1)_{\text{SST}}$ vs $1/T$ para los SST, entre las temperaturas de 40 y 70 °C.

Sólidos solubles excluida la cafeína

En la figura IV.27 se muestra la representación de la ecuación de Arrhenius para las velocidades iniciales a través de B_0 de la extracción de los SSEC en agua. Del valor de la pendiente, igual a $-2851 \pm 320.6^\circ\text{K}$ ($r^2 = 0,887$), se obtiene un valor de energía de activación para los SSEC igual a $23,7 \pm 2,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

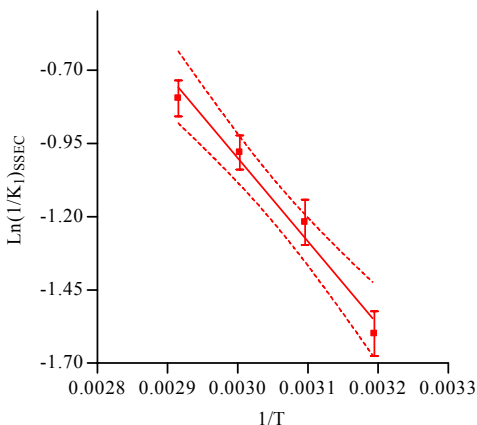


Figura IV.27: Gráfico de la ecuación IV.1.58 representando el $\ln(1/K)_{\text{SSEC}}$ vs $1/T$ para los SSEC, entre las temperaturas de 40 y 70 °C.

IV.4.3 Comparación del comportamiento, con la temperatura de los parámetros de la ecuación de Peleg (1988) para la cafeína, SST y SSEC.

Como se puede ver de los valores de las energías de activación E_a de Arrhenius, la velocidad de extracción inicial de la cafeína es más sensible a la variación de la temperatura que la velocidad de extracción inicial de los SST y los SSEC. La energía de activación para la cafeína es un 56,2 % mayor que la correspondiente a los SST y un 59,5 % mayor que la energía de activación correspondiente a los SSEC. En general este mismo comportamiento se evidenció cuando se estudia la influencia de la temperatura sobre la constante cinética k_{obs} de la ecuación de Spiro y Jago (1982), donde la cafeína también mostraba una energía de activación mayor en un 56,5% que los SST y en un 58,5 % respecto de los SSEC.

La diferencia encontrada en la energía de activación calculada para la extracción de la cafeína, los SST y los SSEC a partir de la constante cinética de Spiro y Jago (1982) ($22,19 \pm 1,36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $14,26 \pm 1,47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $14,00 \pm 1,50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente) y la

calculada por las velocidades cuando $t \rightarrow 0$, puede deberse fundamentalmente a que el valor de la constante k_{obs} de Spiro y Jago (1982) se calcula con valores de tiempos que se alejan notablemente de cero y a la imposibilidad del modelo de Spiro y Jago (1982) de predecir los valores de la velocidad en los momentos iniciales de la extracción, donde la misma es sumamente elevada (razón ésta de la presencia en la ecuación de Spiro y Jago (1982) de la intersección al eje y representada por la constante “a”).

IV.4.4 *Influencia de la relación yerba mate: agua sobre los parámetros cinéticos de Peleg (1988).*

En este párrafo se analizan el ajuste del modelo de Peleg (1988) y la variación de las constantes de la ecuación K_1 y K_2 para las siguientes relaciones yerba mate:agua: 5, 20, 15, 20 y 25 g /0,2 L.

Cafeína

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de cafeína de la yerba mate se ajustaron al modelo de Peleg (1988) mediante la ecuación IV.3.13, los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético para la cafeína a relaciones yerba mate:agua de 5, 20, 15, 20 y 25 g /0,2 L. se presentan en la tabla A.48. Los resultados de las constantes de la ecuación, los valores de la velocidad inicial B_0 y de la concentración máxima de la solución c_e , juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales en función de las relaciones yerba mate:agua se encuentran resumidos en la tabla IV.53 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Peleg (1988) se presentan en la figura IV.28.

La aplicación de un ANOVA sobre K_1 , muestra que existen diferencias significativas con la relación yerba mate:agua ($P < 0,05$) entre los valores de las constantes K_1 para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L. Para K_2 el ANOVA muestra también que existen diferencias significativas ($P < 0,05$) para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L.

Para la velocidad inicial de extracción de la cafeína aplicando un ANOVA a B_0 muestra que existen diferencias significativas con la relación yerba mate:agua ($P < 0,05$) para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L.

Tabla IV.53: Valores de las constantes K_1 y K_2 de la ecuación de Peleg (1988), la velocidad inicial B_0 , la concentración en el equilibrio c_e y de la bondad del ajuste del modelo para la extracción de cafeína, para las relaciones yerba mate:agua de 5, 20, 15, 20 y 25 g /0,2 L y una temperatura de 70 °C

Relación yerba:agua (g /0,2 L)	K_1 (L.s.g ⁻¹)	K_2 (L.g ⁻¹)	$B_0=1/K_1$ (g.L ⁻¹ s ⁻¹)	$c_e= 1/K_2$ (g.L ⁻¹)	r^2	Bondad del ajuste		
						RMSE	MBE	Error (%)
5	411,7±31,24	3,798±0,088	2,43E-03	0,263	0,961	1,190	-0,001	8,7
10	239,5±11,02	1,846±0,027	4,18E-03	0,542	0,992	1,651	-0,003	7,0
15	128,7±10,52	1,381±0,033	7,77E-03	0,724	0,983	3,040	-0,003	7,2
20	115,5±6,78	0,9469±0,017	8,66E-03	1,056	0,990	3,483	-0,005	6,7
25	91,18±4,4	0,7776±0,012	1,10E-02	1,286	0,992	3,742	-0,005	5,8

Para las concentraciones de la solución al tiempo infinito o sea en el equilibrio los valores de las mismas varían significativamente con la relación yerba mate:agua ($P < 0,05$) para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L.

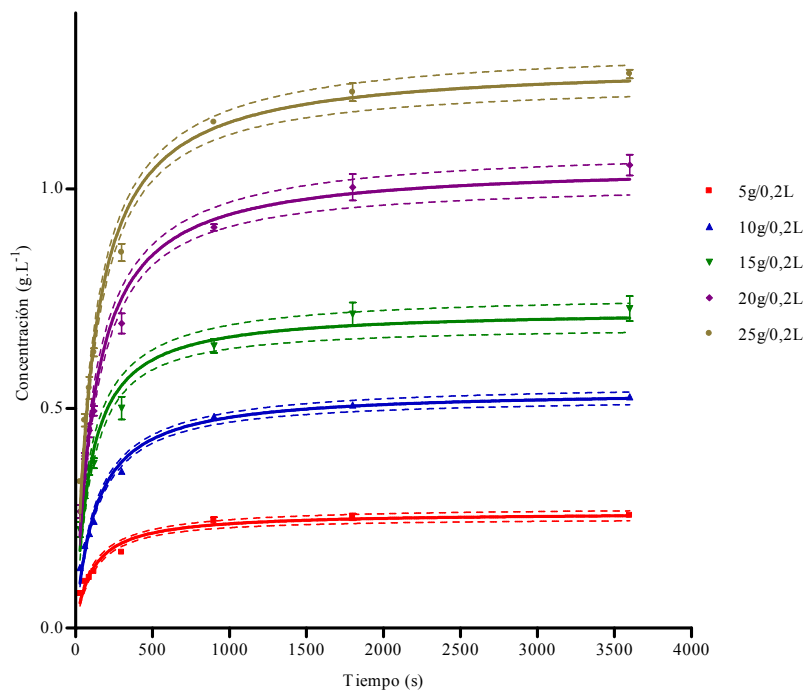


Figura IV.28: Datos experimentales y modelo de Peleg (1988) (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de la cafeína para relaciones yerba mate:agua de 5, 20, 15, 20 y 25 g /0,2 L. A la temperatura de 70 °C.

Sólidos solubles totales

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de los SST de la yerba mate se ajustaron al modelo de Peleg (1988) mediante la ecuación IV.3.13, los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético para los SST a relaciones yerba mate:agua de 5, 20, 15, 20 y 25 g /0,2 L. se muestra en la tabla A.49. Los resultados de las constantes de la ecuación, los valores de la velocidad inicial B_0 y de la concentración máxima de la solución c_e , juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales en función de las relaciones yerba mate:agua se encuentran resumidos en la tabla IV.54 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Peleg (1988) se presentan en la figura IV.29.

La aplicación de un ANOVA sobre K_1 , muestra que para los SST existen diferencias significativas con la variación de las relaciones yerba mate:agua ($P < 0,05$) entre los valores de las constantes K_1 para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L. Para K_2 el ANOVA muestra que existen diferencias significativas ($P > 0,05$) para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L.

Tabla IV.54: Valores de las constantes K_1 y K_2 de la ecuación de Peleg (1988), la velocidad inicial B_0 , la concentración en el equilibrio c_e y de la bondad del ajuste del modelo para la extracción de los SST, para las relaciones yerba mate:agua de; 5, 10, 15, 20 y 25 g/0,2L a la temperatura de 70 °C.

Relación yerba:agua g yerba/0,2 L de agua	K_1 (L.s.g ⁻¹)	K_2 (L.g ⁻¹)	$B_0=1/K_1$ (g.L ⁻¹ s ⁻¹)	$c_e=1/K_2$ (g.L ⁻¹)	r^2	Bondad del ajuste		
						RMSE	MBE	Error (%)
5	11,80±0,77	0,1078±0,0022	8,47E-02	9,276	0,973	0,365	-0,052	7,7
10	6,21±0,32	0,0545±0,0009	1,61E-01	18,339	0,990	0,614	-0,088	6,8
15	4,02±0,26	0,0364±0,0007	2,49E-01	27,473	0,984	1,150	-0,152	8,1
20	2,96±0,15	0,0275±0,0004	3,38E-01	36,337	0,989	1,240	-0,162	6,6
25	2,28±0,12	0,0226±0,0003	4,38E-01	44,267	0,990	1,450	-0,189	6,2

Para la velocidad inicial de extracción de los SST, B_0 , existen diferencias significativas con la relación yerba mate:agua ($P < 0,05$) para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L.

Para las concentraciones de la solución al tiempo infinito o sea en el equilibrio los valores de las mismas varían significativamente con la relación yerba mate:agua ($P < 0,05$) para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L.

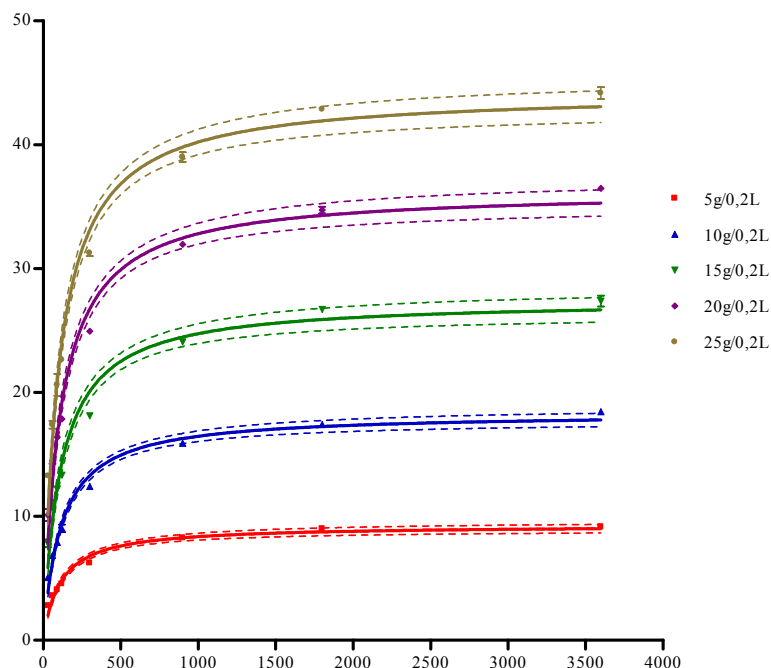


Figura IV.29: Datos experimentales y modelo de Peleg (1988) (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de los SST para relaciones yerba mate:agua de 5, 20, 15, 20 y 25 g /0,2 L a la temperatura de 70 °C.

Sólidos solubles excluida la cafeína

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de los SSEC de la yerba mate se ajustaron al modelo de Peleg (1988) mediante la ecuación IV.3.13, La obtención de los valores de las constantes K_1 y K_2 se realizó con los datos obtenidos experimentalmente mediante regresión no lineal, con el programa estadístico GraphPad Prism 4.0, los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético para SSEC a relaciones yerba mate:agua de 5, 20, 15, 20 y 25 g /0,2 L se presentan en la tabla A.50. Los resultados de las constantes de la ecuación, los valores de la velocidad inicial B_0 y de la concentración máxima de la solución c_e , juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales en función de las relaciones yerba mate:agua se encuentran resumidos en la tabla IV.55 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Peleg (1988) se presentan en la figura IV.30.

La aplicación de un ANOVA sobre K_1 , muestra que para los SSEC existen diferencias significativas con la variación de las relaciones yerba mate:agua ($P < 0,05$), para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L. Para K_2 el ANOVA comprueba que existen diferencias significativas ($P > 0,05$) para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L.

Tabla IV.55: Valores de las constantes K_1 y K_2 de la ecuación de Peleg (1988), la velocidad inicial B_0 , la concentración en el equilibrio c_e y de la bondad del ajuste del modelo para la extracción de los SSEC, para las relaciones yerba mate:agua de 5, 20, 15, 20 y 25 g /0,2 L a la temperatura de 70 °C.

Relación yerba:agua g yerba/0,2 L de agua	K_1 (L.s.g ⁻¹)	K_2 (L.g ⁻¹)	$B_0=1/K_1$ (g.L ⁻¹ s ⁻¹)	$c_e= 1/K_2$ (g.L ⁻¹)	r^2	Bondad del ajuste		
						RMSE	MBE	Error (%)
5	12,15±0,795	0,1109±0,0022	8,23E-02	9,017	0,973	0,355	-0,050	7,7
10	6,369±0,330	0,0562±0,009	1,57E-01	17,800	0,990	0,599	-0,084	6,8
15	4,145±0,264	0,0374±0,0007	2,41E-01	26,752	0,984	1,120	-0,148	8,1
20	3,035±0,156	0,0283±0,0004	3,29E-01	35,273	0,989	1,200	-0,160	6,6
25	2,393±0,123	0,0233±0,0004	4,18E-01	42,900	0,990	1,410	-0,186	6,3

Para la velocidad inicial de extracción de los SSEC, expresada en B_0 , existen diferencias significativas con la relación yerba mate:agua, ($P < 0,05$) para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L.

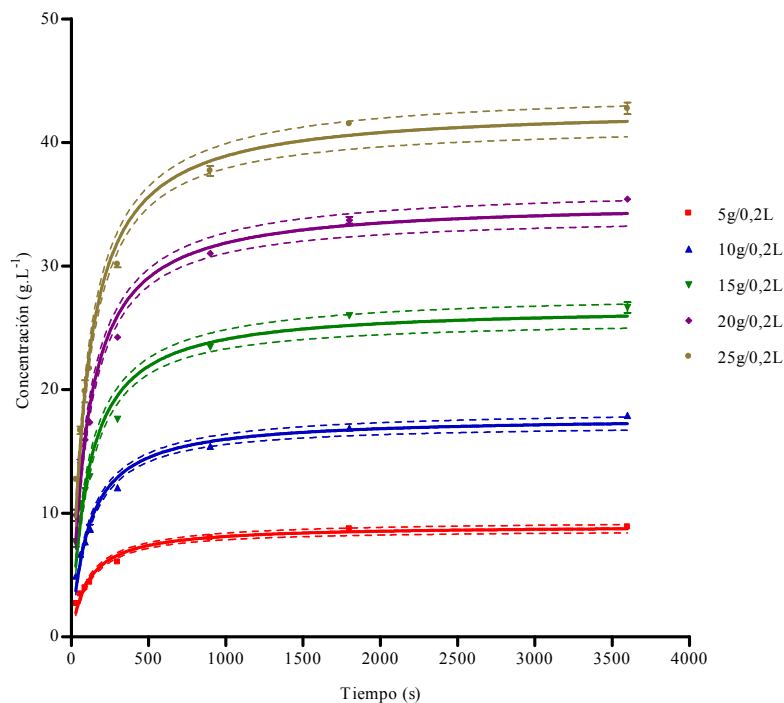


Figura IV.30: Datos experimentales y modelo de Peleg (1988) (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de los SSEC para relaciones yerba mate:agua de 5, 20, 15, 20 y 25 g /0,2 L a la temperatura de 70 °C.

Para las concentraciones de la solución al tiempo infinito c_e los valores de las mismas varían significativamente con la relación yerba mate:agua ($P < 0,05$) para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L.

IV.4.5 *Comparación de la variación con la relación yerba mate:agua de las constantes K_1 y K_2 de la ecuación de Peleg (1988), de la velocidad B_0 para el tiempo $t \rightarrow 0$ y de la concentración c_e de la solución al tiempo $t \rightarrow \infty$.*

La figura IV.31 representa la variación de las constantes K_1 para la cafeína, los SST y los SSEC en función de la relación yerba:agua.

Las ecuaciones de las gráficas ajustadas a los datos experimentales y su coeficiente de correlación para la cafeína se da en la ecuación IV.4.5:

$$K_{1Cafeína} = 8409,0 (\pm 2191,0) x (\text{yerba : agua}) (g / L)^{-0,934 (\pm 0,072)} \quad r^2 = 0,938 \quad IV.4.5$$

la correspondiente a los SST en la ecuación IV.4.6:

$$K_{1SST} = 282,3 (\pm 61,08) x (\text{yerba : agua}) (g / L)^{-0,985 (\pm 0,061)} \quad r^2 = 0,962 \quad IV.4.6$$

y para los SSEC en la ecuación IV.4.7:

$$K_{1SSEC} = 289,0 (\pm 62,4) x (\text{yerba : agua}) (g / L)^{-0,983 (\pm 0,061)} \quad r^2 = 0,962 \quad IV.4.7$$

Los valores entre paréntesis corresponden al error estándar.

La figura IV.32 representa la variación de las constantes K_2 para la cafeína, los SST y los SSEC en función de la relación yerba:agua.

Las ecuaciones de las gráficas de K_2 versus la relación yerba mate:agua, ajustadas a los datos experimentales y su coeficiente de correlación para la cafeína se da en las ecuación IV.4.8:

$$K_{2Cafeína} = 89,2 (\pm 8,15) x (\text{yerba : agua}) (g / L)^{-0,982 (\pm 0,026)} \quad r^2 = 0,993 \quad IV.4.8$$

la correspondiente a los SST se dá en la ecuación IV.4.9:

$$K_{2SST} = 2,540 (\pm 0,166) x (\text{yerba : agua}) (g / L)^{-0,982 (\pm 0,018)} \quad r^2 = 0,996 \quad IV.4.9$$

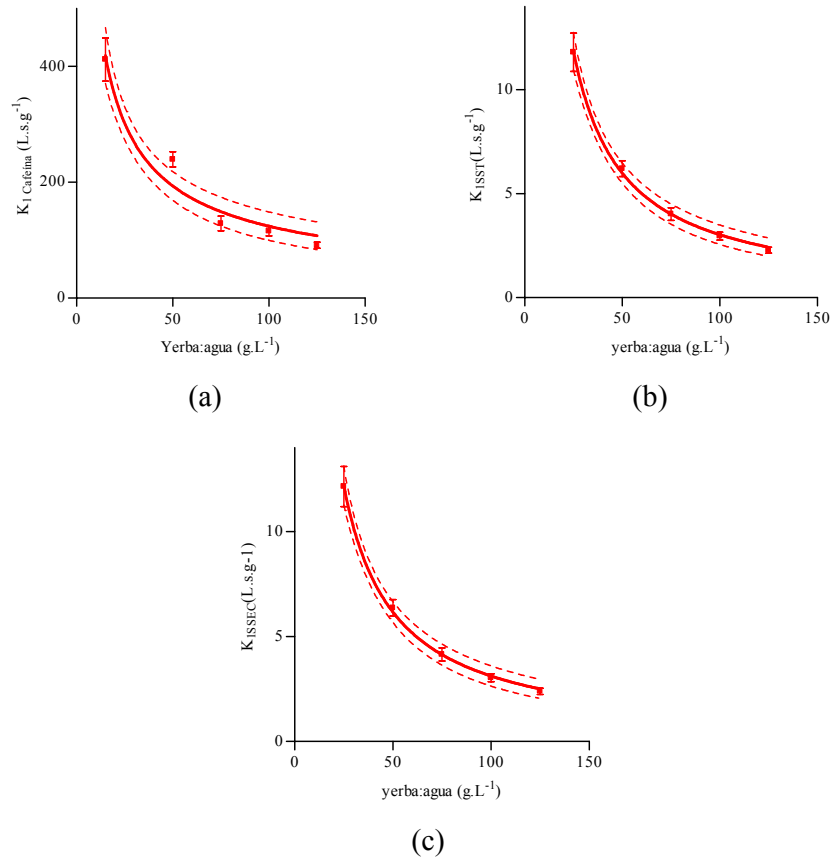


Figura IV.31: variación de K_1 con la relación yerba mate:agua (a) Caféina; (b) SST y (c) SSEC, a 70 °C.

para los SSEC se muestra en la ecuación IV.4.10:

$$K_{2SSEC} = 2,610 (\pm 5,65 \cdot 10^{-5}) x (\text{yerba : agua}) (Kg / L)^{-0,981(\pm 0,017)} \quad r^2 = 0,996 \quad IV.4.10$$

La velocidad inicial de extracción B_0 de la cafeína, los SST y los SSEC están representadas en las gráficas de la figura IV.33 contra la relación yerba mate:agua. La función que ajusta los valores experimentales para los B_0 de la cafeína y su coeficiente de correlación se da en la ecuación IV.4.11:

$$B_{0Cafeína} = 8,687(\pm 0,883) x 10^{-5} x (\text{yerba : agua}) (g / L) + 3,643(\pm 7,320.) x 10^{-4} \quad r^2 = 0,970 \quad IV.4.11$$

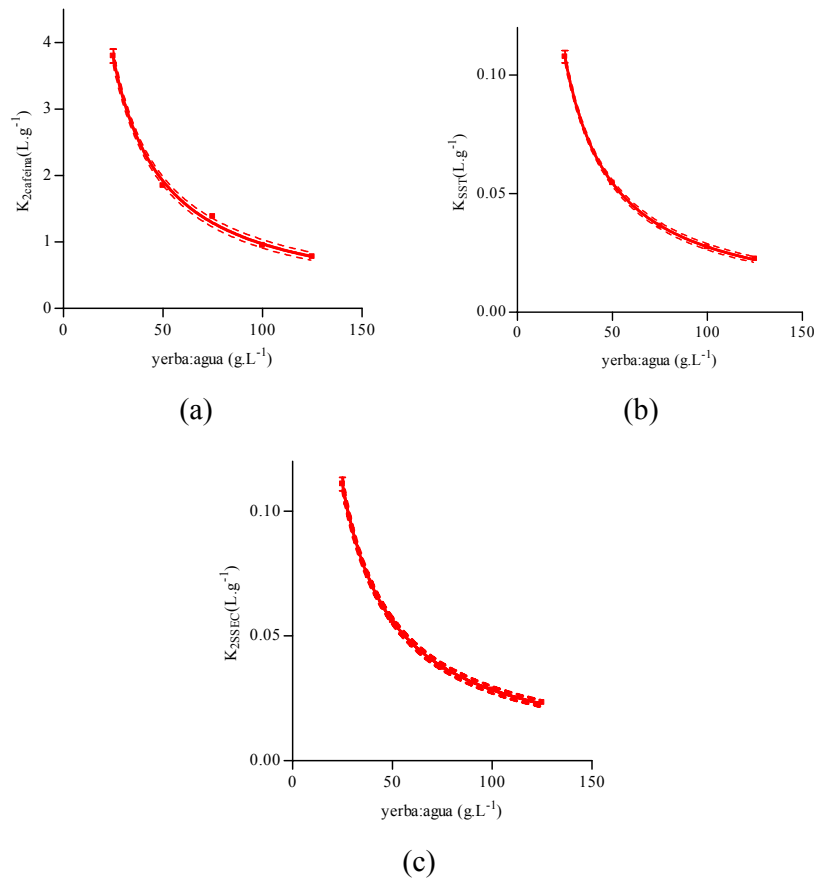


Figura IV.32: variación de K_2 con la relación yerba mate:agua (a) Cafeína; (b) SST y (c) SSEC, a 70 °C.

para los SST la función la da la ecuación IV.4.12:

$$B_{0SST} = 3,445(\pm 0,085) \cdot 10^{-3} \times (\text{relación yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,997 \quad IV.4.12$$

y para los SSEC se representa por la ecuación IV.4.13:

$$B_{0SST} = 3,399(\pm 0,020) \cdot 10^{-3} \times (\text{relación yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,998 \quad IV.4.13$$

El valor de la concentración c_e de la solución cuando el tiempo $t \rightarrow \infty$ contra la relación yerba mate:agua para la cafeína, los SST y los SSEC se presentan en las gráficas de la figura IV.34. La función que ajusta los datos experimentales para la cafeína y su coeficiente de correlación se da en la ecuación IV.4.14:

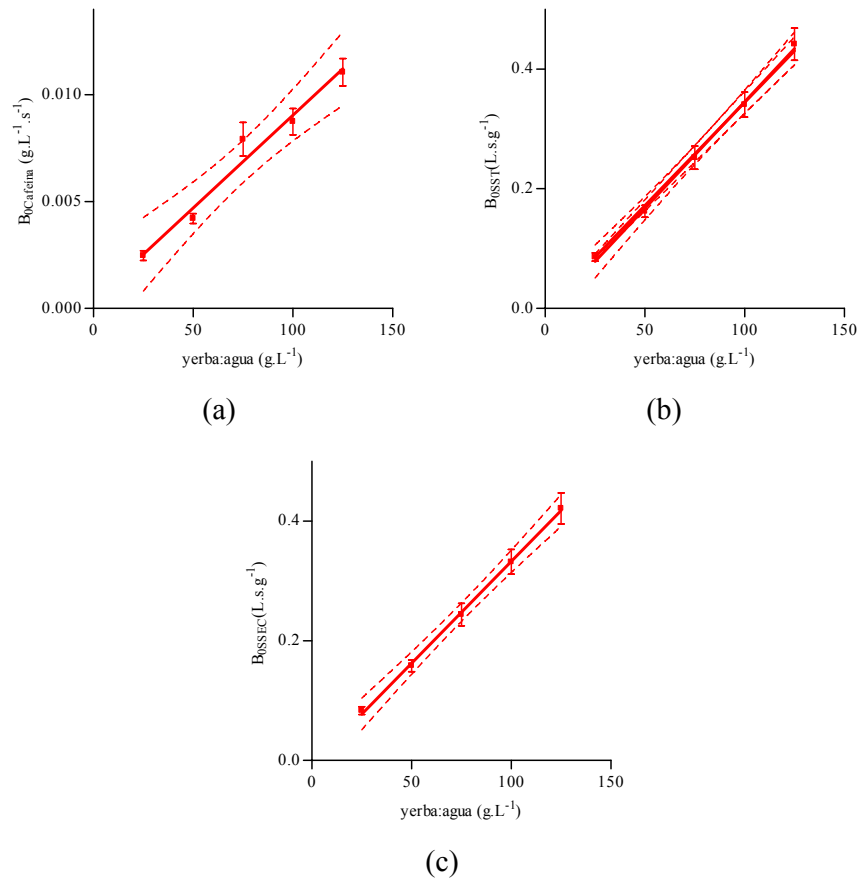


Figura IV.33: variación de B_0 con la relación yerba mate:agua (a) Cafeína; (b) SST y (c) SSEC, a 70 °C.

$$c_{eCafeína} = 0,0103(\pm 0,002) x(\text{yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,994 \quad IV.4.14$$

La función y el coeficiente de correlación para los SST se da en la ecuación IV.4.15:

$$c_{eSST} = 0,356(\pm 0,002) x(\text{yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,994 \quad IV.4.15$$

y para los SSEC la función está dada por la ecuación IV.4.16:

$$c_{eSSEC} = 0,349(\pm 0,007) x(\text{yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,995 \quad IV.4.16$$

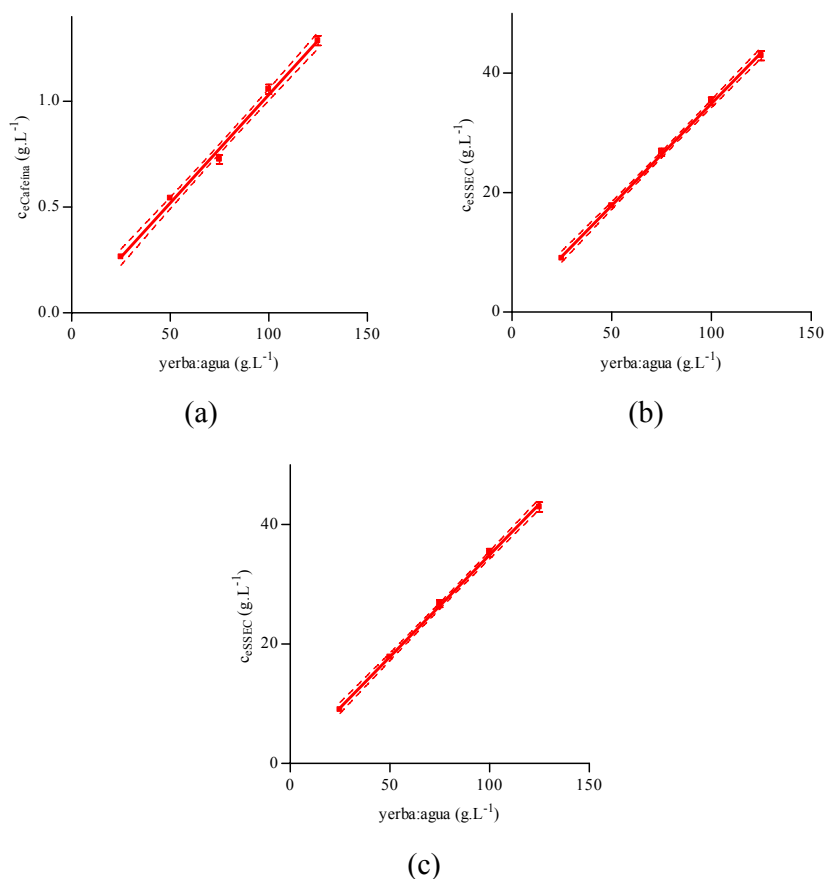


Figura IV.34: variación de c_e con la relación yerba mate:agua (a) Cafeína; (b) SST y (c) SSEC, a 70 °C.

IV.4.6 Análisis de la cinética de extracción de los componentes solubles en agua de las hojas de yerba mate mediante el modelo cinético de segundo orden

En los párrafos siguientes se realiza un análisis de la aplicación de un modelo cinético de segundo orden a los datos experimentales de la extracción de los componentes solubles en agua de la hoja de yerba mate. La forma integrada de un modelo cinético de segundo orden está dada por la ecuación:

$$c = \frac{c_\infty^2 \cdot k \cdot t}{1 + c_\infty \cdot k \cdot t} \quad IV.3.16$$

Donde c es la concentración en la fase líquida al tiempo t y c_∞ es la concentración de equilibrio de la extracción. La velocidad inicial del proceso viene dada por la ecuación:

$$h = k \cdot c_\infty^2 \quad IV.3.17$$

Los valores de la constante k y de c_{∞} se obtienen a partir de los datos experimentales mediante correlación no lineal con el software estadístico GraphPad Prism 4.0. La bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales se estudia mediante los parámetros RMSE, MBE y Error porcentual dado por las ecuaciones IV.3.28, IV.3.29 y IV.3.30.

Cafeína

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de cafeína de la yerba mate se ajustaron al modelo de segundo orden mediante la ecuación IV.3.16, el análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético de segundo orden para la cafeína a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C se muestra en la tabla A.52. Los resultados de los valores de los parámetros cinéticos k y c_{∞} y de la bondad del ajuste del modelo se encuentran resumidos en la tabla IV.56 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de segundo orden se presentan en la figura IV.35.

Los valores de la constante k varían significativamente ($P < 0,05$), con la temperatura, aumentan cuando la temperatura se incrementa. No se disponen de referencias comparables en la bibliografía sobre los valores de la constante k . Los trabajos disponibles de Rakotondramasy-Rabesiaka et al. (2007) y Ho et al. (2005) estudian la extracción de protopina, un alcaloide, en *Fumaria officinalis* L. con agua y una solución hidroalcohólica el primero y la extracción de compuestos solubles en agua de la albura de tilos, el segundo, mediante un modelo cinético de segundo orden. Ninguno de los dos se semeja a la extracción de compuestos solubles en agua de las hojas de la yerba mate. Rakotondramasy-Rabesiaka et al. (2007) informan valores de la constante k de la ecuación del modelo de segundo orden para la extracción de protopina a temperaturas entre 15 y 75 °C, en el orden de 5,6 a 8,2 L.g⁻¹. min⁻¹, equivalente a 400 a 700 veces el valor de constante para la cafeína a 70 °C y Ho et al. (2005) informan valores de 0,0141 a 0,0486 L.g⁻¹.min⁻¹ a temperaturas entre 40 y 90 °C, catorce veces menores que los valores obtenidos por la extracción de cafeína en la yerba mate.

El ajuste del modelo de segundo orden a los valores experimentales de la cinética de la extracción de la cafeína es bueno, como lo demuestran los valores de r^2 , RMSE, MBE y del error porcentual, por el valor negativo de MBE se puede inferir que los valores que el modelo predice están ligeramente subestimados respecto de los valores experimentales.

Tabla IV.56: Valores de las constantes cinéticas k , c_{∞} y de la velocidad inicial para el modelo de segundo orden y de la bondad del ajuste del modelo a la extracción de cafeína, para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Temperatura (° C)	$k \times 10^3$ (L.g ⁻¹ .s ⁻¹)	c_{∞} (L.g ⁻¹ s ⁻¹)	$h = kc_{\infty}^2$ (g.L ⁻¹ .s ⁻¹)	r^2	Bondad del ajuste		
					RMSE	MBE	Error %
40	3,339 ± 0,291	1,305 ± 0,026	0,00569	0,981	4,96E-02	-0,0108	11,6
50	4,750 ± 0,370	1,340 ± 0,023	0,00853	0,988	5,39E-02	-0,0103	9,3
60	5,601 ± 0,293	1,366 ± 0,016	0,01045	0,995	3,36E-02	-0,0052	4,6
70	11,540 ± 0,647	1,384 ± 0,015	0,02210	0,992	4,12E-02	-0,0030	3,9

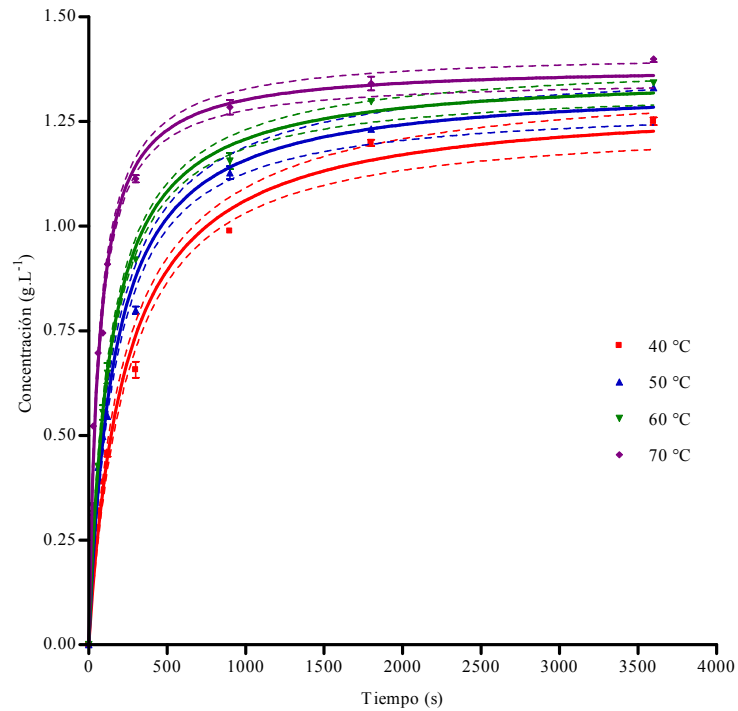


Figura IV.35: Datos experimentales y modelo cinético de segundo orden (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de la cafeína a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Sólidos solubles totales

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de los SST de la yerba mate se ajustaron al modelo de segundo orden mediante la ecuación IV.3.16, el análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético de segundo orden para SST a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C se presentan en la tabla A.53. Los resultados de los valores de los parámetros cinéticos k y c_{∞} y de la bondad del ajuste del modelo se encuentran resumidos en la

tabla IV.57 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de segundo orden se presentan en la figura IV.36.

Tabla IV.57: Valores de las constantes cinéticas k , c_{∞} y la velocidad inicial, para el modelo de segundo orden y de la bondad del ajuste del modelo a la extracción de los SST, para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Temperatura (° C)	$k \times 10^4$ (L.g ⁻¹ .s ⁻¹)	c_{∞} (L.g ⁻¹ s ⁻¹)	$h = kc_{\infty}^2$ (g.L ⁻¹ .s ⁻¹)	r^2	Bondad del ajuste		
					RMSE	MBE	Error %
40	1,298 ± 0,112	38,89 ± 0,79	0,207	0,986	1,600	-0,3178	10,6
50	1,745 ± 0,149	41,60 ± 0,79	0,302	0,984	1,760	-0,2828	9,0
60	2,119 ± 0,134	42,54 ± 0,58	0,383	0,991	1,350	-0,1925	6,4
70	2,441 ± 0,159	43,88 ± 0,61	0,470	0,989	1,492	-0,1577	5,8

El ajuste del modelo de segundo orden a los valores experimentales de la cinética de la extracción de los SST es bueno, como lo demuestran los valores de r^2 , RMSE, MBE y del error porcentual, por el valor negativo de MBE se puede inferir que los valores que el modelo predice están ligeramente subestimados respecto de los valores experimentales.

Los valores de la constante k para los SST son significativamente diferentes ($P < 0,05$), por lo tanto la temperatura tiene una influencia significativa sobre el valor de la constante cinética de la ecuación del modelo de segundo orden. El valor de la constante se incrementa al aumentar la temperatura.

Como en el caso de la cafeína no se dispone de información en la bibliografía que permita realizar comparaciones de los valores obtenidos con casos similares, ni en las constantes k ni en las velocidades iniciales de extracción para los SST. En el caso particular del trabajo de Ho *et al.* (2005) en el que también extraen SST estos son extraídos de la albura del tilo, que presenta una microestructura y condiciones de contenido de los sólidos completamente diferentes. Los valores de velocidades iniciales informadas por HO *et al.* (2005) para la extracción en albura de tilo son del orden de $3,3 \times 10^{-4} \text{ L.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$, mientras que las velocidad inicial para la cafeína es de $5,69 \times 10^{-3} \text{ L.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$, casi 20 veces mayor y la de los SST es de $2,07 \times 10^{-1} \text{ L.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$, más de 600 veces mayor.

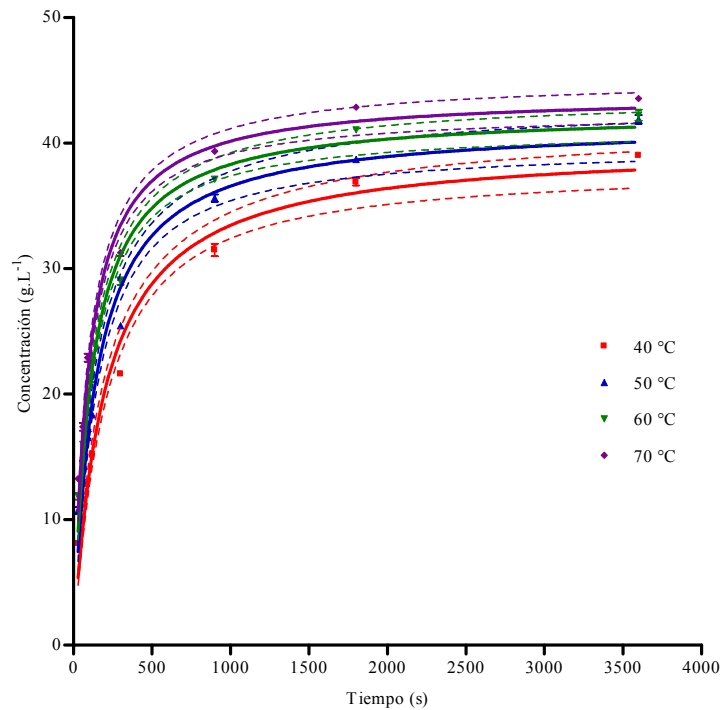


Figura IV.36: Datos experimentales y modelo cinético de segundo orden (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de los SST a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Sólidos solubles excluida la cafeína

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de los SSEC de la yerba mate se ajustaron al modelo de segundo orden mediante la ecuación IV.3.16, el análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético de segundo orden para SSEC a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C se muestra en la tabla A.54. Los resultados de los valores de los parámetros cinéticos k y c_{∞} y de la bondad del ajuste del modelo se encuentran resumidos en la tabla IV.58 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de segundo orden se presentan en la figura IV.37.

El ajuste del modelo de segundo orden a los valores experimentales de la cinética de la extracción de los SSEC es bueno, como lo demuestran los valores de r^2 , RMSE, MBE y del error porcentual, por el valor negativo de MBE se puede inferir que los valores que el modelo predice están ligeramente subestimados respecto de los valores experimentales.

Los valores de la constante k para los SSEC son significativamente diferentes ($P < 0,05$), por lo tanto la temperatura tiene una influencia significativa sobre el valor de la

constante cinética de la ecuación del modelo de segundo orden. El valor de la constante cinética de segundo orden para los SSEC aumenta cuando se incrementa la temperatura.

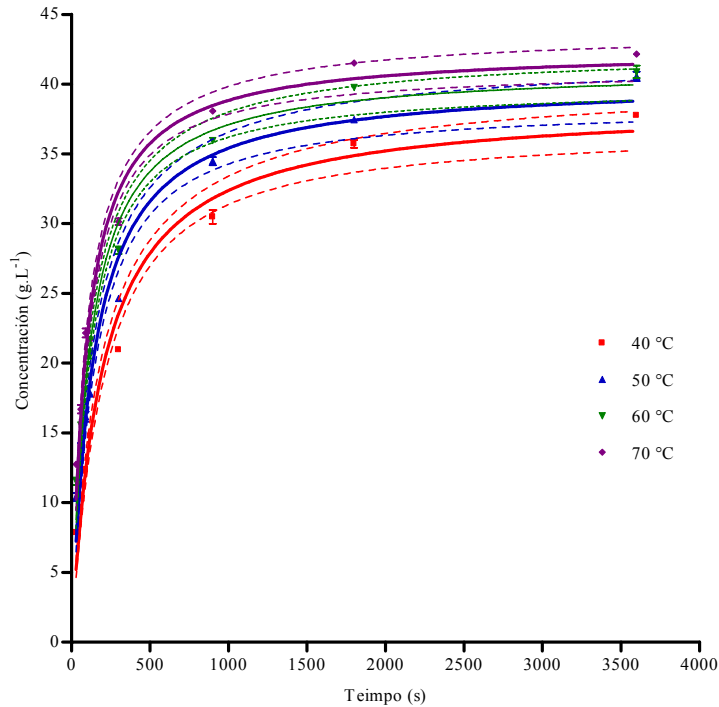


Figura IV.37: Datos experimentales y modelo cinético de segundo orden (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de los SSEC a las temperaturas de 40, 50, 60 C y 70 °C.

Tabla IV.58: Valores de las constantes cinéticas k , c_{∞} y de la velocidad inicial, para el modelo de segundo orden y de la bondad del ajuste del modelo a la extracción de los SSEC, para las temperaturas de 40, 50, 60 C y 70 °C.

Temperatura (° C)	$k \times 10^3$ (L.g ⁻¹ .s ⁻¹)	c_{∞} (L.g ⁻¹ .s ⁻¹)	$h = kc_{\infty}^2$ (g.L ⁻¹ .s ⁻¹)	r^2	Bondad del ajuste		
					RMSE	MBE	Error %
40	1,349 ± 0,117	38,59 ± 0,76	0,201	0,986	1,55E+00	-0,3069	10,5
50	1,811 ± 0,155	40,26 ± 0,77	0,294	0,984	1,71E+00	-0,2736	9,0
60	2,202 ± 0,140	41,18 ± 0,57	0,373	0,991	1,32E+00	-0,1836	6,4
70	2,485 ± 0,163	42,51 ± 0,60	0,449	0,989	1,82E+00	0,8313	6,6

IV.4.7 Influencia de la temperatura sobre los parámetros cinéticos del modelo de segundo orden.

En este ítem se analiza en relación de la temperatura el valor de las constantes de la ecuación del modelo cinético de segundo orden, la constante cinética k y la concentración final de equilibrio del componente en la fase acuosa c_{∞} . Los valores de la constante cinética k se incrementan cuando se aumenta la temperatura, es decir que el

proceso de extracción es más rápido a medida que se incrementa la temperatura en el rango de temperaturas estudiado para todos los componentes. A partir de este incremento de la velocidad se realiza un análisis de su variación con la temperatura mediante el modelo de Arrhenius y se determina de esta manera el valor de la energía de activación para cada uno de los componentes analizados.

Se analizará también para determinar la influencia de la temperatura sobre el valor de la velocidad inicial $h = k \cdot c_{\infty}^2$.

Cafeína

La aplicación de un ANOVA sobre estas constantes muestra que para la constante cinética k la temperatura tiene una influencia significativa ($P < 0,05$) y para c_{∞} la temperatura no tiene influencia significativa ($P > 0,05$). Para la velocidad inicial de extracción para la cafeína, según el modelo de segundo orden, la temperatura tiene una influencia significativa ($P < 0,05$).

En la figura IV.38 (a) se muestra la representación de la ecuación de Arrhenius para la constante cinética k de la extracción de cafeína en agua. Del valor de la pendiente, igual a -4175 ± 578 ($r^2 = 0,849$), se obtiene un valor de energía de activación para la cafeína igual a $34,7 \pm 4,6$ kJ.mol⁻¹.

En la figura IV.38 (b) se muestra la representación de la ecuación de Arrhenius para las velocidades iniciales de extracción de la cafeína de las hojas de la yerba mate en agua,

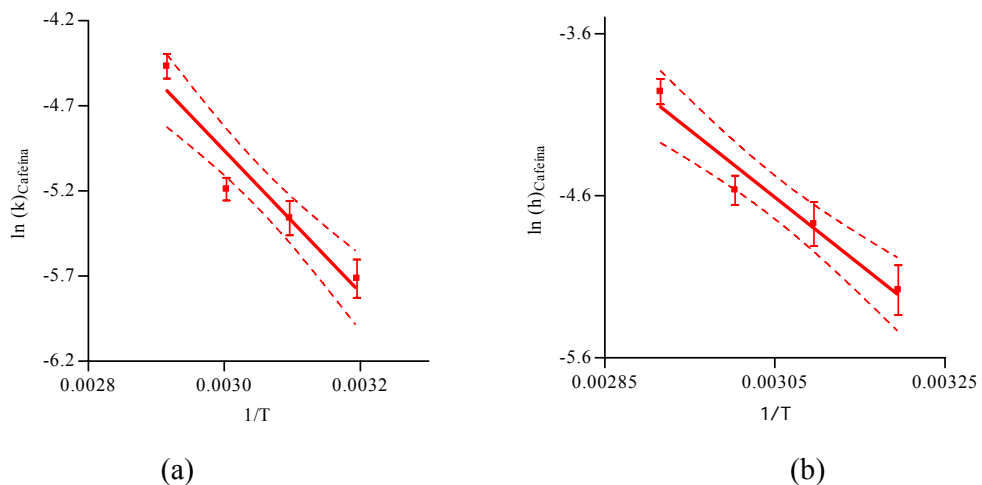


Figura IV.38: variación de los parámetros cinéticos del modelo de segundo orden con la temperatura para la cafeína (a) k ; (b) $h = k \cdot c_{\infty}^2$

Del valor de la pendiente igual a $-4150 \pm 577.8 \text{ }^\circ\text{K}$ ($r^2 = 0,838$), se obtiene el valor de la energía de activación para h de la cafeína igual a $34,5 \pm 4,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, valor que se encuentra en el mismo orden del obtenido para la velocidad inicial mediante el modelo de Peleg (1988) de $37,8 \pm 4,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Sólidos solubles totales

La aplicación de un ANOVA sobre las constante cinética k muestra que la temperatura tiene una influencia significativa ($P < 0,05$) así como para c_∞ la temperatura no tiene influencia significativa ($P > 0,05$). Para la velocidad inicial de extracción para los SST, según el modelo de segundo orden, la temperatura tiene una influencia significativa ($P < 0,05$).

En la figura IV.39 (a) se muestra la representación de la ecuación de Arrhenius para la constante k de la extracción de los SST en agua. Del valor de la pendiente, igual a $-2272 \pm 403.6 \text{ }^\circ\text{K}$ ($r^2 = 0,710$) se obtiene un valor de energía de activación para los SST igual a $-24.42 \pm 3,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

En la figura IV.39 (b) se muestra la representación de la ecuación de Arrhenius para las velocidades iniciales de extracción de los SST de las hojas de la yerba mate en agua, Del valor de la pendiente igual a -2938 ± 574.6 ($r^2 = 0,723$), se obtiene el valor de la energía de activación para h de los SST igual a $24,4 \pm 4,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$, valor muy cercano al obtenido para las velocidades iniciales mediante el modelo de Peleg (1988) de $24,2 \pm 2,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

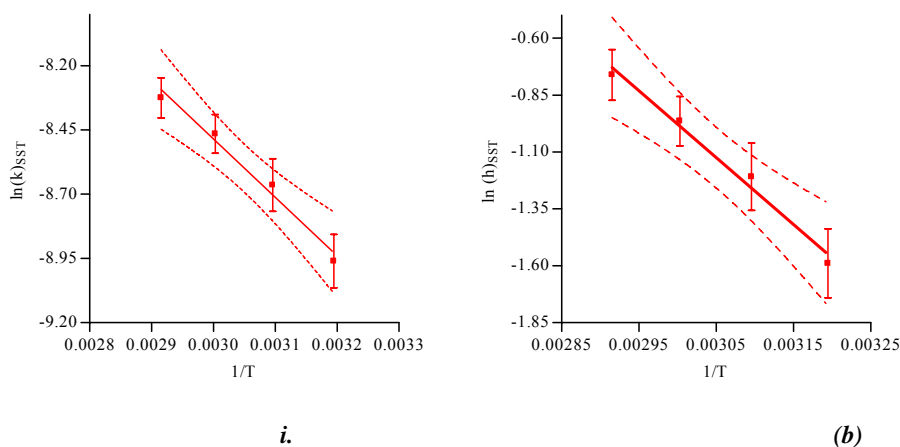


Figura IV.39: variación de los parámetros cinéticos del modelo de segundo orden con la temperatura para los SST (a) k ; (b) $h = k \cdot c_\infty^2$

Sólidos solubles excluida la cafeína

La aplicación de un ANOVA sobre las constantes muestran que para la constante cinética k la temperatura tiene una influencia significativa ($P < 0.05$) y para c_{∞} no muestra influencia significativa ($P > 0.05$). Para la velocidad inicial de extracción para los SSEC, según el modelo de segundo orden la temperatura tiene influencia significativa ($P < 0.05$).

En la figura IV.40 (a) se muestra la representación de la ecuación de Arrhenius para la constante k de la extracción de los SSEC en agua. Del valor de la pendiente de la recta, igual a $-2208 \pm 410,2$ °K ($r^2 = 0,743$) se obtiene un valor de energía de activación para los SST igual a $18,4 \pm 4,8$ kJ.mol⁻¹.

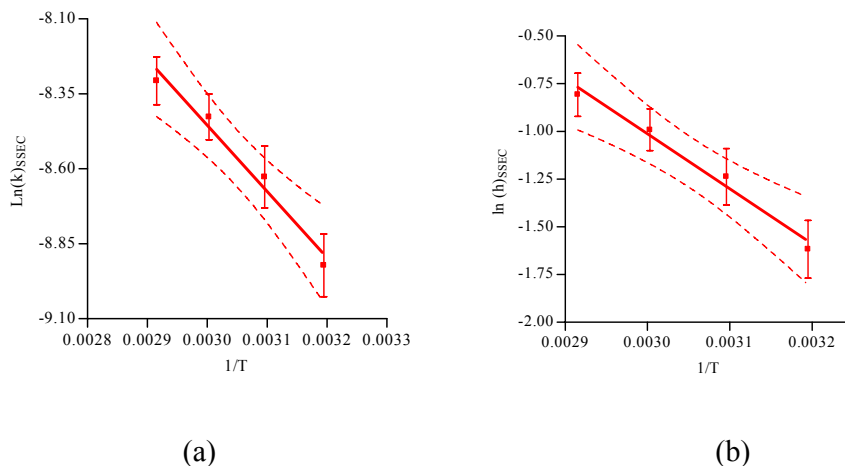


Figura IV.40: variación de los parámetros cinéticos del modelo de segundo orden con la temperatura para los SSEC (a) k ; (b) $h = k \cdot c_{\infty}$.

En la figura IV.40 (b) se muestra la representación de la ecuación de Arrhenius para las velocidades iniciales de extracción de los SSEC de las hojas de la yerba mate en agua, Del valor de la pendiente igual a -2882 ± 581.1 °K ($r^2 = 0,711$), se obtiene el valor de la energía de activación para h de los SSEC igual a $-23.96 \pm 4,8$ kJ.mol⁻¹ valor muy cercano al obtenido para la velocidad inicial mediante el modelo de Peleg (1988) de $23,7 \pm 2,7$ kJ.mol⁻¹.

IV.4.8 Influencia de la relación yerba mate:agua sobre los parámetros cinéticos del modelo de segundo orden.

El estudio de la influencia de la relación sólido líquido sobre los parámetros del modelo cinético de segundo orden se realizó para las relaciones yerba agua de: 5, 10, 15, 20 y

25 g de yerba mate/0,2 L de agua. Los resultados de las corridas experimentales se presentan en las tablas A.39, A.40 y A.41 para la cafeína, los SST y los SSEC respectivamente. En los párrafos siguientes se presentan un resumen de los resultados y el análisis para cada uno de los componentes.

Cafeína

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de cafeína de la yerba mate se ajustaron al modelo de segundo orden mediante la ecuación IV.3.16, los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético de segundo orden para la cafeína a relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g de yerba mate/0,2 L de agua se muestran en la tabla A.55. Los resultados de la constante k de la ecuación del modelo de segundo orden, los valores de la velocidad inicial h y de la concentración máxima de la solución c_{∞} , juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales en función de las relaciones yerba mate:agua se encuentran resumidos en la tabla IV.59 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de segundo orden se presentan en la figura IV.41.

La aplicación de un ANOVA para los valores de k para la extracción de cafeína, concluye que existen diferencias significativas con la relación yerba mate:agua ($P < 0,05$) para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L.

Tabla IV.59: Valores de la constante k de la ecuación del modelos de segundo orden, la velocidad inicial h , la concentración en el equilibrio c_{∞} y de la bondad del ajuste del modelo para la extracción de la cafeína, para las relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L , a la temperatura de 70 °C

Relación yerba:agua (g/0,2L)	$k \times 10^3$ (L.g ⁻¹ .s ⁻¹)	c_{∞} (L.g ⁻¹ s ⁻¹)	$h = kc_{\infty}^2$ (g.L ⁻¹ .s ⁻¹)	r^2	Bondad del ajuste		
					RMSE	MBE	Error %
5	35,04±3,74	0,263±0,006	0,00243	0,961	0,012	-0,0015	8,7
10	14,23±0,93	0,542±0,008	0,00418	0,992	0,017	-0,0026	7,0
15	14,81±1,68	0,724±0,017	0,00777	0,983	0,030	-0,0034	7,2
20	7,762±0,64	1,056±0,019	0,00866	0,985	0,035	-0,0051	6,7
25	11,54±0,69	1,286±0,016	0,01908	0,984	0,039	-0,0026	3,9

Para c_{∞} para la cafeína, un ANOVA muestra que existen diferencias significativas ($P < 0,05$) para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L. Para la velocidad inicial de extracción de la cafeína, h , un ANOVA muestra que existen diferencias significativas

con la relación yerba mate:agua ($P < 0,05$) para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L.

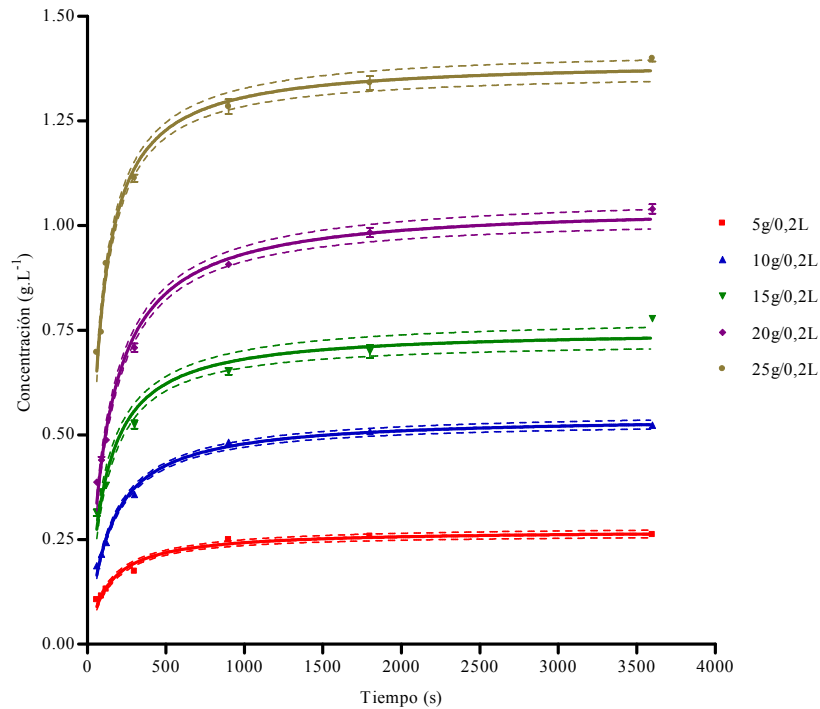


Figura IV.41: Datos experimentales y modelo cinético de segundo orden (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de la cafeína, para relaciones yerba mate: de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L , a la temperatura de 70 °C.

Sólidos solubles totales

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de los SST de la yerba mate se ajustaron al modelo cinético de segundo orden mediante la ecuación IV.3.16., los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético de segundo orden para los SST a relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L se presentan en la tabla A.56. Los resultados de la constante k de la ecuación del modelo de segundo orden, los valores de la velocidad inicial h y de la concentración máxima de la solución c_{∞} , juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales en función de las relaciones yerba mate:agua se encuentran resumidos en la tabla IV.60 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de segundo orden se presentan en la figura IV.42.

Tabla IV.60: Valores de la constante k de la ecuación del modelos de segundo orden, la velocidad inicial h , la concentración en el equilibrio c_{∞} y de la bondad del ajuste del modelo para la extracción de los SST, para las relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L , a la temperatura de 70 °C

Relación yerba:agua (g/0,2L)	$k \times 10^3$ (L.g ⁻¹ .s ⁻¹)	c_{∞} (L.g ⁻¹ .s ⁻¹)	$h = kc_{\infty}^2$ (g.L ⁻¹ .s ⁻¹)	r^2	Bondad del ajuste		
					RMSE	MBE	Error %
5	0,984±0,090	9,28±0,18	0,0847	0,986	0,365	-0,0510	7,7
10	0,479±0,034	18,34±0,29	0,1611	0,990	0,614	-0,0877	6,8
15	0,330±0,030	27,47±0,54	0,2489	0,984	1,150	-0,1544	8,1
20	0,256±0,018	36,33±0,57	0,3380	0,983	1,239	-0,1659	6,6
25	0,224±0,016	44,26±0,68	0,4382	0,983	1,448	-0,1947	6,2

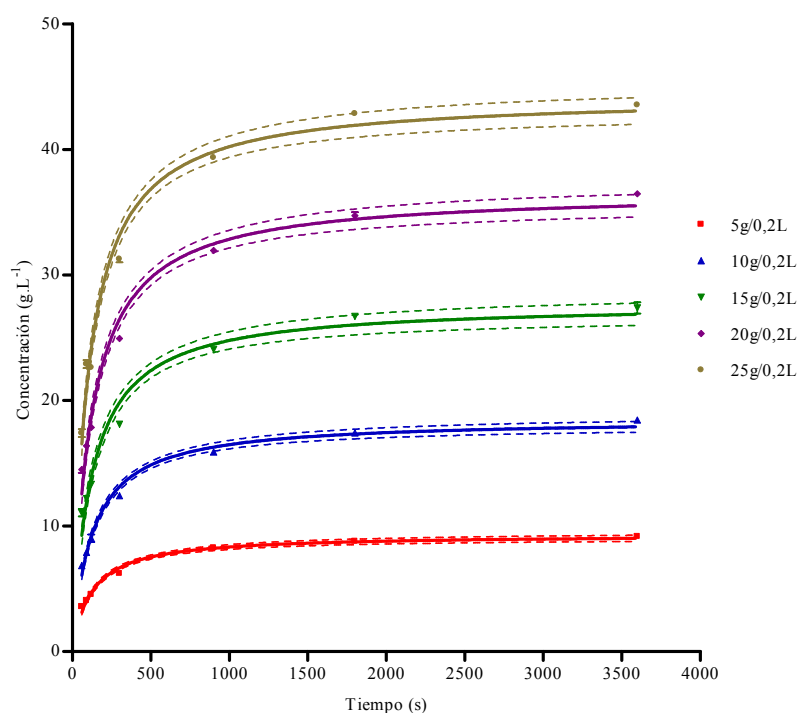


Figura IV.42: Datos experimentales y modelo cinético de segundo orden (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de los SST, para relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L , a la temperatura de 70 °C

La aplicación de un ANOVA para los valores de k de los SST, indica que existen diferencias significativas con la relación yerba:agua ($P < 0,05$) para las relaciones entre 5 y 25 g/0,2L.

Para c_{∞} el ANOVA correspondiente muestra que existen diferencias significativas ($P < 0,05$) para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L. Para la velocidad inicial de extracción de los SST, h , un ANOVA reconoce que existen diferencias significativas

con la relación yerba mate:agua ($P<0,05$) para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L.

Sólidos solubles excluida la cafeína

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de los SSEC de la yerba mate se ajustaron al modelo cinético de segundo orden mediante la ecuación IV.3.16, los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético de segundo orden para los SSEC a relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L se presentan en la tabla A.57. Los resultados de la constante k de la ecuación del modelo de segundo orden, los valores de la velocidad inicial h y de la concentración máxima de la solución c_{∞} , juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales en función de las relaciones yerba mate:agua se encuentran resumidos en la tabla IV.61 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de segundo orden se presentan en la figura IV.43.

Tabla IV.61: Valores de la constante k de la ecuación del modelos de segundo orden, la velocidad inicial h , la concentración en el equilibrio c_{∞} y de la bondad del ajuste del modelo para la extracción de los SSEC, para las relaciones yerba mate:agua 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L , a la temperatura de 70 °C

Relación yerba:agua (g/0,2L)	$k \times 10^3$ (L.g ⁻¹ .s ⁻¹)	c_{∞} (L.g ⁻¹ s ⁻¹)	$h = kc_{\infty}^2$ (g.L ⁻¹ .s ⁻¹)	r^2	Bondad del ajuste		
					RMSE	MBE	Error %
5	1,012±0,093	9,02±0,18	0,0823	0,986	0,354	-0,0494	7,7
10	0,495±0,036	17,80±0,28	0,1570	0,990	0,599	-0,0837	6,8
15	0,337±0,030	26,75±0,52	0,2412	0,984	1,119	-0,1491	8,1
20	0,265±0,019	35,28±0,55	0,3295	0,983	1,205	-0,1579	6,6
25	0,227±0,016	42,90±0,66	0,4180	0,983	1,412	-0,1849	6,3

Un ANOVA sobre los valores de k de los SSEC, concluye que existen diferencias significativas con la relación yerba mate:agua ($P<0,05$) para las relaciones entre 5 g y 25 g/0,2L.

Para c_{∞} , un ANOVA muestra que existen diferencias significativas ($P<0,05$) para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L. Para la velocidad inicial de extracción de los SSEC, h , un ANOVA muestra que existen diferencias significativas con la relación yerba mate:agua ($P<0,05$) para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L.

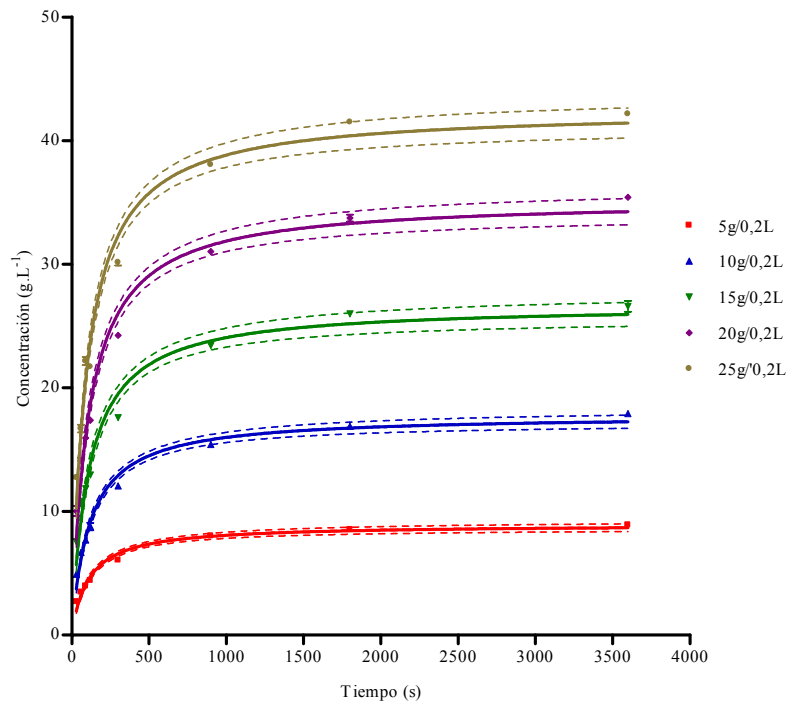


Figura IV.43: Datos experimentales y modelo cinético de segundo orden (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de los SSEC para relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g/0,2 L , a la temperatura de 70 °C

IV.4.9 Comparación de la variación con la relación yerba mate:agua de la constante k de la ecuación del modelo de segundo orden, de la velocidad h para el tiempo $t \rightarrow 0$ y de la concentración c_{∞} de la solución al tiempo $t \rightarrow \infty$.

La figura IV.44 representa la variación de la constante cinética de segundo orden k con la relación yerba mate:agua a 70 °C.

La ecuación IV.4. 17 representa a la variación del valor de k para la cafeína con la relación yerba mate:agua para el rango de 5 g/0,2L a 15g/0,2L a 70 °C:

$$k_{Cafeína} = 0,625 (\pm 0,369) \times yerba : agua (g / L)^{-0,903 (\pm 0,164)} \quad r^2 = 0,915 \quad IV.4.17$$

la correspondiente a la variación de k para los SST es la ecuación IV.4.18:

$$k_{SST} = 0,0227 (\pm 0,0023) \times (yerba : agua) (g / L)^{-0,977 (\pm 0,028)} \quad r^2 = 0,998 \quad IV.4.18$$

para la k correspondiente a los SSEC, la representación la da la ecuación IV.4.19:

$$k_{SSEC} = 0,0236 (\pm 0,0021) \times (yerba : agua)^{-0,980 (\pm 0,025)} \quad r^2 = 0,998 \quad IV.4.19$$

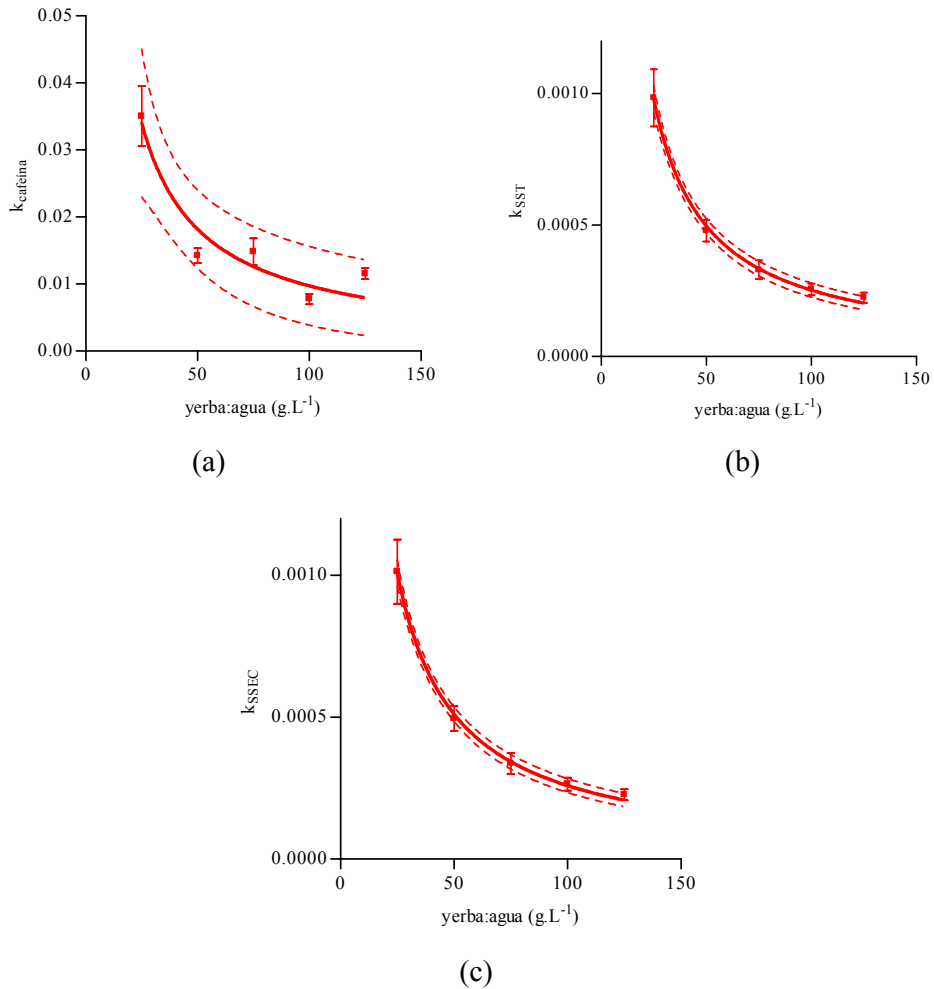


Figura IV.44: variación de k del modelo de segundo orden con la relación yerba mate:agua (a) Cafeína; (b) SST y (c) SSEC, a 70 °C.

La figura IV.45 representa la variación de la concentración c_{∞} de la solución cuando el tiempo $t \rightarrow \infty$ para el modelo cinético de segundo orden, con la relación yerba mate:agua a 70 °C.

La ecuación IV.4.20 representa a la variación del valor de c_{∞} para la cafeína con la relación yerba mate:agua para el rango de 5 g/0,2L a 15g/0,2L a 70 °C:

$$c_{\infty \text{Cafeína}} = 0,0103(\pm 0,003) x (\text{yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,998 \quad \text{IV.4.20}$$

la ecuación IV.4.21 da la variación de c_{∞} con la relación yerba agua para los SST:

$$c_{\infty \text{SST}} = 0,360(\pm 0003) x (\text{yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,995 \quad \text{IV.4.21}$$

y la ecuación IV.4.22 la correspondiente a los SSEC:

$$c_{\infty SSEC} = 0,337(\pm 0,003)x(\text{yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,998 \quad IV.4.22$$

La figura IV.46 representa la ecuación IV.4.23 que da la variación del valor de h la velocidad para el tiempo $t \rightarrow \infty$ para la cafeína con la relación yerba mate:agua para el rango de 5 g/0,2L a 15g/0,2L a 70 °C:

$$h_{Cafeína} = 0,152(\pm 0,0184)10^{-3}x(\text{yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,851 \quad IV.4.23$$

para los SST, la variación se representa mediante la ecuación IV.4.24:

$$h_{SST} = 3,558 (\pm 0,0097)10^{-3}x(\text{yerba : agua}) \quad r^2 = 0,998 \quad IV.4.24$$

y para los SSEC la ecuación IV.4.25:

$$h_{SSEC} = 0,349(\pm 0,006)x(\text{yerba : agua}) \quad r^2 = 0,998 \quad IV.4.25$$

IV.4.10 *Análisis de la cinética de extracción de los compuestos solubles de la yerba mate mediante el modelo cinético de Pilosof et al. (1985).*

En este párrafo se analizará un modelo cinético, propuesto por Pilosof *et al.* en 1985, para la absorción de agua por alimentos sólidos, expresado por la siguiente ecuación:

$$q = \frac{Q.t}{B+t} \quad IV.3.18$$

donde q = la cantidad de agua absorbida en el tiempo t , Q se refiere a la capacidad de absorción de agua, B se refiere al tiempo en que se absorbió la mitad de la capacidad total de absorción ($Q/2$). Por diferenciación de la ecuación de Pilosof *et al.* (1985) respecto del tiempo la velocidad de absorción de agua:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{1}{B.Q} (Q - q)^2 \quad IV.3.19$$

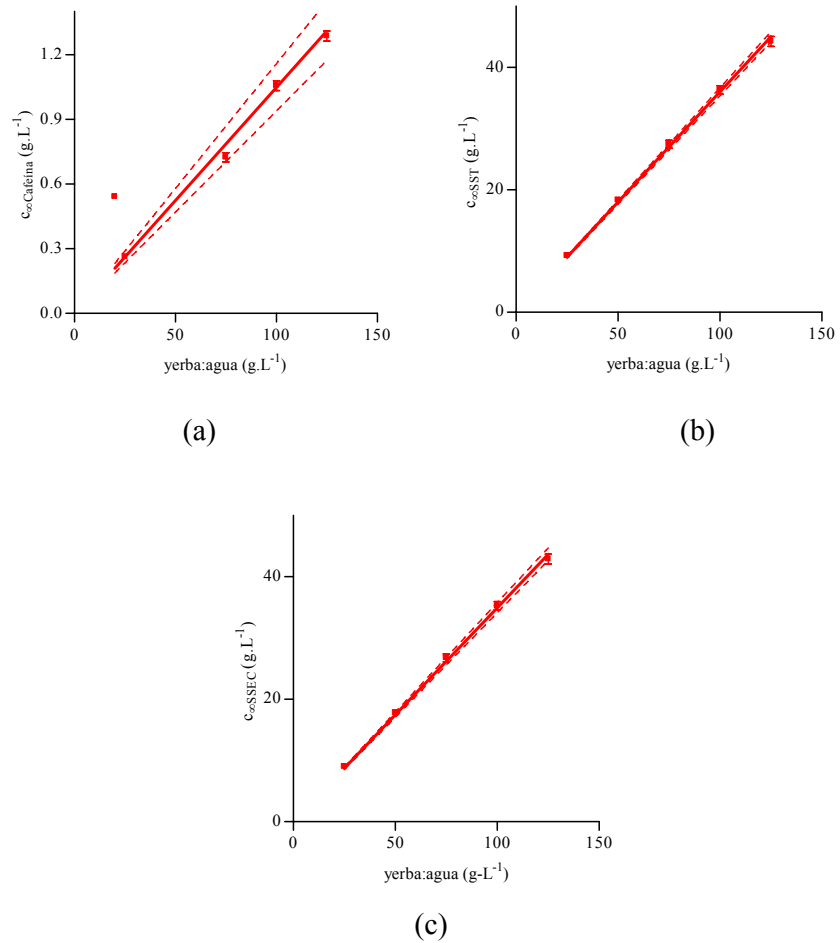


Figura IV.45: variación de c_{∞} del modelo de segundo orden con la relación yerba mate:agua (a) Cafeína; (b) SST y (c) SSEC, a 70 °C.

y esta ecuación es similar a una ecuación cinética de segundo orden donde la constante es:

$$K = (B \cdot Q)^{-1} \quad IV.3.20$$

Y la velocidad inicial de absorción viene dada por la ecuación, que se obtiene haciendo $t = 0$,

$$R_0 = \frac{Q}{B} \quad IV.3.21$$

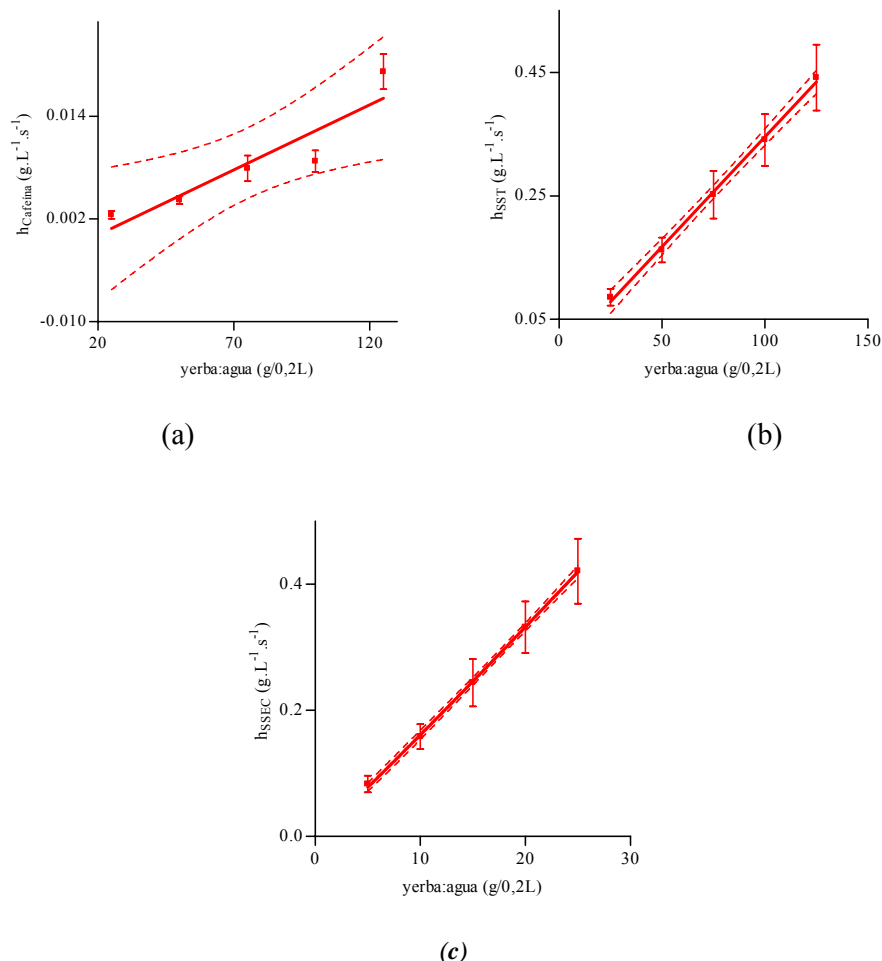


Figura IV.46: variación de h del modelo de segundo orden con la relación yerba mate:agua (a) Cafeína; (b) SST y (c) SSEC, a 70 °C.

El análisis de los datos se realiza mediante el software estadístico GraphPad Prism 4.0. La bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales se estudia mediante los parámetros RMSE, MBE y Error porcentual dado por las ecuaciones IV.3.28, IV.3.29 y IV.3.30.

Cafeína

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de cafeína de la yerba mate se ajustaron al modelo de Pilosof *et al.* (1985) mediante la ecuación IV.3.18, los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético para la cafeína se realizó a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C, se presentan en la tabla A.58. Los resultados de la constante Q de la ecuación del modelo equivalente a la concentración máxima alcanzada por la solución; de la constante B , equivalente a la mitad del tiempo necesario para alcanzar la concentración Q , de los valores de la constante cinética $K=(Q.B)^{-1}$ y la

velocidad inicial de extracción $R_0=Q/B$, juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales en función de las temperaturas de ensayo, se encuentran resumidos en la tabla IV.62 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Pilosof *et al.* (1985) se presentan en la figura IV.47.

Tabla IV.62: Valores de la constante Q de la ecuación del modelo de Pilosof *et al.* (1985), la constante B , la constante de velocidad K , la velocidad inicial R_0 y de la bondad del ajuste del modelo para la extracción de la cafeína, para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Temperatura (°C)	Q (g.L ⁻¹)	B (s)	(B.Q) ⁻¹ x10 ³ (g ⁻¹ .L.s ⁻¹)	R ₀ =(Q/B)x10 ³ (g.L ⁻¹ .s ⁻¹)	r ²	Bondad del ajuste		
						RMSE	MBE	Error %
40	1,305±0,026	229,4±16,4	3,34±0,7	5,69±0,70	0,981	0,053	-0,0120	11,6
50	1,340±0,024	157,1±10,2	4,75±0,8	8,53±0,96	0,988	0,054	-0,0102	9,3
60	1,366±0,016	130,7±5,7	5,60±0,7	10,45±0,76	0,995	0,034	-0,0052	4,6
70	1,384±0,015	62,6±3,0	11,50±1,6	22,09±1,86	0,992	0,041	-0,0030	3,9

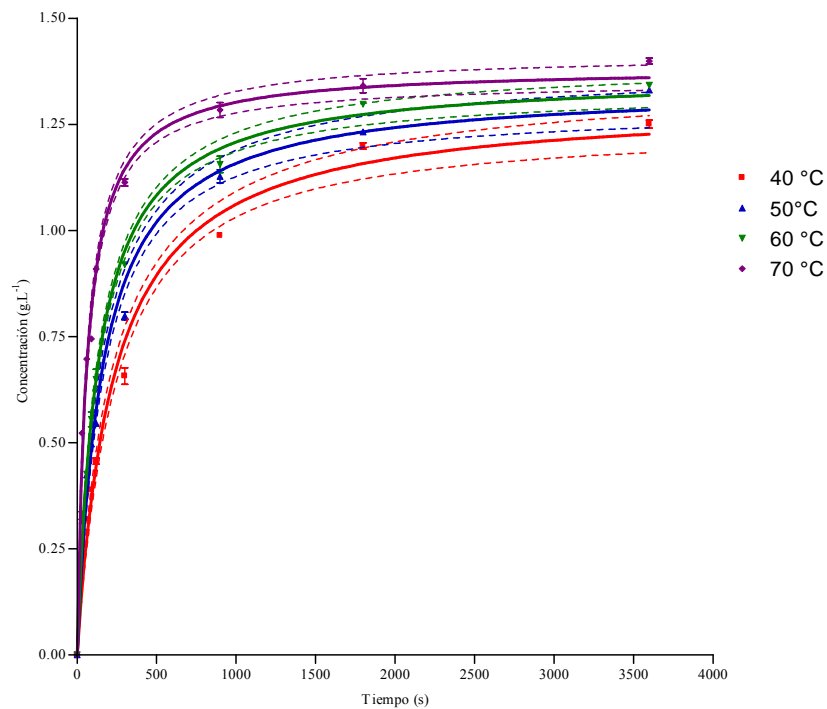


Figura IV.47: Datos experimentales y modelo cinético de Pilosof *et al.* (1985) (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de la cafeína de hojas de yerba mate, a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

El ajuste del modelo de Pilosof et al. (1985) a los datos experimentales de extracción acuosa de cafeína es bueno como lo muestran los valores de r^2 , RMSE, MBE y el error porcentual.

Un ANOVA sobre los valores de Q para la cafeína, concluye que no existen diferencias significativas con la temperatura ($P > 0,05$), entre 40 y 70 °C.

Para B , el tiempo medio de extracción para la cafeína, un ANOVA muestra que existen diferencias significativas ($P < 0,05$) para las temperaturas ensayadas entre 40 y 70 °C. Los valores de los tiempos medios de extracción obtenidos a partir del modelo son valores aproximados a los obtenidos a partir de la constante cinética observada del modelo de Spiro y Jago (1982).

Para la constante cinética de extracción $K = (Q.B)^{-1}$ para la cafeína, un ANOVA muestra que existen diferencias significativas con la temperatura, en el rango de temperaturas ensayado ($P < 0.05$).

Para la velocidad inicial $R_0 = (Q/B)$, un ANOVA muestra que existen diferencias estadísticamente significativas con la temperatura para el rango de temperaturas ensayado ($P < 0.05$).

Sólidos solubles totales

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de los SST de la yerba mate se ajustaron al modelo de Pilosof *et al.* (1985) mediante la ecuación IV.3.18, los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético para los SST se realizó a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C, se presentan en la tabla A.59. Los resultados de la constante Q de la ecuación del modelo, equivalente a la concentración máxima alcanzada por la solución, de la constante B , equivalente a la mitad del tiempo necesario para alcanzar la concentración Q , de los valores de la constante cinética $K = (Q.B)^{-1}$ y la velocidad inicial de extracción $R_0 = Q/B$, juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales en función de las temperaturas de ensayo, se encuentran resumidos en la tabla IV.63 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Pilosof *et al.* (1985) se muestran en la figura IV.48.

El ajuste del modelo a los datos experimentales de extracción acuosa de los SST es bueno como lo muestran los valores de RMSE, MBE y el error porcentual.

Un ANOVA sobre los valores de Q para los SST, concluye que no existen diferencias significativas con la temperatura ($P>0.05$), entre 40 y 70 °C.

Tabla IV.63: Valores de la constante Q de la ecuación del modelo de Pilosof et al. (1985), la constante B , la constante de velocidad K , la velocidad inicial R_0 y de la bondad del ajuste del modelo para la extracción de los SST, para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Temperatura (°C)	Q (g.L ⁻¹)	B (s)	(B.Q) ⁻¹ x10 ³ (g.L ⁻¹ .s ⁻¹)	R ₀ = Q/B (g.L ⁻¹ .s ⁻¹)	r ²	Bondad del ajuste		
						RMSE	MBE	Error %
40	39,90±0,79	193,2±13,8	0,130±0,029	0,206±0,026	0,980	1,599	-0,3149	10,6
50	41,60±0,79	137,7±9,8	0,175,±0,038	0,302±0,038	0,984	1,760	-0,280	9,0
60	42,54±0,58	110,9±5,9	0,212±0,033	0,384±0,035	0,991	1,355	-0,1906	6,4
70	45,14±0,61	93,7±5,1	0,244±0,039	0,470±0,045	0,989	1,485	-0,1583	5,8

Para B , el tiempo medio de extracción para los SST, un ANOVA muestra que existen diferencias significativas ($P< 0.05$) para las temperaturas ensayadas entre 40 y 70 °C.

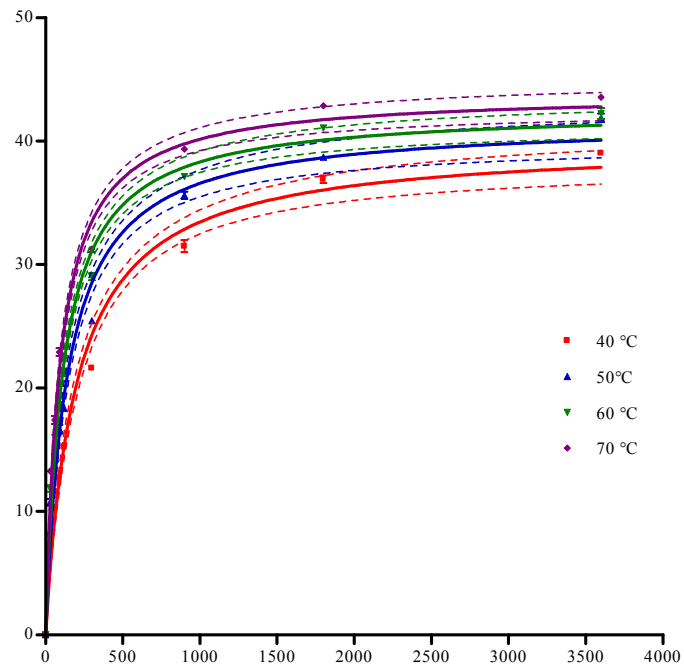


Figura IV.48: Datos experimentales y modelo cinético de Pilosof et al. (1985) (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de los SST de hojas de yerba mate, a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Para la constante cinética de extracción $K = (Q.B)^{-1}$ para los SST, un ANOVA muestra que existen diferencias significativas con la temperatura, en el rango de temperaturas ensayado ($P < 0.05$).

Para la velocidad inicial $R_0 = (Q/B)$, un ANOVA muestra que existen diferencias estadísticamente significativas con la temperatura para el rango de temperaturas ensayado ($P < 0.05$).

Sólidos solubles excluida la cafeína

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de los SSEC de la yerba mate se ajustaron al modelo de Pilosof *et al.* (1985) mediante la ecuación IV.3.18, los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético para los SSEC se realizó a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C, se observan en la tabla A.60. Los resultados de la constante Q de la ecuación del modelo, equivalente a la concentración máxima alcanzada por la solución, de la constante B , equivalente a la mitad del tiempo necesario para alcanzar la concentración Q , de los valores de la constante cinética $K = (Q.B)^{-1}$ y la velocidad inicial de extracción $R_0 = Q/B$, juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales en función de las temperaturas de ensayo, se encuentran resumidos en la tabla IV.64 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Pilosof *et al.* (1985) se presentan en la figura IV.49.

*Tabla IV.64: Valores de la constante Q de la ecuación del modelo de Pilosof *et al.* (1985), la constante B , la constante de velocidad K , la velocidad inicial R_0 y de la bondad del ajuste del modelo para la extracción de los SSEC, para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.*

Temperatura (°C)	Q (g.L ⁻¹)	B (s)	(B.Q) ⁻¹ x103 g.L-1.s-1	R ₀ = Q/B g.L-1.s-1	r ²	Bondad del ajuste		
						RMSE	MBE	Error %
40	38,59±0,76	192,1±13,7	0,135±0,030	0,201±0,025	0,980	1,599	-0,3542	10,6
50	40,26±0,77	137,1±9,8	0,181,±0,040	0,293±0,037	0,984	1,760	-0,3155	9,0
60	41,18±0,57	110,3±5,9	0,220±0,035	0,373±0,035	0,991	1,355	-0,2144	6,4
70	42,51±0,60	94,65±5,3	0,248±0,041	0,449±0,044	0,989	1,485	-0,1781	5,8

El ajuste del modelo a los datos experimentales de extracción acuosa de los SSEC es bueno como lo muestran los valores de RMSE, MBE y el error porcentual.

Un test estadístico de ANOVA sobre Q para la extracción de los SSEC, concluye que existen diferencias significativas con la temperatura ($P < 0,05$) para las temperaturas ensayadas entre 40 y 70 °C. Pero realizado un post test de comparación múltiple de Tukey se encuentra que la única diferencia significativa existente es entre el valor de Q a 40 °C con el valor de Q a 70 °C ($P < 0,05$) y las demás comparaciones dan todas $P > 0,05$, por lo que se puede concluir que la influencia de la temperatura no es significativa para este parámetro de la ecuación en el rango de temperatura estudiado.

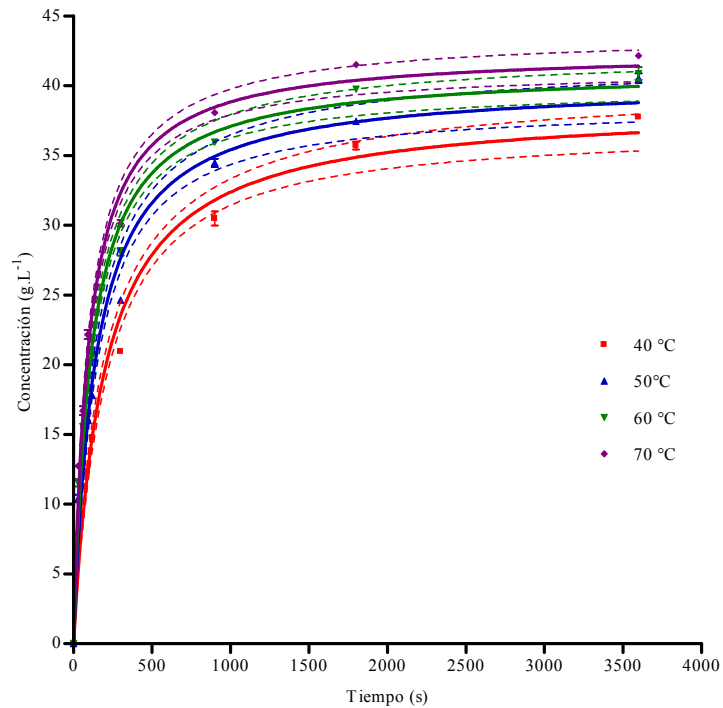


Figura IV.49: Datos experimentales y modelo cinético de Pilosof et al. (1985) (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de los SSEC de hojas de yerba mate, a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Para B , el tiempo medio de extracción para los SSEC, un ANOVA muestra que existen diferencias significativas ($P < 0,05$) para las temperaturas ensayadas entre 30 y 70 °C

Para la constante cinética de extracción $K = (Q.B)^{-1}$ para los SSEC, un ANOVA muestra que existen diferencias significativas con la temperatura, en el rango de temperaturas ensayado ($P < 0,05$).

Para la velocidad inicial $R_0 = (Q/B)$, un ANOVA muestra que existen diferencias estadísticamente significativas con la temperatura para el rango de temperaturas ensayado ($P < 0,05$).

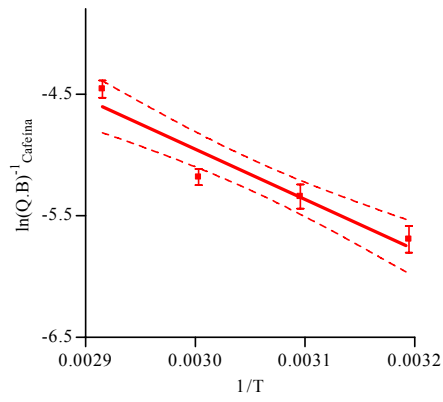
IV.4.10.1 Análisis de la variación de los parámetros de la ecuación de Pilosof *et al.* (1985) con la temperatura

La influencia de la temperatura sobre los parámetros cinéticos del modelo se realizó mediante la ecuación de Arrhenius y se determina la energía de activación para los parámetros de la ecuación de Pilosof *et al.* (1985). En las figuras IV.50, a, b y c se muestran las gráficas de Arrhenius para $(Q.B)^{-1}$, B y R_0 respectivamente para los tres componentes analizados en el rango de temperatura entre 40 y 70 °C.

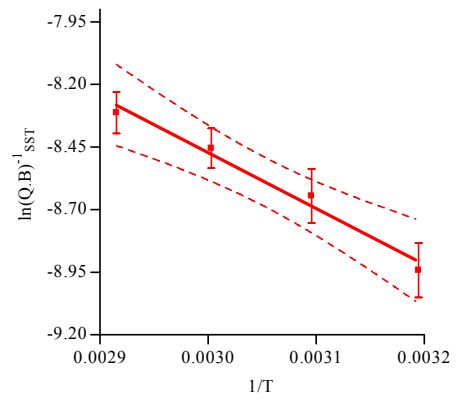
Cafeína

Como se analizó en los párrafos anteriores, un test de ANOVA sobre los parámetros del modelo de Pilosof *et al.* (1985) aplicado a la extracción de la cafeína muestra que el parámetro Q de la ecuación, equivalente a la concentración a tiempo infinito de la solución, no muestra dependencia significativa con la temperatura, sin embargo los parámetros B tiempo medio de extracción, K constante de velocidad y R_0 velocidad inicial de extracción muestran un influencia significativa de la temperatura en sus valores.

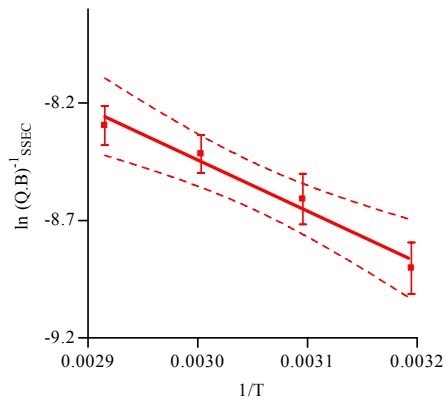
El tiempo medio de extracción, B , para la cafeína disminuye al incrementarse la temperatura dentro del rango de temperatura estudiado, la inversa de este tiempo es una medida de la velocidad de extracción, se incrementará al aumentar la temperatura. El análisis de Arrhenius, planteado fundamentalmente para estudiar la influencia de la temperatura sobre las constantes cinéticas, se aplicará sobre la inversa en lugar de hacerlo sobre B dado que se desea obtener un valor de la energía de activación comparable, el análisis estadístico del $\ln(1/B)$ vs $1/T$ para la cafeína, SST y SSEC se muestra en la tabla A.62. El valor de la pendiente de la recta $\ln(1/B)$ vs $1/T$ para la cafeína es igual a -4336 ± 500.0 °K y el valor de la energía de activación es de 36.05 ± 4.16 kJ.mol⁻¹. Este valor es muy similar al que se obtuvo al analizar la influencia de la temperatura sobre la constante cinética observada de la ecuación de segundo orden de $34,70 \pm 4,60$ kJ mol⁻¹ y de la velocidad inicial de Peleg (1988) de $37,80 \pm 4,00$ kJ.mol⁻¹, Los valores de los tiempos medios de extracción para las diferentes temperaturas se encuentran en el mismo orden de magnitud siendo los valores obtenidos mediante el modelo de Spiro y Jago (1982) un 11,5 % mayores en promedio respecto de los obtenidos por el modelo de Pilosof *et al.* (1985).



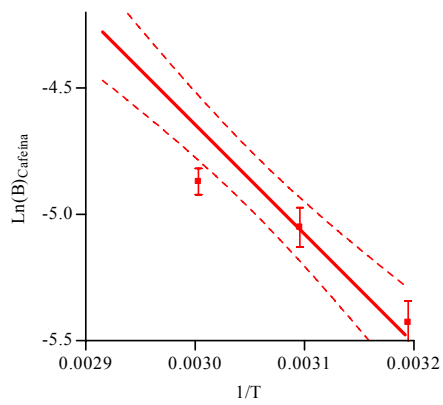
(a)



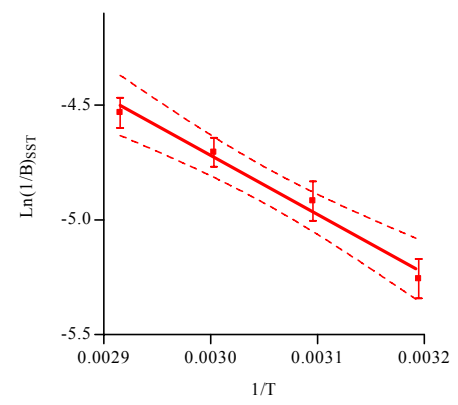
(b)



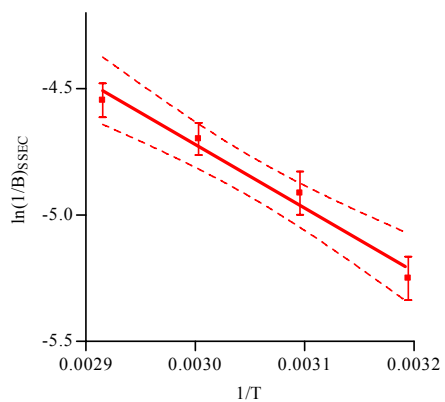
(c)



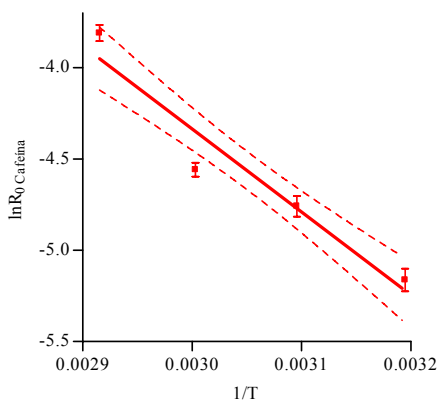
(d)



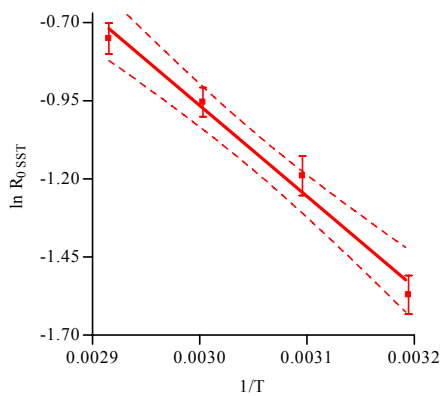
(e)



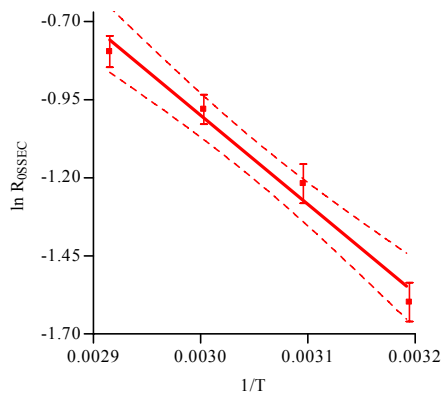
(f)



(g)



(h)



(i)

Figura IV.50: Gráfico de la ecuación IV.1.58 representando el $\ln(Q.B)-1$ vs $1/T$ para el modelo de Pilosof et al. (1985) para: (a) cafeína, (b) SST y (c) SSEC., el $\ln(1/B)$ vs $1/T$ para (d) cafeína, (e) SST, (f) SSEC y el $\ln(R_0)$ vs $1/T$ para (g) cafeína, (h) SST e (i) SSEC, entre las temperaturas de 40 y 70 °C

La constante de velocidad $K = (Q.B)^{-1}$ incrementa su valor al aumentarse la temperatura dentro del rango de temperatura estudiado. el análisis estadístico del $\ln(Q.B)^{-1}$ vs $1/T$ para la cafeína, SST y SSEC se muestra en la tabla A.61 El valor de la pendiente de la recta de $\ln(Q.B)^{-1}$ vs $1/T$ para la cafeína es igual a -4125 ± 556.0 °K y el valor de la energía de activación es de $34.29 \pm 4,62$ kJ.mol⁻¹.

La velocidad inicial $R_0 = (Q/B)$ aumenta su valor al incrementarse la temperatura dentro del rango de temperatura estudiado. el análisis estadístico del $\ln(Q/B)$ vs $1/T$ para la cafeína, SST y SSEC se muestra en la tabla A.63. El valor de la pendiente de la recta de $\ln(Q/B)$ vs $1/T$ para la cafeína es igual a -4548 ± 451.3 °K y el valor de la energía de activación es de $34,06 \pm 3,75$ kJ.mol⁻¹, valor muy cercano al obtenido mediante el modelo cinético de segundo orden de $34,5 \pm 4,8$ kJ.mol⁻¹ y obtenido a partir del modelo cinético de Peleg (1988) de $37,8 \pm 4,0$ kJ.mol⁻¹.

Sólidos solubles totales

Como se analizó en los párrafos anteriores, un test de ANOVA sobre los parámetros del modelo de Pilosof *et al.* (1985) aplicado a la extracción de la cafeína muestran que el parámetro Q de la ecuación, equivalente a la concentración a tiempo infinito de la solución no muestra dependencia significativa con la temperatura, sin embargo los parámetros B tiempo medio de extracción, K constante de velocidad y R_0 velocidad inicial de extracción muestran un influencia significativa de la temperatura en sus valores.

El tiempo medio de extracción, B , para los SST disminuye al incrementarse la temperatura dentro del rango de temperatura estudiado, la inversa de este tiempo es un medida de la velocidad de extracción se incrementará al aumentar la temperatura. El análisis de Arrhenius, planteado fundamentalmente para estudiar la influencia de la temperatura sobre las constante cinéticas, se aplica sobre esta inversa en lugar de hacerlo sobre B dado que se desea obtener un valor de la energía de activación comparable. El valor de la pendiente de la recta de $\ln(1/B)$ vs $1/T$ para la cafeína es igual a -2570 ± 342.7 °K y el valor de la energía de activación es de $21,37 \pm 2,85$ kJ.mol⁻¹. En este caso el valor es diferente al que se obtuvo al analizar la influencia de la temperatura sobre la constante cinética observada de la ecuación de Spiro y Jago (1982) de $14,26 \pm 1,47$ kJ mol⁻¹. También los valores de los tiempos medios de extracción para las diferentes temperaturas son diferentes, siendo los valores obtenidos mediante el

modelo de Spiro y Jago (1982) un 24,0 % mayores en promedio respecto de los obtenidos por el modelo de Pilosof *et al.* (1985).

La constante de velocidad $K=(Q.B)^{-1}$ incrementa su valor al aumentarse la temperatura dentro del rango de temperatura estudiado. El valor de la pendiente de la recta de $\ln(Q.B)^{-1}$ vs $1/T$ para la cafeína es igual a -2238 ± 423.3 °K y el valor de la energía de activación es de $18,61 \pm 3,52$ kJ.mol⁻¹.

La velocidad inicial $R_0 = (Q/B)$ incrementa su valor al aumentarse la temperatura dentro del rango de temperatura estudiado. El valor de la pendiente de la recta de $\ln(Q/B)$ vs $1/T$ para la cafeína es igual a -2903 ± 265.8 °K y el valor de la energía de activación es de $24.13 \pm 2,21$ kJ.mol⁻¹, valor muy cercano al obtenido mediante el modelo cinético de segundo orden de $24,20 \pm 2,60$ kJ.mol⁻¹ y obtenido a partir del modelo cinético de Peleg (1988) $24,40 \pm 4,70$ kJ.mol⁻¹.

Sólidos solubles totales

Como se analizó en los párrafos anteriores, un test de ANOVA sobre los parámetros del modelo aplicado a la extracción de la cafeína muestran que el parámetro Q de la ecuación, equivalente a la concentración a tiempo infinito de la solución no muestra dependencia significativa con la temperatura, sin embargo los parámetros B tiempo medio de extracción, K constante de velocidad y R_0 velocidad inicial de extracción muestran un influencia significativa de la temperatura en sus valores.

El tiempo medio de extracción, B , para los SSEC disminuye al incrementarse la temperatura dentro del rango de temperatura estudiado, la inversa de este tiempo es un medida de la velocidad de extracción se incrementará al aumentarse la temperatura. El análisis de Arrhenius, planteado fundamentalmente para estudiar la influencia de la temperatura sobre las constante cinéticas, se aplicará sobre esta inversa en lugar de hacerlo sobre B dado que se desea obtener un valor de la energía de activación comparable. El valor de la pendiente de la recta de $\ln(1/B)$ vs $1/T$ para la cafeína es igual a -2512 ± 348.5 y el valor de la energía de activación es de $20.88 \pm 2,90$ kJ.mol⁻¹. En este caso el valor es diferente al que se obtuvo al analizar la influencia de la temperatura sobre la constante cinética observada de la ecuación de Spiro y Jago (1982) de 14.00 ± 1.50 kJ mol⁻¹, Los valores de los tiempos medios de extracción para las diferentes temperaturas son diferentes siendo los valores obtenidos mediante el modelo

de Spiro y Jago (1982) un 24,2 % mayores en promedio respecto de los obtenidos por el modelo de Pilosof *et al.* (1985).

La constante de velocidad $K=(Q.B)^{-1}$ aumenta su valor al incrementarse la temperatura dentro del rango de temperatura estudiado. El valor de la pendiente de la recta de $\ln(Q.B)^{-1}$ vs $1/T$ para la cafeína es igual a $-2175 \pm 429.1^\circ\text{K}$ y el valor de la energía de activación es de $18.08 \pm 3,57 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

La velocidad inicial $R_0 = (Q/B)$ incrementa su valor al aumentarse la temperatura dentro del rango de temperatura estudiado. El valor de la pendiente de la recta de $\ln(Q/B)$ vs $1/T$ para la cafeína es igual a $-2849 \pm 272.1^\circ\text{K}$ y el valor de la energía de activación es de $23.69 \pm 2,26 \text{ kJ.mol}^{-1}$, valor muy cercano al obtenido mediante el modelo cinético de segundo orden de $23.96 \pm 4,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y obtenido a partir del modelo cinético de Peleg (1988) $23,7 \pm 2,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

IV.4.11 *Análisis de la variación de los parámetros de la ecuación de Pilosof et al. (1985) con la relación yerba:agua.*

El estudio de la influencia de la relación sólido líquido sobre los parámetros del modelo cinético de Pilosof *et al.* (1985) se realizó para las relaciones yerba agua de: 5, 10, 15, 20, 25 g/0,2L. En los párrafos siguientes se dan los resultados y su análisis para cada uno de los componentes.

Cafeína

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de cafeína de la yerba mate se ajustaron al modelo de Pilosof *et al.* (1985) mediante la ecuación IV.3.18, los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo para la cafeína a relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20, 25 g/0,2L. se presentan en la tabla A.64. Los resultados de la constante Q de la ecuación del modelo, los valores del tiempo medio de extracción B , de la velocidad inicial R_0 , de la concentración máxima de la solución Q y de la constante de velocidad K , juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales en función de las relaciones yerba mate:agua se encuentran resumidos en la tabla IV.65 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Pilosof *et al.* (1985) se presentan en la figura IV.51.

Tabla IV.65: Valores de la constante Q de la ecuación del modelo de Pilosof et al. (1985), la constante B , la constante de velocidad K , la velocidad inicial R_0 y de la bondad del ajuste del modelo para la extracción de la cafeína, para las relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20, 25 g/0,2L a la temperatura de 70 °C.

Relación yerba mate:agua (g/0,2L)	Q (g.L ⁻¹)	B (s)	(B.Q) ⁻¹ x10 ³ (g ⁻¹ .L.s ⁻¹)	R ₀ =Q/Bx10 ³ (g.L ⁻¹ .s ⁻¹)	r ²	Bondad del ajuste		
						RMSE	MBE	Error %
5	0,263±0,006	108,40±9,11	35,03±1,02	2,43±0,41	0,961	0,012	-0,0015	8,7
10	0,542±0,007	129,70±6,66	14,23±2,32	4,18±0,39	0,992	0,017	-0,0025	7,0
15	0,724±0,016	93,20±8,39	14,81±4,66	7,77±1,44	0,983	0,030	-0,0034	7,2
20	1,056±0,018	122,00±7,96	7,76±1,67	8,66±1,08	0,985	0,081	-0,0008	7,7
25	1,384±0,015	62,64±3,01	11,53±1,70	22,09±2,02	0,984	0,039	-0,0027	3,9

El ajuste del modelo a los datos experimentales de extracción acuosa de la cafeína, para las relaciones sólido líquido de 5, 10, 15, 20, 25 g/0,2 L, es bueno como lo muestran los valores de RMSE, MBE y el error porcentual. El valor de negativo de MBE indica que el modelo da valores subestimado respecto de los obtenidos experimentalmente.

Un test estadístico de ANOVA, sobre las concentraciones de la solución al tiempo infinito Q para la cafeína, concluye que existen diferencias significativas con la variación de las relaciones yerba mate:agua ($P<0,05$) para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L.

Para la constante B un ANOVA muestra que existen diferencias significativas ($P<0,05$) para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L. Un test de comparación múltiple de Tukey indica que el único valor que difiere significativamente con los demás es el correspondiente a la relación de 25g/0,2L, los demás dan $P>0,05$. Pero si se excluye el valor de B para la relación 25g/0,2L el ANOVA indica que no existen diferencias significativas entre los valores de B ($P>0,05$).

Para la velocidad inicial de extracción de la cafeína, $R_0 = (Q/B)$, existen diferencias significativas con la relación yerba mate:agua ($P<0,05$) para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L.

Un ANOVA para los valores de la constante cinética $K = (Q.B)^{-1}$ muestra que la misma varía significativamente con la relación yerba mate:agua ($P<0,05$) para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L.

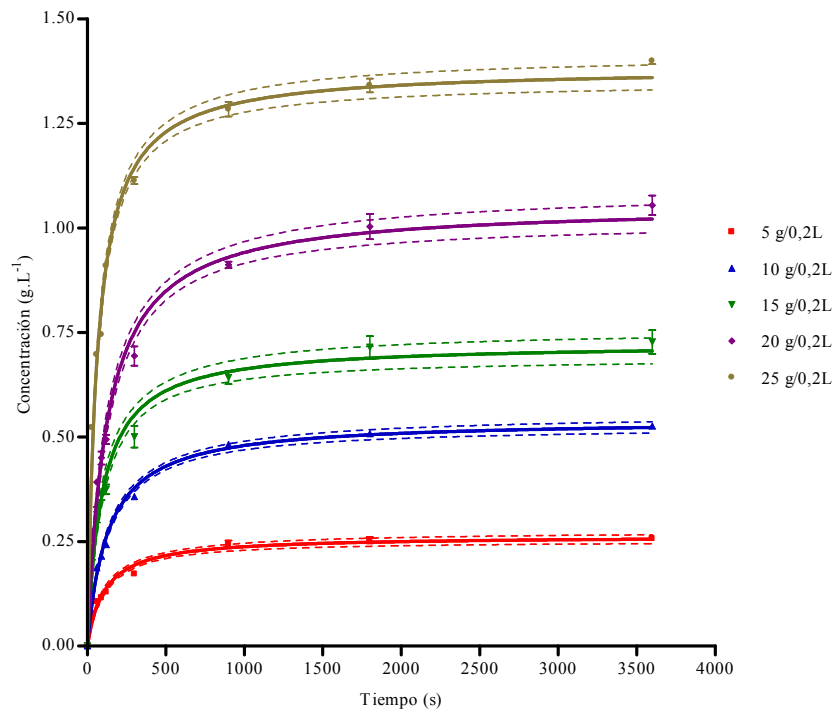


Figura IV.51: Datos experimentales y modelo de Pilosof *et al.* (1985) (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de la cafeína para relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20, 25 g/0,2 L a la temperatura de 70 °C.

Sólidos solubles totales

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de SST de la yerba mate se ajustaron al modelo de Pilosof *et al.* (1985) mediante la ecuación IV.3.18, los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético de segundo orden para los SST a relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20, 25 g/0,2 L se muestra en la tabla A.65. Los resultados de la constante Q de la ecuación del modelo, los valores del tiempo medio de extracción B , de la velocidad inicial R_0 , de la concentración máxima de la solución Q y de la constante de velocidad K , juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales en función de las relaciones yerba mate:agua se encuentran resumidos en la tabla IV.66 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Pilosof *et al.* (1985) se presentan en la figura IV.52.

El ajuste del modelo a los datos experimentales de extracción acuosa de los SST, para las relaciones sólido líquido de 5, 10, 15, 20, 25 g/0,2 L, es bueno como lo muestran los

valores de r^2 , RMSE, MBE y el error porcentual. El valor de negativo de MBE indica que el modelo da valores subestimado respecto de los obtenidos experimentalmente.

Tabla IV.66: Valores de la constante Q de la ecuación del modelo de Pilosof et al. (1985), la constante B , la constante de velocidad K , la velocidad inicial R_0 y de la bondad del ajuste del modelo para la extracción de los SST, para las relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20, 25 g/0,2 L a la temperatura de 70 °C.

Relación yerbamate:agua (g/0,2L)	Q (g.L ⁻¹)	B (s)	(B.Q) ⁻¹ x10 ³ (g ⁻¹ .L.s ⁻¹)	R ₀ = Q/B x10 ³ (g.L ⁻¹ .s ⁻¹)	r ²	Bondad del ajuste		
						RMSE	MBE	Error %
5	9,28±0,19	109,50±8,46	0,984±0,169	84,7±12,0	0,973	0,365	-0,0509	7,7
10	18,34±0,29	113,80±6,92	0,479±0,088	161,2±17,2	0,990	0,614	-0,0870	6,8
15	27,47±0,54	110,40±8,32	0,330±0,078	248,8±34,2	0,984	1,150	-0,1551	8,1
20	36,33±0,57	107,50±6,51	0,256±0,047	338,0±36,1	0,983	1,239	-0,1669	6,6
25	43,88±0,65	93,37±5,48	0,244±0,043	469,9±43,2	0,978	1,485	-0,1583	5,8

Un test estadístico de ANOVA, sobre las concentraciones de la solución al tiempo infinito Q para los SST, concluye que existen diferencias significativas con la variación de las relaciones yerba mate:agua ($P = 0,05$) de 5 a 25 g/0,2L.

Para la constante B , para los SST, un ANOVA muestra que no existen diferencias significativas ($P > 0,05$), para las diferentes relaciones yerba:agua entre 5 a 25 g/0,2L.

Para la velocidad inicial de extracción de los SST, $R_0 = (Q/B)$, existen diferencias significativas con la relación yerba mate:agua ($P < 0,05$) para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L.

Un ANOVA para la los valores de la constante cinética $K = (Q.B)^{-1}$, para los SST muestra que la misma varía significativamente con la relación yerba mate:agua ($P < 0,05$) para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L.

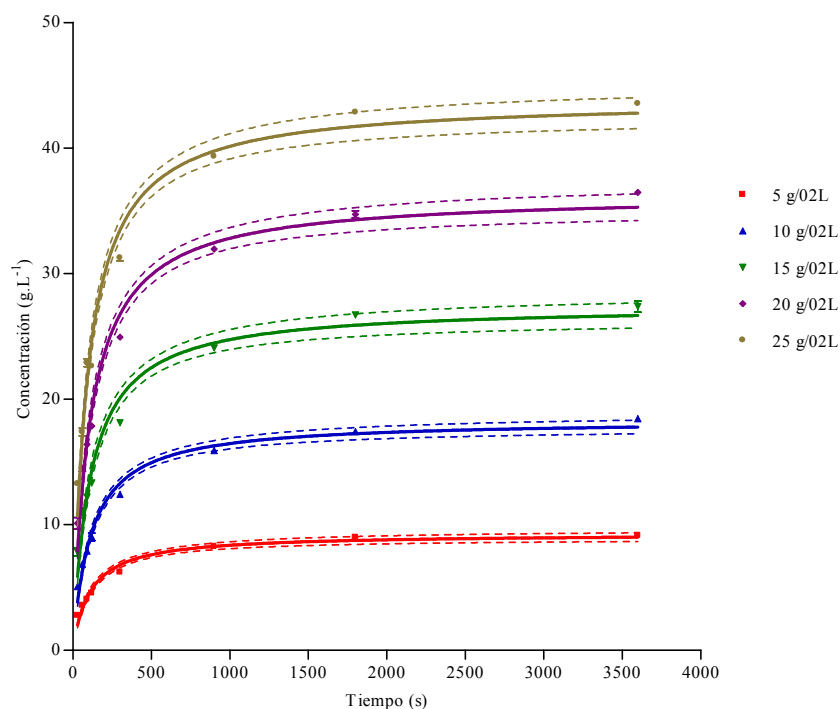


Figura IV.52: Datos experimentales y modelo de Pilosof *et al.* (1985) (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de los SST para relaciones yerba mate:agua 5, 10, 15, 20, 25 g/0,2 L a la temperatura de 70 °C.

Sólidos solubles excluida la cafeína

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de SSEC de la yerba mate se ajustaron al modelo de Pilosof *et al.* (1985) mediante la ecuación IV.3.18, los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético de segundo orden para los SSEC a relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20, 25 g/0,2 L. se presentan en la tabla A.66. Los resultados de la constante Q de la ecuación del modelo, los valores del tiempo medio de extracción B , de la velocidad inicial R_0 , de la concentración máxima de la solución Q y de la constante de velocidad K , juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales en función de las relaciones yerba mate:agua se encuentran resumidos en la tabla IV.67 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Pilosof *et al.* (1985) se presentan en la figura IV.53.

El ajuste del modelo a los datos experimentales de extracción acuosa de los SST, para las relaciones sólido líquido de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L, es bueno como lo muestran los valores de RMSE, MBE y el error porcentual. El valor de negativo de MBE indica que el modelo da valores subestimados respecto de los obtenidos experimentalmente.

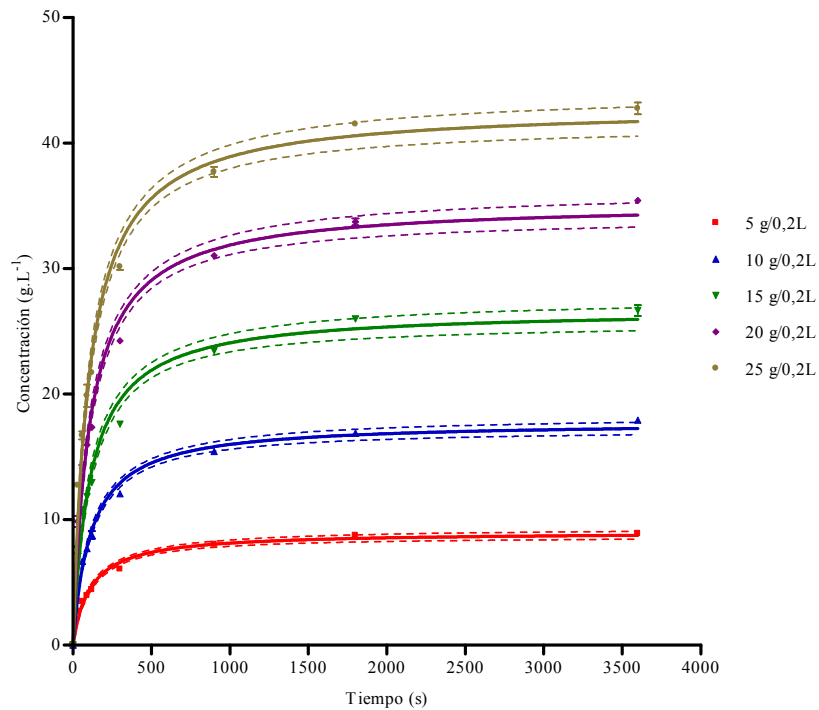


Figura IV.53: Datos experimentales y modelo de Pilosof et al. (1985) (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de los SSEC para relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20, 25 g/0,2 L a la temperatura de 70 °C.

Tabla IV.67: Valores de la constante Q de la ecuación del modelo de Pilosof et al. (1985), la constante B , la constante de velocidad K , la velocidad inicial R_0 y de la bondad del ajuste del modelo para la extracción de los SSEC, para las relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20, 25 g/0,2 L a la temperatura de 70 °C.

Relación yerba mate:agua (g/0,2L)	Q (g.L ⁻¹)	B (s)	$(B.Q)^{-1} \times 10^3$ (g ⁻¹ .L.s ⁻¹)	$R_0 = Q/B \times 10^3$ (g.L ⁻¹ .s ⁻¹)	r^2	Bondad del ajuste		
						RMSE	MBE	Error %
5	9,02±0,17	109,60±7,94	10,12±0,23	82,28±10,73	0,973	0,354	-0,0497	7,7
10	17,80±0,27	113,40±6,51	4,95±0,43	156,97±15,62	0,990	0,599	-0,0847	6,8
15	26,75±0,49	110,90±7,84	3,37±0,07	241,21±30,51	0,984	1,119	-0,1492	8,1
20	35,28±0,51	107,10±6,09	2,65±0,04	329,41±30,38	0,983	1,205	-0,159	6,6
25	42,89±0,62	102,70±5,82	2,27±0,04	417,62±41,29	0,984	1,828	-1,2533	8,0

Un ANOVA, sobre las concentraciones de la solución al tiempo infinito Q para los SSEC, concluye que existen diferencias significativas con la variación de las relaciones yerba mate:agua ($P < 0,05$) para las relaciones yerba mate:agua de 5 a 25 g/0,2L.

Para la constante B , para los SSEC, un ANOVA muestra que no existen diferencias significativas ($P > 0.05$), para las diferentes relaciones yerba:agua, para las relaciones entre 5 a 25 g/0,2L.

Para la velocidad inicial de extracción de los SSEC, $R_0 = (Q/B)$, existen diferencias significativas con la relación yerba mate:agua ($P < 0,05$) para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L.

Un ANOVA para la los valores de la constante cinética $K = (Q.B)^{-1}$, para los SST, muestra que la misma varía significativamente con la relación yerba mate:agua ($P < 0,05$) para las relaciones yerba agua de 5 a 25 g/0,2L.

IV.4.12 *Comparación de la variación con la relación yerba mate:agua de la constante Q , de la velocidad R_0 para el tiempo $t \rightarrow 0$ y de la constante cinética K , de la ecuación del modelo de Pilsosof.*

La figura IV.54 representa la variación de la constante Q de la ecuación con la relación yerba mate:agua a 70 °C, para la cafeína, los SST y los SSEC.

La ecuación IV.4.26 representa a la variación del valor de Q para la cafeína con la relación yerba mate:agua para el rango de 5 a 15g/0,2L a 70 °C, el término entre paréntesis representa el error estándar:

$$Q_{Cafeína} = 0,0011(\pm 0,0004) x (\text{yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,989 \quad IV.4.26$$

y para los SSEC la ecuación IV.4.27:

$$Q_{SST} = 0,341(\pm 0,007) x (\text{yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,998 \quad IV.4.27$$

y la ecuación IV.4.28 la correspondiente a los SSEC:

$$Q_{SSEC} = 0,341(\pm 0,006) x (\text{yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,995 \quad IV.4.28$$

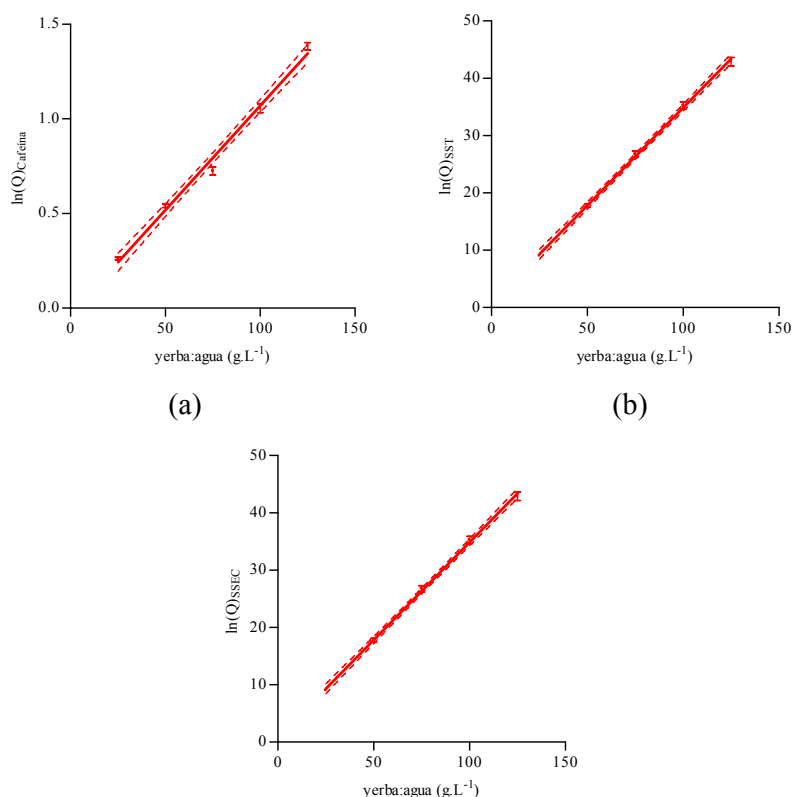


Figura IV.54: Variación de la constante Q de la ecuación de Pilosof et al. (1985) con la relación yerba mate:agua (a) Cafeína; (b) SST y (c) SSEC, a 70 °C.

La figura IV.55 representa la variación de la constante cinética K obtenida a partir de la ecuación con la relación yerba mate:agua a 70 °C, para la cafeína, los SST y los SSEC.

La ecuación IV.4.29 representa a la variación del valor de $K = (Q.B)^{-1}$, la constante cinética de la ecuación para la cafeína con la relación yerba mate:agua para el rango de 5 a 15g/0,2L a 70 °C:

$$K_{Cafeína} = 0,658 (\pm 0,291)x(yerba : agua)(g / L)^{-0,912 (\pm 0,123)} \quad r^2 = 0,820 \quad IV.4.29$$

para los SST, la variación se representa mediante la ecuación IV.4.30:

$$K_{SST} = 0,00225 (\pm 0,0073)x(yerba : agua)(g / L)^{-0,967 (\pm 0,091)} \quad r^2 = 0,910 \quad IV.4.30$$

Para los SSEC la ecuación IV.4.31 representa la función de K con la relación yerba mate:agua:

$$K_{SST} = 0,00499 (\pm 0,00181)x(yerba : agua)^{-0,983 (\pm 0,182)} \quad r^2 = 0,926 \quad IV.4.31$$

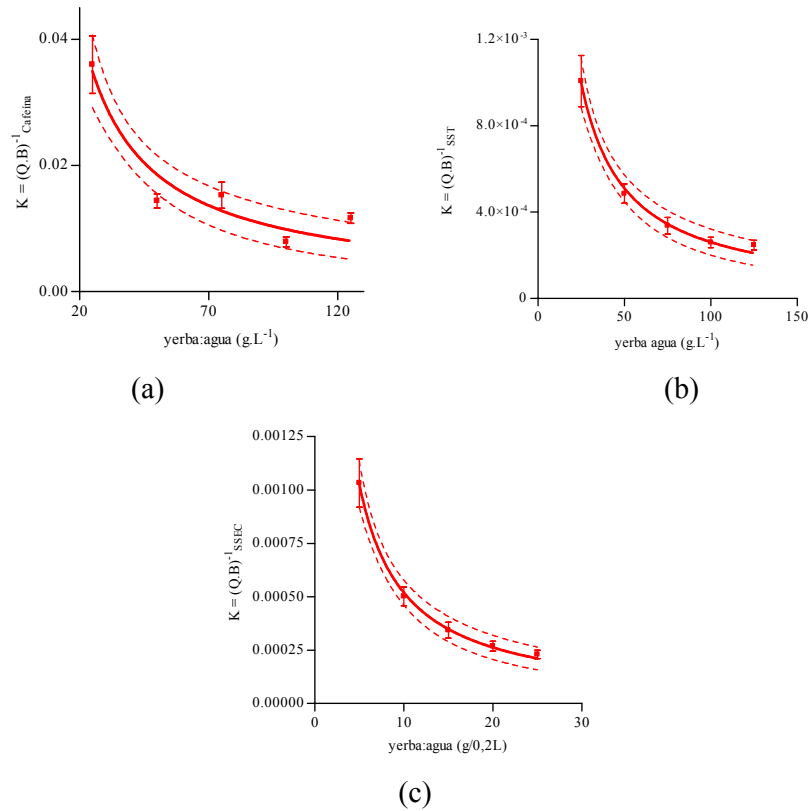


Figura IV.55: Variación de la constante de velocidad $K = (Q.B)^{-1}$ obtenida a partir de la ecuación de Pilosof et al. (1985) con la relación yerba mate:agua (a) Caffeína; (b) SST y (c) SSEC, a 70 °C.

La figura IV.56 representa la variación de la velocidad inicial R_0 obtenida a partir de la ecuación con la relación yerba mate:agua a 70 °C, para la cafeína, los SST y los SSEC.

La ecuación IV.4.32 representa a la variación del valor de $R_0 = Q/B$, la velocidad cuando $t \rightarrow 0$, obtenida a partir de la ecuación, para la cafeína con la relación yerba mate:agua para el rango de 5 a 25g/0,2L a 70 °C:

$$R_{0\text{Cafeína}} = 3,521. (\pm 0.573) 10^{-7} x(\text{yerba : agua})(g / L)^{2.274(\pm 0.342)} \quad r^2 = 0,883 \quad IV.4.32$$

para los SST la función entre la velocidad inicial R_0 y la relación yerba mate: agua viene dada por la ecuación IV.4.33:

$$R_{0\text{SST}} = 3,815 (\pm 0.021) 10^{-3} x(\text{yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,959 \quad IV.4.33$$

para los SSEC la variación de la velocidad inicial, R_0 , con la relación yerba mate: agua viene dada por la ecuación IV.4.34:

$$R_{0,SS\text{EC}} = 3,394 (\pm 0.016) \cdot 10^{-3} x(\text{yerba : agua})(\text{g} / \text{L}) \quad r^2 = 0,970$$

IV.4.34

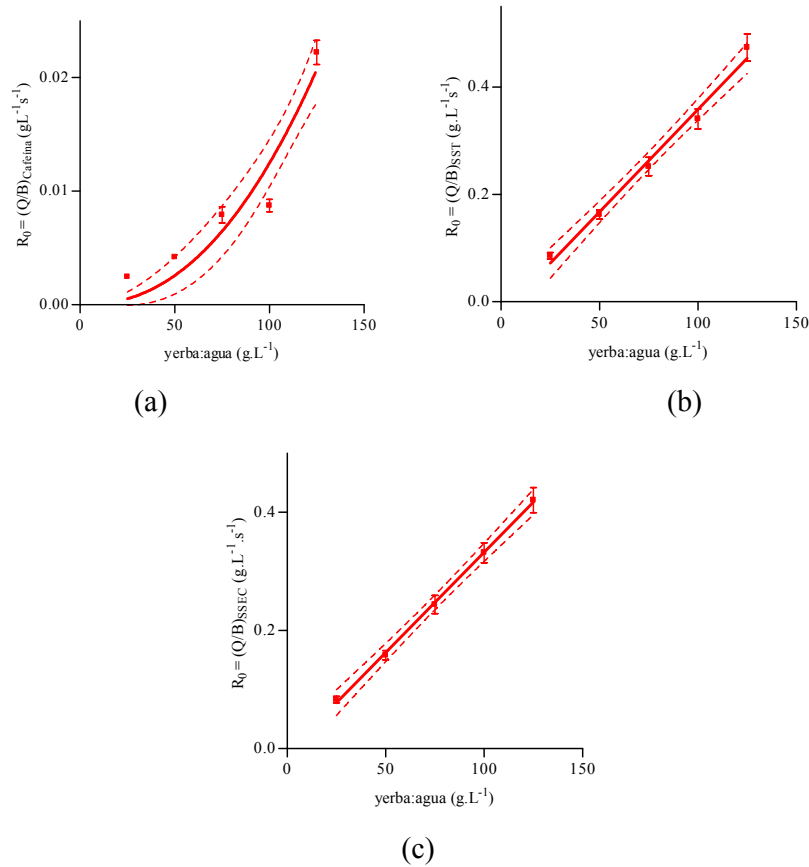


Figura IV.56: Variación de la velocidad de extracción cuando $t \rightarrow 0$, R_0 , obtenida a partir de la ecuación de Pilosof et al. (1985) con la relación yerba mate:agua (a) Caffeína; (b) SST y (c) SSEC, a 70 °C.

IV.4.13 Análisis de la cinética de extracción de los compuestos solubles de la yerba mate mediante el modelo cinético estructural de Patricelli et al. (1979).

Los modelos cinéticos para la extracción sólido-líquido, estudiados hasta aquí, suponen un sólido homogéneo, es decir una distribución homogénea de los sólidos solubles en el interior y un coeficiente de difusión también homogéneo. Estos modelos son demasiado simplistas para ser aplicados a materiales como los alimentos de estructuras celulares complejas, como es el caso aquí presentado de las hojas deshidratadas de la yerba mate. Cuando se considera la microestructura de un sólido como un sistema mixto de células rotas y sanas se puede modelar el fenómeno como la suma de la difusión a través de dos estructura paralelas, una de las cuales representa una rápida extracción a partir del contenido de las células rotas y la otra una lenta transferencia de masa a partir de las células sanas (Aguilera y Stanley, 1999).

Los ajustes de estos modelos suelen ser mejores que los modelos simples de difusión, y los valores de los coeficientes de difusión para los dos tipos de estructuras difieren en un factor de 10.

El modelo de Patricelli *et al.* propuesto en 1979, fue ampliado por Bai *et al.* (2002) a tres fuentes diferentes de solutos, que corresponden al interior de las células intactas, las células rotas y a las células superficiales. Patricelli *et al.* (1979) propone la ecuación 4.1.2:

$$c = c_{\infty}^w \cdot (1 - e^{-k_w \cdot t}) + c_{\infty}^d \cdot (1 - e^{-k_d \cdot t}) \quad IV.3.22$$

En la que c_{∞}^w es la concentración cuando $t \rightarrow \infty$ para el mecanismo más rápido (que denominan de lavado) y c_{∞}^d es la concentración cuando $t \rightarrow \infty$ para el proceso más lento (que lo denominan difusivo), k_w y k_d son las constantes cinéticas para el lavado y la difusión respectivamente. Se cumple además que:

$$c_{\infty} = c_{\infty}^w + c_{\infty}^d \quad IV.3.37$$

donde c_{∞} es la concentración total del componente en el equilibrio.

Bai y Nikolov (2001) proponen un modelo similar, mediante la ecuación 4.1.54:

$$c = c_1 [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] + c_2 [1 - \exp(-k_2 \cdot t)] + c_3 [1 - \exp(-k_3 \cdot t)] \quad IV.1.54$$

donde c_i representan la concentración de la solución para cada uno de los orígenes de los solutos cuando $t \rightarrow \infty$. Cumpliéndose también que la sumatoria de las tres concentraciones es igual al $c_{\infty \text{total}}$. La ecuación IV.1.54 se transforma en la 4.1.56, cuando el tamaño de las moléculas impiden que las mismas difundan al exterior de las células, como puede ser el caso de algunas proteínas:

$$c = c_1 [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] + c_2 [1 - \exp(-k_2 \cdot t)] \quad IV.1.56$$

se utilizará aquí la nomenclatura dada por la ecuación IV.3.22.

El análisis de los datos al modelo estructural de Patricelli *et al.* (1979), mediante la ecuación 4.3.26 se realiza mediante el software estadístico GraphPad Prism 4.0. La bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales se estudia mediante los

parámetros RMSE, MBE y Error porcentual dado por las ecuaciones IV.3.28, IV.3.29 y IV.3.30.

Cafeína

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de cafeína de la yerba mate se ajustaron al modelo de Patricelli *et al.* (1979) mediante la ecuación IV.3.22, los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético para la cafeína se realizó a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C, se presentan en la tabla A.67. Los resultados los valores de las constantes k_w , k_d , c_∞^w , c_∞^d , c_∞ de la ecuación del modelo, equivalentes a las constantes cinéticas de lavado y difusión y los valores de la concentración cuando $t \rightarrow \infty$ debido al fenómeno de lavado y de difusión respectivamente, juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales en función de las temperaturas de ensayo se muestran en la tabla IV.68, los valores de los tiempos medios de extracción para el lavado, $T_{1/2}^w$, y la difusión, $T_{1/2}^d$, y de los coeficientes de difusión correspondiente al proceso de lavado D_{leaf}^w y al de difusión D_{leaf}^d , se encuentran resumidos en la tabla IV.68 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Patricelli *et al.* (1979) se presentan en la figura IV.57.

Tabla IV.68: Valores de las constantes c_∞^w , c_∞^d , c_∞ , k_w , k_d de la ecuación del modelo de Patricelli *et al.* (1979) y de la bondad del ajuste del modelo para la extracción de la Cafeína, para las temperaturas 40, 50, 60 y 70 °C.

Temperatura (°C)	c_∞^w (g.L ⁻¹)	c_∞^d (g.L ⁻¹)	c_∞ (g.L ⁻¹)	$k_w \times 10^3$ (s ⁻¹)	$k_d \times 10^3$ (s ⁻¹)	r^2	Bondad del ajuste		
							RMSE	MBE	Error %
40	0,304±0,016	0,954±0,016	1,258±0,032	30,02±3,77	1,462±0,067	0,999	0,012	-0,0005	2,3
50	0,362±0,020	0,937±0,019	1,299±0,039	41,05±6,09	1,929±0,115	0,998	0,021	-0,0001	1,8
60	0,651±0,059	0,692±0,054	1,343±0,113	15,20±1,89	1,513±0,226	0,997	0,026	-0,0028	4,0
70	0,585±0,530	0,769±0,051	1,354±0,104	44,71±8,15	3,756±0,495	0,995	0,034	-0,0002	2,5

Un ANOVA sobre los valores de c_∞^w , concluye que existen diferencias significativas con la temperatura (P<0.05) para el rango de temperatura entre 40 y 70 °C. Para c_∞^d un test de ANOVA muestra que existen diferencias significativas (P<0.05) para el rango de temperatura entre 40 y 70 °C. Se puede notar aquí que mientras que los valores de c_∞^w

aumentan cuando la temperatura se incrementa, en el caso de c_{∞}^d los valores disminuyen con el incremento de la temperatura. El resultado sobre el valor de c_{∞} , la concentración total de la solución es que el mismo no varía significativamente, con la temperatura ($P>0,05$).

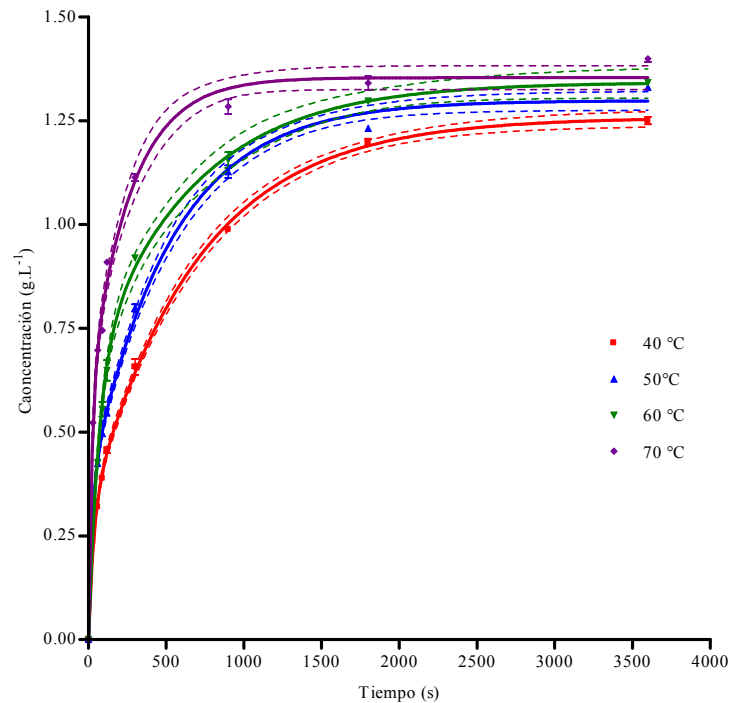


Figura IV.57: Datos experimentales y modelo cinético de Patricelli *et al.* (1979) (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de la cafeína de hojas de yerba mate, a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Se puede notar aquí que a $t \rightarrow \infty$ para la concentración total de cafeína el comportamiento es el mismo que en el caso de los anteriores modelos estudiados de Peleg (1988), cinética de segundo orden y de Pilosof *et al.* (1985). La concentración final de equilibrio no está influenciada por la temperatura en el rango de temperatura estudiado.

La proporción de la concentración final que se debe al mecanismo de transferencia de masa de lavado para la cafeína se encuentra en el rango del 24 al 48% de la concentración total, incrementándose cuando se aumenta la temperatura ($P<0,05$). Evidentemente el incremento de temperatura favorece la rápida disolución de la cafeína, y probablemente la separación de sus complejos con los polifenoles y su pequeño

tamaño molecular permiten una rápida transferencia a través de las membranas. Las diferencias entre las concentraciones finales y las velocidades de extracción por los diferentes mecanismos se pueden ver en la figura IV.58.

Un ANOVA sobre los valores de la constante cinética de lavado k_w muestra que no existen diferencias significativas ($P>0,05$), entre los valores de la constante cinética de lavado del modelo con la temperatura dentro del rango de temperaturas entre 40 a 70 °C. Un test de ANOVA sobre el valor de la constante cinética del proceso difusivo k_d muestra que no existen diferencias significativas ($P>0,05$), entre los valores de la constante cinética de difusión de la ecuación y la temperatura dentro del rango de temperaturas de 40 a 70 °C.

Los datos de la bondad del ajuste para la ecuación del modelo de Patricelli *et al.* (1979) indican que la ecuación ajusta muy bien a los datos experimentales como lo indican los valores de r^2 , RMSE, MBE y del Error porcentual.

A partir de los parámetros cinéticos obtenidos para la ecuación, aplicada sobre los datos experimentales de la cafeína, se ha calculado el tiempo medio de extracción, para el proceso de lavado y el proceso difusivo, de acuerdo con la ecuación IV.3.2 y coeficiente de difusión efectivo en el interior de la hoja, mediante la ecuación IV.3.4. Los resultados se muestran en la tabla IV.69.

Tabla IV.69: Valores de los tiempos medios de extracción para el lavado ($T_{1/2}^w$) y la difusión ($T_{1/2}^d$), y de los coeficientes de difusión correspondiente al proceso de lavado D_{leaf}^w y al de difusión calculados, para la cafeína, a partir de los datos cinéticos de la ecuación de Patricelli *et al.* (1979) para el rango de temperaturas de 40 a 70 °C.

Temperatura (°C)	$T_{1/2}^w$ (s)	$T_{1/2}^d$ (s)	$D_{leaf}^w \times 10^{11}$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	$D_{leaf}^d \times 10^{11}$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	$D_{aq} \times 10^{11}$ ($m^2 \cdot s^{-1}$)	D_{leaf}^w / D_{leaf}^d	HF _w	HF _d
40	23,1	474,1	22,26±0,28	1,08±0,05	98,90	20,6	4,4	91,5
50	16,9	359,3	30,43±0,45	1,43±0,08	120,17	21,3	3,9	84,0
60	45,6	458,1	11,28±0,14	1,12±0,17	145,88	10,1	12,9	130,2
70	15,5	184,5	33,13±0,60	2,78±0,36	176,01	11,9	5,3	63,3

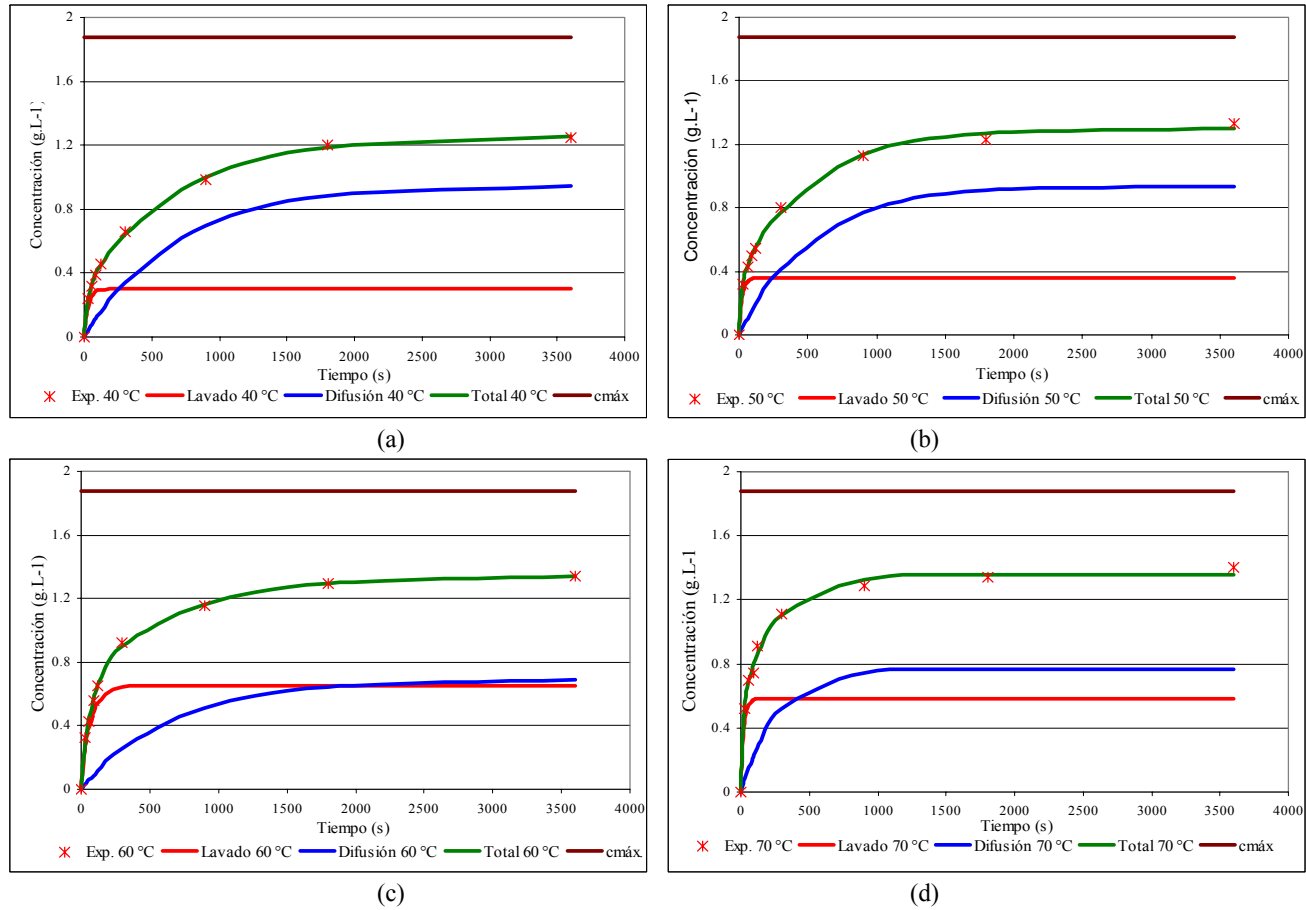


Figura IV.58: Gráficas de concentración vs tiempo para el modelo de Patricelli et al. (1979) para los resultados cinéticos de lavado y de difusión, para la cafeína: (a) 40 °C; (b) 50 °C; (c) 60 °C y (d) 70 °C

Se puede notar que los coeficientes de difusión efectivos para la cafeína, para el proceso de lavado son entre 10,1 y 21,6 veces mayores que los coeficientes de difusión efectivos para el proceso difusivo. Esto explica el rápido incremento de la concentración del componente en los instantes iniciales del proceso. El valor del coeficiente de difusión efectivo para el proceso de lavado es entre 3,9 y 12,9 veces menor que el coeficiente de difusión de la cafeína en agua pura, esto significa que también para el proceso de lavado existen obstáculos para la transferencia de la cafeína a la solución.

Los valores de factor de obstáculo, HF_d , para la difusión de la cafeína, relación entre el coeficiente de difusión efectivo de la cafeína en la hoja y el coeficiente de difusión de la cafeína en agua pura a la misma temperatura, se encuentran entre valores de 63,3 y 130,2. Estos HF_d son mayores que los obtenidos mediante el modelo de Spiro y Jago (1982) (Tabla IV.40), cuya ecuación es coincidente con el término de la ecuación que contempla la transferencia difusiva en el modelo de Patricelli *et al.* (1979), con la diferencia que en este último caso no contiene la constante “ a ” de intersección en el eje “ y ”. Estos mayores valores aparecen como lógicos a la luz que en el modelo de Patricelli *et al.* (1979) una porción de la cafeína que es transferida a la solución lo hace por un mecanismo diferente y más veloz, el de lavado, por lo que la cafeína transportada mediante el mecanismo de difusión debe transferirse más lentamente o con más impedimento que en el caso en que el modelo contempla un solo mecanismo como es el de Spiro y Jago (1982).

Los valores de los coeficientes efectivos de difusión para el mecanismo difusivo varían significativamente con la temperatura ($P < 0.05$). Evidentemente, salvo el valor de 60 °C, los valores del coeficiente efectivo de difusión en la hoja para el mecanismo de difusión propiamente dicho se incrementan al aumentarse la temperatura. Lo que se coincide con los resultados obtenidos mediante el análisis del modelo de Spiro y Jago (1982).

Los tiempos medios de extracción para cada mecanismo dan una idea de la diferencia de tiempo en el que se transfiere un 50 % de la concentración de equilibrio de la cafeína a la solución, mientras que los tiempos medios de extracción del mecanismo de lavado se encuentran entre 15,5 y 45,6 segundos, los correspondientes al mecanismo de difusión se encuentran entre los 184,5 y 474,1 segundos. Analizando el fenómeno desde el punto de vista de Spiro y Jago (1982), la constante “ a ”, intersección en el eje “ y ” de la recta de regresión del modelo de la ecuación IV.1.3, era considerada como que en el momento de iniciarse la extracción ya existía una concentración de soluto que dependía del valor de

la misma. Los cortos tiempos en segundos para alcanzar el tiempo medio de extracción para el mecanismo de lavado se condicen con esta condición del modelo de Spiro y Jago (1982). Los tiempos medios de extracción para el proceso de lavado varían significativamente con la temperatura, como lo indica un ANOVA de sus valores ($P < 0.05$), pero no muestran una tendencia definida con la misma como se puede ver en la tabla IV.69. Los valores de los tiempos medios de extracción del proceso de difusión, varían significativamente con la temperatura ($P < 0.05$), mostrando, salvo el valor correspondiente a 60 °C, una tendencia a disminuir cuando la temperatura se incrementa.

Sólidos solubles totales

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de los SST de la yerba mate se ajustaron al modelo de Patricelli *et al.* (1979) mediante la ecuación IV.3.22, los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético para los SST se realizó a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C, se presentan en la tabla A.68. Los resultados de los valores de las constantes k_w , k_d , c_∞^w , c_∞^d , c_∞ de la ecuación del modelo, equivalentes a las constantes cinéticas de lavado y difusión y los valores de la concentración cuando $t \rightarrow \infty$ debido al fenómeno de lavado y de difusión respectivamente, juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales en función de las temperaturas de ensayo se presentan en la tabla IV.70, los valores de los tiempos medios de extracción para el lavado, $T_{1/2}^w$, y la difusión, $T_{1/2}^d$, y de los coeficientes de difusión correspondiente al proceso de lavado D_{leaf}^w y al de difusión D_{leaf}^d , se encuentran resumidos en la tabla IV.70 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Patricelli *et al.* (1979) se presentan en la figura IV.59.

Tabla IV.70: Valores de las constantes k_w , k_d , c_∞^w , c_∞^d , c_∞ de la ecuación del modelo de Patricelli *et al.* (1979) y de la bondad del ajuste del modelo para la extracción de los SST, para las temperaturas 40, 50, 60 y 70 °C.

Temperatura (°C)	c_∞^w (g.L ⁻¹)	c_∞^d (g.L ⁻¹)	c_∞ (g.L ⁻¹)	$k_w \times 10^3$ (s ⁻¹)	$k_d \times 10^3$ (s ⁻¹)	r^2	Bondad del ajuste		
							RMSE	MBE	Error %
40	10,420±0,468	28,470±0,452	38,890±0,921	33,13±3,67	1,542±0,070	0,998	0,416	-0,0025	1,8
50	13,010±0,638	27,930±0,615	40,940±1,253	38,99±5,01	1,834±0,116	0,998	0,618	-0,0086	1,6
60	15,480±0,843	26,250±0,788	41,730±1,631	32,40±3,63	2,158±0,156	0,998	0,609	-0,0146	2,1
70	18,000±1,101	25,280±1,029	43,280±2,130	31,77±3,84	2,269±0,214	0,997	0,814	-0,0049	2,8

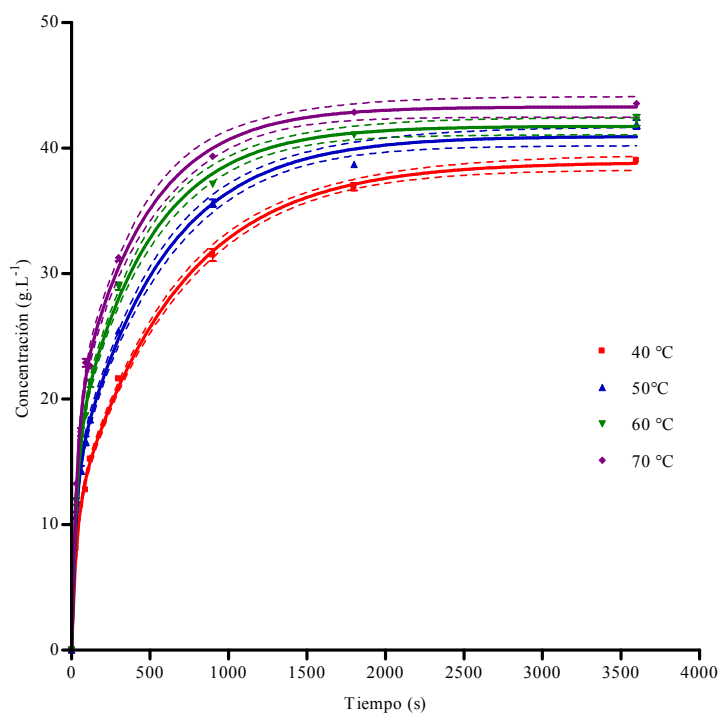


Figura IV.59: Datos experimentales y modelo cinético de Patricelli et al. (1979) para la extracción de los SST de hojas de yerba mate, a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Los datos de la bondad del ajuste para la ecuación del modelo indican que ajusta muy bien a los datos experimentales como lo indican los valores de r^2 , RMSE, MBE y del Error porcentual. A partir de los valores negativos de MBE se puede inferir que el modelo ajusta a los datos experimentales con resultados menores respecto de estos

Un ANOVA sobre los valores de c_{∞}^w para los SST, concluye que existen diferencias significativas con la temperatura ($P < 0,05$) para el rango de 40 a 70 °C. Para c_{∞}^d un test de ANOVA muestra que no existen diferencias significativas ($P > 0,05$) para el rango de temperatura de 40 a 70 °C. Los valores de c_{∞}^w se incrementan cuando la temperatura aumenta. El resultado sobre el valor de c_{∞} , la concentración total de la solución, es que su valor no varía significativamente ($P > 0,05$).

Se puede notar aquí que a $t \rightarrow \infty$ para la concentración total de SST, si se excluye el valor de 70 °C, el comportamiento es el mismo que en el caso de los anteriores modelos estudiados de Peleg (1988), cinética de segundo orden y de Pilosof et al. (1985). La concentración final de equilibrio no está influenciada por la temperatura en el rango de temperatura estudiado.

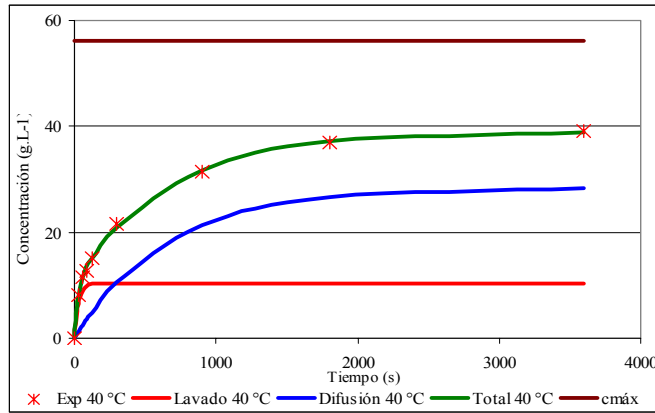
La proporción de la concentración final que se debe al mecanismo de transferencia de masa de lavado para los SST se encuentra en el rango del 27 al 42% de la concentración total, incrementándose cuando se aumenta la temperatura ($P < 0,05$). Este incremento de la proporción de los SST que se transfieren a la solución por el mecanismo de lavado puede deberse a que los mismos están disponibles para pasar a la solución, pero como es común con los componentes polifenólicos, mayoritarios dentro de este grupo de componentes, forman complejos entre sí, con la cafeína y aún con algunos cationes metálicos. Como por ejemplo el ácido clorogénico forma complejos clorogenato-cafeína-potasio, que han sido aislados (Jaganyi D. y Madlala S. P., 2000). Las diferencias entre las concentraciones finales y las velocidades de extracción por los diferentes mecanismos se pueden ver en la figura IV.60.

Un ANOVA sobre los valores de la constante cinética de lavado k_w muestra que no existen diferencias significativas con la temperatura dentro del rango de temperaturas entre 40 y 70 °C ($P > 0,05$). Un test de ANOVA sobre el valor de la constante cinética del proceso difusivo k_d muestra que existen diferencias significativas entre los valores de la constante cinética de difusión de la ecuación con la temperatura dentro del rango de temperaturas de 40 a 70 °C, ($P < 0,05$).

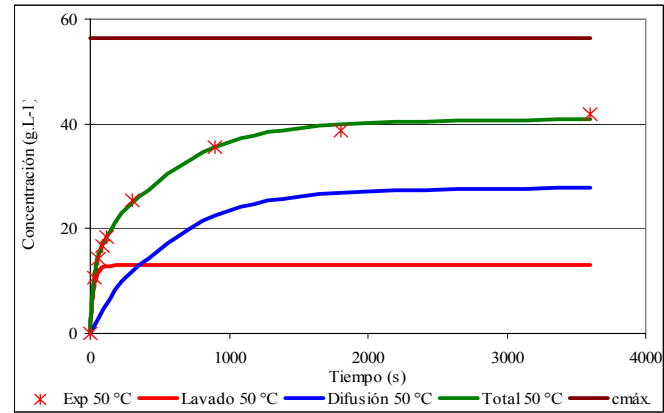
A partir de los parámetros cinéticos obtenidos para la ecuación se ha calculado el tiempo medio de extracción, para el proceso de lavado y el proceso difusivo, para los SST, de acuerdo con la ecuación IV.3.2 y coeficiente de difusión efectivo en el interior de la hoja, mediante la ecuación IV.3.4. Los resultados se muestran en la tabla IV.71.

Tabla IV.71: Valores de los tiempos medios de extracción para el lavado ($T_{1/2}^w$) y la difusión ($T_{1/2}^d$), y de los coeficientes de difusión correspondiente al proceso de lavado D_{leaf}^w y al de difusión calculados, para los SST, a partir de los datos cinéticos de la ecuación de Patricelli et al. (1979) para el rango de temperaturas de 40 a 70 °C.

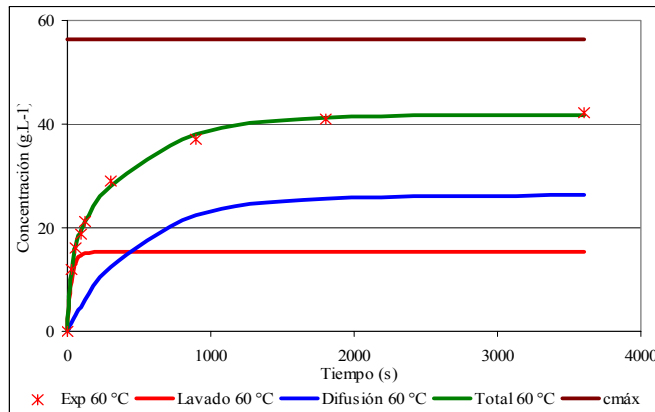
Temperatura (°C)	$T_{1/2}^w$ (s)	$T_{1/2}^d$ (s)	$D_{leaf}^w \times 10^{11}$ (m.s ⁻²)	$D_{leaf}^d \times 10^{11}$ (m.s ⁻²)	D_{leaf}^w / D_{leaf}^d
40	20,9	449,5	24,53±2,72	1,14±0,05	21,5
50	17,8	377,9	28,89±2,52	1,36±0,08	21,3
60	21,4	321,2	24,01±5,84	1,60±0,12	15,0
70	21,8	305,5	23,55±2,85	1,68±0,16	14,0



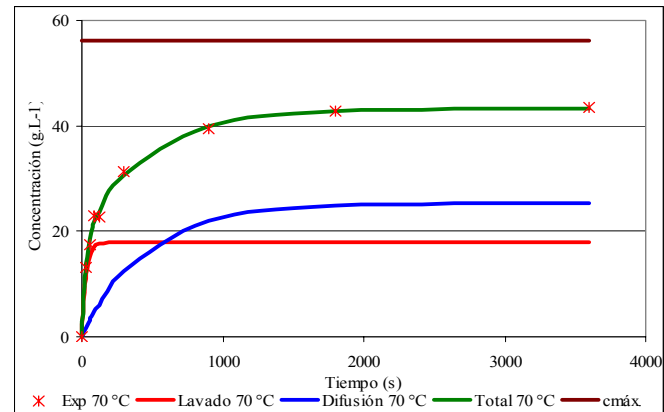
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura IV.60: Gráficas de concentración vs tiempo para el modelo de Patricelli et al. (1979) para los resultados cinéticos de lavado y de difusión, para los SST: (a) 40 °C; (b) 50 °C; (c) 60 °C y (d) 70 °C.

Se puede notar que los coeficientes de difusión efectivos para los SST, para el proceso de lavado son entre 14,0 y 21,5 veces mayores que los coeficientes de difusión efectivo para el proceso difusivo. Esto explica el rápido incremento de la concentración del componente en los instantes iniciales del proceso.

Para los SST, el coeficiente de difusión efectivo correspondiente al proceso de lavado no varía significativamente con la temperatura ($P > 0,05$), el correspondiente al proceso de difusión ($P < 0,05$) varía significativamente con la temperatura dentro del rango de temperaturas estudiado, de la misma manera que los valores de las constante cinéticas a partir de las cuales fueron calculados.

Los tiempos medios de extracción para cada mecanismo da una idea de la diferencia de tiempo en el que se transfiere un 50 % de la concentración de equilibrio de los SST a la solución, mientras que los tiempos medios de extracción del mecanismo de lavado se encuentran entre 17,8 y 21,8 segundos, los correspondientes al mecanismo de difusión se encuentran entre los 305,5 y 449,5 segundos. Analizando el fenómeno desde el punto de vista de Spiro y Jago (1982), la constante “ a ”, intersección en el eje “ y ” de la recta de regresión del modelo de la ecuación *IV.1.3*, era considerada como que en el momento de iniciarse la extracción ya existía una concentración de soluto que dependía del valor de la misma. Los cortos tiempos en segundos para alcanzar el tiempo medio de extracción para el mecanismo de lavado se condice con esta condición del modelo de Spiro y Jago (1982). Los tiempos medios de extracción para el proceso de lavado no muestran una dependencia con la temperatura, como lo indica un ANOVA de sus valores ($P > 0,05$), mientras que los valores de los tiempos medios de extracción debido a la difusión si varían significativamente con la temperatura ($P < 0,05$).

Sólidos solubles excluida la cafeína

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de los SSEC de la yerba mate se ajustaron al modelo de Patricelli *et al.* (1979) mediante la ecuación *IV.3.22*, los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético para los SSEC se realizó a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C, se presentan en la tabla A.69. Los resultados los valores de las constantes k_w , k_d , c_∞^w , c_∞^d , c_∞ de la ecuación del modelo, equivalentes a las constantes cinéticas de lavado y difusión y los valores de la concentración cuando $t \rightarrow \infty$ debido al fenómeno de lavado y de difusión respectivamente, juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales en función de

las temperaturas de ensayo se presentan en la tabla IV.72, los valores de los tiempos medios de extracción para el lavado, $T_{1/2}^w$, y la difusión, $T_{1/2}^d$, y de los coeficientes de difusión correspondiente al proceso de lavado D_{leaf}^w y al de difusión D_{leaf}^d , se encuentran resumidos en la tabla IV.73 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Patricelli *et al.* (1979) se presentan en la figura IV.61.

Los datos de la bondad del ajuste para la ecuación del modelo, para los SSEC, indican que la ecuación ajusta muy bien a los datos experimentales como lo indican los valores de r^2 , RMSE, MBE y del Error porcentual.

Tabla IV.72: Valores de las constantes k_w , k_d , c_∞^w , c_∞^d , c_∞ de la ecuación del modelo de Patricelli *et al.* (1979) y de la bondad del ajuste del modelo para la extracción de los SSEC para las temperaturas 40, 50, 60 y 70 °C.

Temperatura (°C)	c_∞^w (g.L ⁻¹)	c_∞^d (g.L ⁻¹)	c_∞ (g.L ⁻¹)	$k_w \times 10^3$ (s ⁻¹)	$k_d \times 10^3$ (s ⁻¹)	r^2	Bondad del ajuste		
							RMSE	MBE	Error %
40	10,110±0,461	27,510±0,446	37,620±0,907	33,20±3,75	1,693±0,071	0,998	0,891	-0,6207	3,6
50	12,650±0,624	26,990±0,601	39,640±1,225	38,94±5,03	2,074±0,117	0,998	1,068	-0,7047	2,9
60	14,960±0,803	25,440±0,752	40,400±1,555	32,95±3,70	2,490±0,156	0,998	1,099	-0,7544	3,0
70	17,320±1,105	24,600±1,033	41,920±2,318	31,65±4,00	2,706±0,219	0,997	1,322	-0,8944	4,1

Un ANOVA sobre los valores de c_∞^w para los SSEC, concluye que existen diferencias significativas con la temperatura ($P < 0,05$) para el rango de 40 a 70 °C. Para c_∞^d un test de ANOVA muestra que no existen diferencias significativas ($P > 0,05$) para el rango de temperatura de 40 a 70 °C. Los valores de c_∞^w se incrementan cuando la temperatura aumenta. El resultado sobre el valor de c_∞ , la concentración total de la solución, es que su valor no varía significativamente ($P > 0,05$).

Se puede notar aquí que para la concentración total $t \rightarrow \infty$ de los SSEC el comportamiento es el mismo que en el caso de los anteriores modelos estudiados de Peleg (1988), cinética de segundo orden y de Pilosof *et al.* (1985). Con la excepción hecha del valor a 70 °C, la concentración final de equilibrio no está influenciada por la temperatura en el rango de temperatura estudiado.

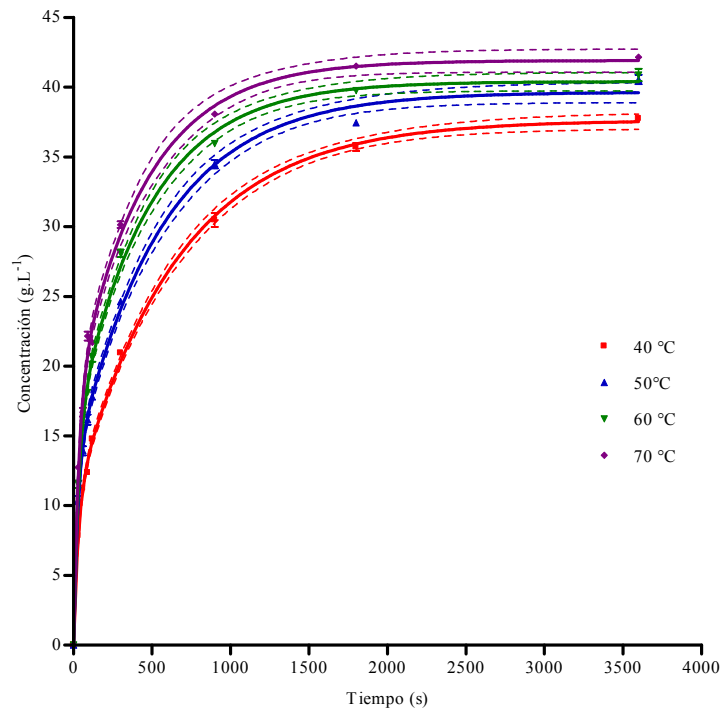
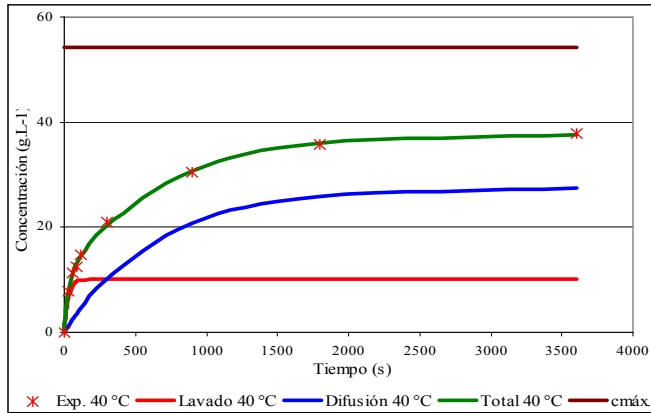


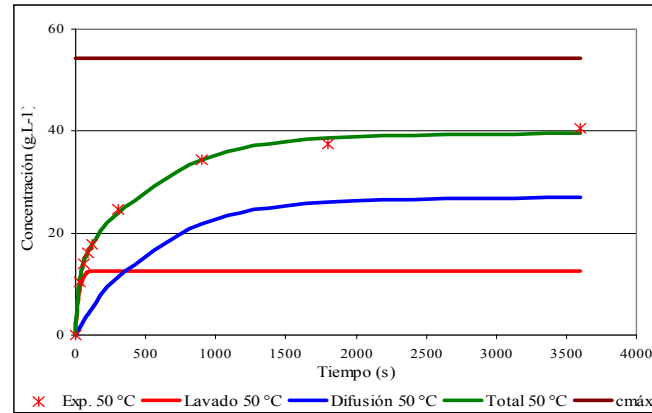
Figura IV.61: Datos experimentales y modelo cinético de Patricelli et al. (1979) (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de los SSEC de hojas de yerba mate, a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

La proporción de la concentración final que se debe al mecanismo de transferencia de masa de lavado para los SSEC se encuentra en el rango del 26,9 al 41,3% de la concentración total, incrementándose cuando se aumenta la temperatura ($P < 0,05$). Las razones de este incremento son similares a las ya discutidas cuando se analiza los resultados de los SST. Las diferencias entre las concentraciones finales y las velocidades de extracción por los diferentes mecanismos se pueden ver en la figura IV.62.

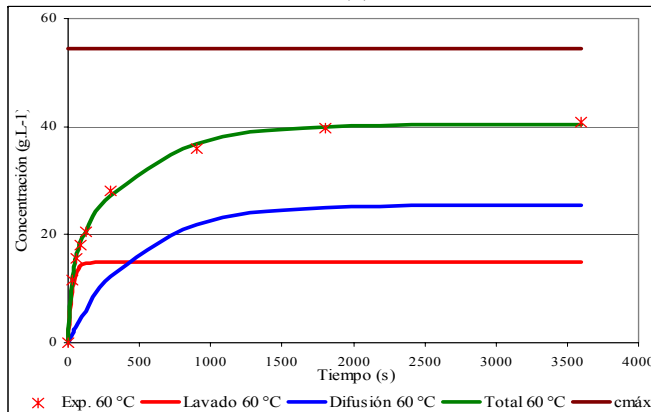
Un ANOVA sobre los valores de la constante cinética de lavado k_w muestra que no existen diferencias significativas en los valores de la constante cinética de lavado del modelo con la temperatura dentro del rango de temperaturas entre 40 y 70 °C ($P > 0,05$). Un test de ANOVA sobre el valor de la constante cinética del proceso difusivo k_d indica que existen diferencias significativas entre los valores de la constante cinética de difusión de la ecuación con la temperatura dentro del rango de temperaturas de 40 a 70 °C, ($P < 0,05$).



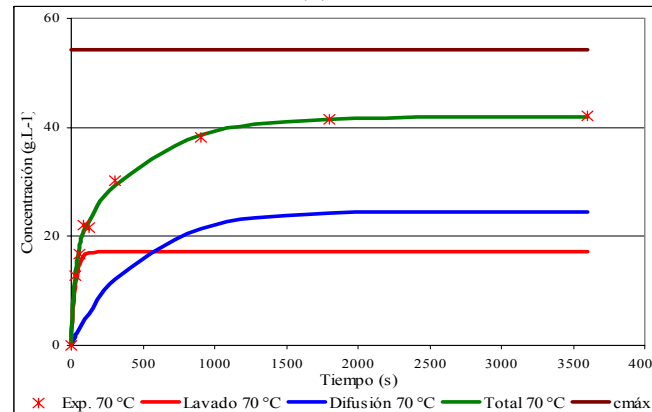
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura IV.62: Gráficas de concentración vs tiempo para el modelo de Patricelli et al. (1979) para los resultados cinéticos de lavado y de difusión, para los SSEC: (a) 40 °C; (b) 50 °C; (c) 60 °C y (d) 70 °C.

A partir de los parámetros cinéticos obtenidos para la ecuación se han calculado el tiempo medio de extracción, para el proceso de lavado y el proceso difusivo, para los SSEC, de acuerdo con la ecuación IV.3.2 y los coeficientes de difusión efectivo en el interior de la hoja, mediante la ecuación IV.3.4. Los resultados se muestran en la tabla IV.73.

Se puede notar que los coeficientes de difusión efectivos para los SST, para el proceso de lavado son entre 14,1 y 21,5 veces mayores que los coeficientes de difusión efectivos para el proceso difusivo. Esto explica el rápido incremento de la concentración del componente en los instantes iniciales del proceso.

Tabla IV.73: Valores de los tiempos medios de extracción para el lavado ($T_{1/2}^w$) y la difusión ($T_{1/2}^d$), y de los coeficientes de difusión correspondiente al proceso de lavado D_{leaf}^w y al de difusión calculados, para los SSEC, a partir de los datos cinéticos de la ecuación de Patricelli et al. (1979)

Temperatura (°C)	$T_{1/2}^w$ (s)	$T_{1/2}^d$ (s)	$D_{leaf}^w \times 10^{11}$ m.s ⁻²	$D_{leaf}^d \times 10^{11}$ m.s ⁻²	D_{leaf}^w / D_{leaf}^d
40	20,9	448,6	24,61±2,78	1,15±0,05	21,5
50	17,8	378,6	28,85±3,73	1,35±0,09	21,3
60	21,0	319,9	24,43±2,74	1,61±0,12	15,2
70	21,9	307,8	23,46±2,96	1,67±0,16	14,1

Para los SSEC, el coeficiente de difusión efectiva correspondiente al proceso de lavado no varía significativamente con la temperatura ($P > 0,05$), el correspondiente al proceso de difusión varía significativamente ($P < 0,05$) con la temperatura dentro del rango de temperaturas estudiado, tal como ocurre con los valores de las constantes cinéticas a partir de las que fueron calculados.

Los tiempos medios de extracción para cada mecanismo da una idea de la diferencia de tiempo en el que se transfiere un 50 % de la concentración de equilibrio de los SSEC a la solución, mientras que los tiempos medios de extracción del mecanismo de lavado se encuentran entre 17,8 y 21,9 segundos, los correspondientes al mecanismo de difusión se encuentran entre los 305,5 y 449,5 segundos. Los tiempos medios de extracción para el proceso de lavado no muestran una dependencia con la temperatura, como lo indica un ANOVA de sus valores ($P > 0,05$), los valores de los tiempos medios de extracción del proceso de difusión, si varían significativamente con la temperatura ($P < 0,05$).

IV.4.14 *Análisis de la variación de los parámetros de la ecuación de Patricelli et al. (1979) con la temperatura*

La influencia de la temperatura sobre los parámetros cinéticos del modelo se realizó mediante la ecuación de Arrhenius, se determina la energía de activación para los parámetros de la ecuación de Patricelli *et al.* (1979), en los casos en que la temperatura tenía una influencia significativa sobre los parámetros. Los valores de las concentraciones de equilibrio y de las temperaturas medias de extracción se correlacionaron con la temperatura mediante correlación lineal.

Cafeína

Las concentraciones de cafeína en el extracto a $t \rightarrow \infty$ para los mecanismos de lavado, c_{∞}^w y de difusión, c_{∞}^d , como se informó anteriormente varían significativamente con la temperatura. La variación se produce en sentidos contrarios, mientras que la concentración correspondiente al mecanismo de lavado se incrementa al aumentarse la temperatura, la concentración debida al mecanismo de difusión disminuye al incrementarse la temperatura. La temperatura no tiene influencia significativa sobre la concentración total, c_{∞} de la cafeína en la solución a $t \rightarrow \infty$.

Los valores de la constante cinética k_d , correspondiente al mecanismo de difusión varía significativamente con la temperatura, la totalidad de los datos no ajustan a la ecuación de Arrhenius, fundamentalmente por el valor de la constante cinética para el valor de 60 °C. Excluido este valor la pendiente de la ecuación de Arrhenius es de -3435 ± 512.5 , ($r^2 = 0.865$), lo que da un valor de la energía de activación de $28,5 \pm 4,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Este valor es de un 46 a un 73 % de los valores para la infusión de cafeína en tés, informado por varios autores ver Tabla IV.6, pero es mayor que el valor que se obtuvo mediante la aplicación del modelo de Spiro y Jago (1982) de pseudo primer orden de $22,19 \pm 1,36 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Este valor mayor era de esperar cuando se estudian los dos mecanismos diferentes de transferencia de masa a la solución, dado que la constante cinética del mecanismo de lavado no varía significativamente con la temperatura, como ya se mencionó anteriormente.

Sólidos solubles totales

Las concentraciones de SST en el extracto a $t \rightarrow \infty$ para los mecanismos de lavado, c_{∞}^w , varían significativamente con la temperatura, mientras que la de difusión, c_{∞}^d no varía significativamente, como se informó anteriormente. La temperatura no tiene influencia significativa sobre la concentración total, c_{∞} de los SST en la solución. El valor de c_{∞}^w presenta la siguiente correlación con la temperatura:

$$c_{\infty}^w = 0,252(\pm 0,007) \times T (^{\circ}C) + 3,64(\pm 0,10) \quad r^2 = 0,999 \quad IV.4.35$$

para el valor de c_{∞}^d , no se presenta una correlación sencilla de los datos.

Como se informó más arriba los valores de las constantes cinéticas de lavado k_w no varían en forma significativa con la temperatura, mientras que la constante cinética de difusión k_d , sí muestra una variación con la temperatura. Aplicando la ecuación de Arrhenius, se obtiene una pendiente de $-1427,5 \pm 197,7$ ($r^2 = 0,960$) lo que da un valor de energía de activación de $11,8 \pm 1,6$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Este valor de energía de activación es comparable con el obtenido del modelo de pseudo primer orden de Spiro y Jago (1982) de $14,26 \pm 1,47$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Los tiempos medios de extracción para la cafeína mediante el mecanismo de lavado no varía significativamente con la temperatura, mientras que sí lo hace el tiempo medio de extracción mediante el mecanismo de difusión, la expresión de la recta de correlación para estos tiempos medios de difusión es:

$$T_{1/2}^d = -4,89(\pm 0,91) \times T (^{\circ}C) + 632,9(\pm 50,8) \quad r^2 = 0,936 \quad IV.4.36$$

Analizado mediante la ecuación de Arrhenius la inversa del tiempo medio de extracción para el mecanismo de difusión de una pendiente de $-1420 \pm 198,7$, lo que da un valor de energía de activación de $11,8 \pm 1,7$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, lógicamente coincidente con el valor correspondiente a la energía de activación para la constante cinética a partir de la cual fue calculado.

Sólidos solubles excluida la cafeína

Las concentraciones de SSEC en el extracto a $t \rightarrow \infty$ para los mecanismos de lavado, c_{∞}^w , varían significativamente con la temperatura, mientras que la de difusión, c_{∞}^d no varían

significativamente, como se informó anteriormente. La temperatura no tiene influencia significativa sobre la concentración total c_{∞}^w de los SSEC en la solución. El valor de c_{∞}^w presenta la siguiente correlación con la temperatura. El valor de c_{∞}^w presenta la siguiente correlación con la temperatura:

$$c_{\infty}^w = 0,239(\pm 0,014) \times T (^{\circ}C) + 2,99(\pm 0,68) \quad r^2 = 0,999 \quad IV.4.37$$

Como se informo más arriba los valores de las constantes cinéticas de lavado k_w y de difusión k_d no varían en forma significativa con la temperatura.

Los tiempos medios de extracción para la cafeína mediante el mecanismo de lavado no varían significativamente con la temperatura, mientras que si lo hace el tiempo medio de extracción del mecanismo de difusión, la expresión de la recta de correlación para estos tiempos medios de difusión es:

$$T_{1/2}^d = -4,63(\pm 0,99) \times T (^{\circ}C) + 632,8(\pm 55,8) \quad r^2 = 0,916 \quad IV.4.38$$

Como se informo más arriba los valores de las constantes cinéticas de lavado k_w no varían en forma significativa con la temperatura, mientras que la constante cinética de difusión k_d , muestra una variación con la temperatura, aplicando la ecuación de Arrhenius, se obtiene una pendiente de -1311 ± 208.1 ($r^2 = 0,952$) que da un valor de energía de activación de $10,9 \pm 1,7$ kJ.mol⁻¹. Este valor de energía de activación es comparable con el obtenido del modelo de pseudo primer orden de Spiro y Jago (1982) de $14,26 \pm 1,47$ kJ mol⁻¹.

IV.4.15 *Análisis de la variación de los parámetros de la ecuación del modelo de Patricelli et al. (1979) con la relación yerba:agua.*

El estudio de la influencia de la relación sólido líquido sobre los parámetros del modelo cinético de Patricelli *et al.* (1979) se realizó para las relaciones yerba agua de: 5, 10, 15, 20 y 25 g de yerba mate/0,2 L de agua. Los resultados de las corridas experimentales se presentan en las tablas A.39, A.40 y A.41 para la cafeína, los SST y los SSEC. En los párrafos siguientes se dan los resultados y su análisis para cada uno de los componentes.

Cafeína

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de cafeína de la yerba mate se ajustaron al modelo de Patricelli *et al.* (1979) mediante la ecuación IV.3.22, los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético para la cafeína a relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L se muestra en la tabla A.70. Los resultados los valores de las constantes k_w , k_d , c_∞^w , c_∞^d , c_∞ de la ecuación del modelo, equivalentes a las constantes cinéticas de lavado y difusión y los valores de la concentración cuando $t \rightarrow \infty$ debido al fenómeno de lavado y de difusión respectivamente, juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales en función de las temperaturas de ensayo se presentan en la tabla IV.74, los valores de los tiempos medios de extracción para el lavado, $T_{1/2}^w$, y la difusión, $T_{1/2}^d$, HF y de los coeficientes de difusión correspondiente al proceso de lavado D_{leaf}^w y al de difusión D_{leaf}^d , se encuentran resumidos en la tabla IV.75 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Patricelli *et al.* (1979) se presentan en la figura IV.63.

Un ANOVA sobre los valores de c_∞^w , concluye que existen diferencias significativas con la relación yerba mate:agua ($P < 0.05$) para el rango de 5 a 25 g /0,2 L. Para c_∞^d un test de ANOVA muestra que existen diferencias significativas ($P < 0.05$) para el rango relaciones yerba mate:agua de 5 a 25 g /0,2 L. Los valores de c_∞^w y de c_∞^d se aumentan cuando la relación yerba:agua se incrementa. El valor de c_∞ , la concentración total de la solución varía significativamente, con la relación yerba:agua ($P < 0.05$), incrementándose su valor cuando se aumenta esta relación el rango de 5 a 25 g /0,2 L.

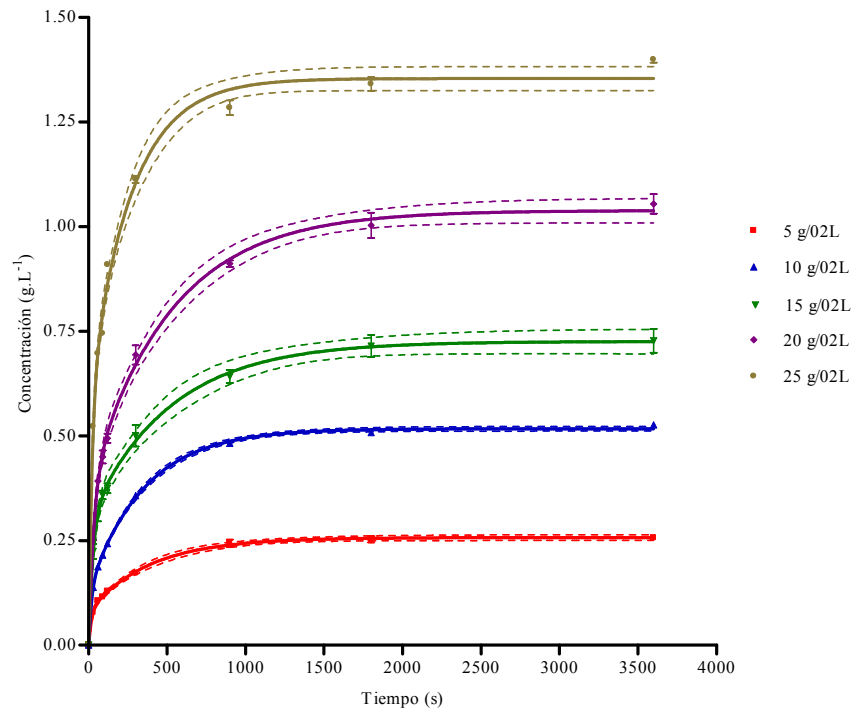


Figura IV.63: Datos experimentales y modelo cinético de Patricelli et al. (1979) (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de la cafeína de hojas de yerba mate, a las relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g/0,2L a la temperatura de 70°C.

Tabla IV.74: Valores de las constantes c_{∞}^w , c_{∞}^d , c_{∞} , k_w , k_d de la ecuación del modelo de Patricelli et al. (1979) y de la bondad del ajuste del modelo para la extracción de la cafeína, para las relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g/0,2L a la temperatura de 70°C.

Relación Yerba mate:agua g/0,2L	c_{∞}^w (g.L ⁻¹)	c_{∞}^d (g.L ⁻¹)	c_{∞} (g.L ⁻¹)	$k_w \times 10^3$ (s ⁻¹)	$k_d \times 10^3$ (s ⁻¹)	r^2	Bondad del ajuste		
							RMSE	MBE	Error %
5	0,081±0,007	0,176±0,006	0,257±0,013	57,53±15,48	2,574±0,270	0,998	0,002	-0,00001	1,2
10	0,132±0,006	0,385±0,006	0,517±0,012	54,69±7,64	2,837±0,119	0,999	0,005	0,00000	0,8
15	0,300±0,029	0,425±0,027	0,726±0,056	36,43±8,41	1,941±0,340	0,999	0,006	-0,00006	0,9
20	0,382±0,034	0,657±0,032	1,039±0,066	29,43±5,38	1,928±0,229	0,998	0,013	-0,0002	1,7
25	0,585±0,053	0,769±0,053	1,354±0,106	44,69±5,34	3,755±0,495	0,989	0,032	-0,0002	2,5

Las concentraciones de c_{∞}^w , c_{∞}^d y de c_{∞} varían linealmente con la relación yerba mate agua de acuerdo a las ecuaciones IV.4.39, IV.4.40 y IV.4.41:

$$c_{\infty}^w = 5,034(\pm 0,335) \cdot 10^{-3} x(\text{yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,946 \quad \text{IV.4.39}$$

$$c_{\infty}^d = 5,828(\pm 0,345) \cdot 10^{-3} x(\text{yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,956 \quad \text{IV.4.40}$$

$$c_{\infty} = 10,860(\pm 0,459)10^{-3} x(\text{yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,977 \quad IV.4.41$$

La proporción de la concentración final que se debe al mecanismo de transferencia de masa de lavado para la cafeína se encuentra en el rango del 31,4 al 43,2% de la concentración total, aumentando cuando se incrementa la relación yerba mate:agua ($P < 0,05$), aunque no sigue un patrón determinado en este incremento. Las diferencias entre las concentraciones finales y las velocidades de extracción por los diferentes mecanismos se pueden ver en la figura IV.64.

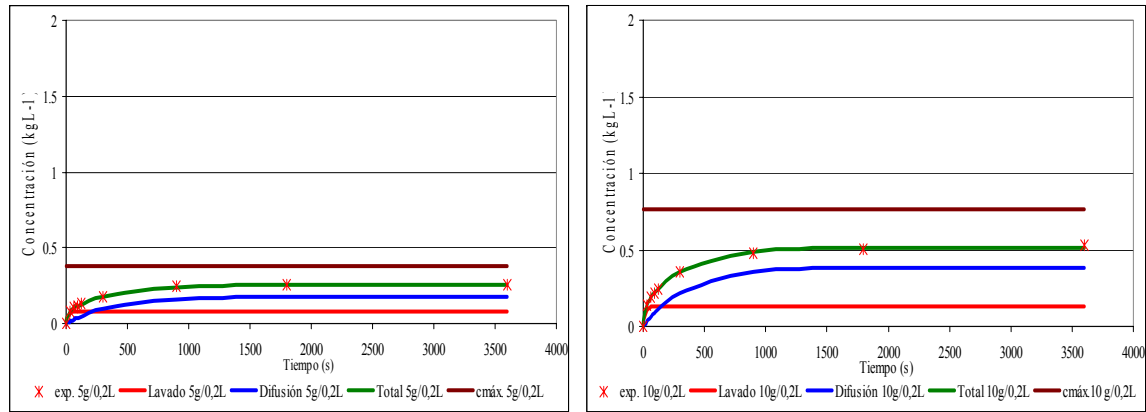
Los datos de la bondad del ajuste para la ecuación del modelo indican que la ecuación ajusta muy bien a los datos experimentales como lo indican los valores de r^2 , RMSE, MBE y del Error porcentual.

A partir de los parámetros cinéticos obtenidos para la ecuación, aplicada sobre los datos experimentales de la cafeína, se calculó el tiempo medio de extracción, para el proceso de lavado y el proceso difusivo, de acuerdo con la ecuación IV.3.2 y coeficiente de difusión efectivo en el interior de la hoja, mediante la ecuación IV.3.4. Los resultados se muestran en la tabla IV.75.

Tabla IV.75: Valores de los tiempos medios de extracción para el lavado ($T_{1/2}^w$) y la difusión ($T_{1/2}^d$), y de los coeficientes de difusión correspondiente al proceso de lavado D_{leaf}^w y al de difusión calculados, para la cafeína, a partir de los datos cinéticos de la ecuación de Patricelli et al. (1979)

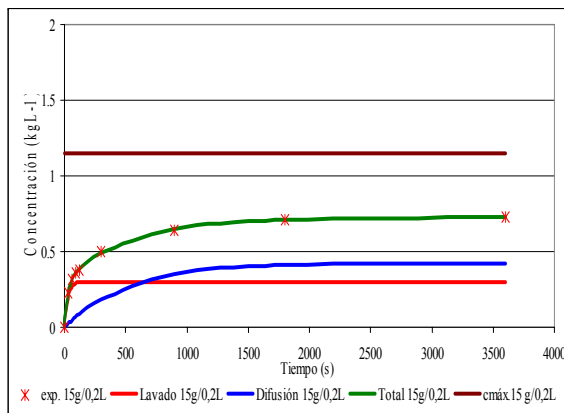
Relación Yerba mate:agua g/0,2L	$T_{1/2}^w$ (s)	$T_{1/2}^d$ (s)	$D_{leaf}^w \times 10^{11}$ m.s ⁻²	$D_{leaf}^d \times 10^{11}$ m.s ⁻²	$D_{aq}^d \times 10^{11}$ m.s ⁻²	D_{leaf}^w / D_{leaf}^d	HF _w	HF _d
5	12,0	269,3	42,64±2,29	1,90±0,40	176,01	22,4	4,1	92,6
10	12,7	244,3	40,54±1,13	2,10±0,18	176,01	22,4	4,3	83,8
15	19,0	357,1	27,01±5,40	1,44±0,50	176,01	18,8	6,5	122,2
20	23,6	359,5	21,82±7,97	1,43±0,34	176,01	15,3	8,3	123,0
25	15,5	184,6	33,12±1,20	2,78±0,73	176,01	11,9	5,3	63,3

Los coeficientes de difusión efectivos para la cafeína, para el proceso de lavado son entre 11,9 y 22,4 veces mayores que los coeficientes de difusión efectivos para el proceso difusivo. El valor del coeficiente de difusión efectivo para el proceso de lavado es de un orden de magnitud menor que el coeficiente de difusión de la cafeína en agua pura.

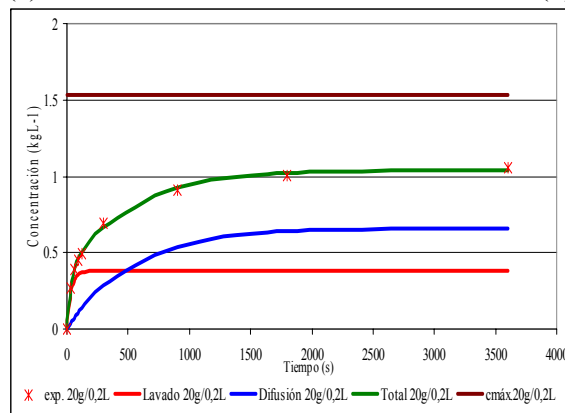


(a)

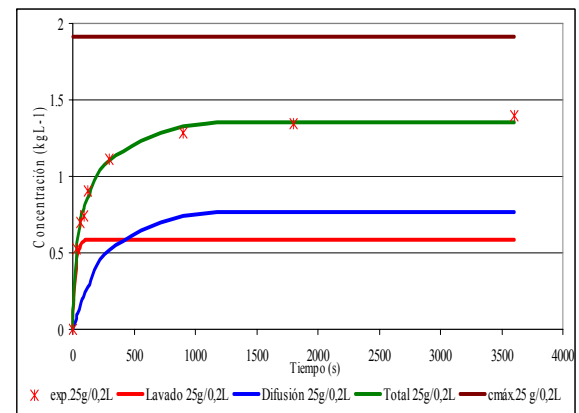
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura IV.641: Gráficas de concentración vs tiempo para el modelo de Patricelli et al. (1979) para los resultados cinéticos de lavado y de difusión, para la cafeína: (a) 5g/0,2L; (b) 10 g/0,2L; (c) 15 g/0,2L; (d) 20 g/0,2L y (e) 25 g/0,2L

Es evidente que la cafeína que pasa a la solución mediante este mecanismo tiene menor impedimento para su transferencia, posiblemente no involucre el transporte a través de la matriz microestructural del tejido de la hoja, sino únicamente la cinética de disolución de la cafeína en la solución y la difusión posterior al seno de la solución.

Los valores de los factores de obstáculos para el mecanismo de lavado de la cafeína se encuentran entre 4,1 y 8,3 mientras que los factores de obstáculos del proceso difusivo se encuentran entre 63,3 y 123,0. Los valores de los factores de obstáculo obtenidos mediante el modelo para el mecanismo difusivo son mayores en promedio en un 20 % a los valores obtenidos mediante el modelo de Spiro y Jago (1982) (Tabla IV.49 bis). Esto resulta lógico puesto que el modelo de Spiro y Jago (1982) contempla la cinética mediante un mecanismo y el de Patricelli *et al.* (1979) mediante dos mecanismos paralelos.

Sólidos solubles totales

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de los SST de la yerba mate se ajustaron al modelo de Patricelli *et al.* (1979) mediante la ecuación IV.3.22, los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético para la cafeína a relaciones yerba mate:agua de de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L se muestra en la tabla A.71. Los resultados los valores de las constantes k_w , k_d , c_∞^w , c_∞^d , c_∞ de la ecuación del modelo, equivalentes a las constantes cinéticas de lavado y difusión y los valores de la concentración cuando $t \rightarrow \infty$ debido al fenómeno de lavado y de difusión respectivamente, juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales en función de las temperaturas de ensayo se presentan en la tabla IV.76, los valores de los tiempos medios de extracción para el lavado, $T_{1/2}^w$, y la difusión, $T_{1/2}^d$, y de los coeficientes de difusión correspondiente al proceso de lavado D_{leaf}^w y al de difusión D_{leaf}^d , se encuentran resumidos en la tabla IV.77 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Patricelli *et al.* (1979) se presentan en la figura IV.65.

Un ANOVA sobre los valores de c_∞^w , para los SST, concluye que existen diferencias significativas con la relación yerba mate:agua ($P < 0.05$) para el rango de 5 a 25 g /0,2 L. Para c_∞^d un test de ANOVA muestra que existen diferencias significativas ($P < 0.05$) para el rango relaciones yerba mate:agua de 5 a 25 g /0,2 L. Los valores de c_∞^w y de c_∞^d se

aumentan cuando la relación yerba:agua se incrementa. El valor de c_{∞} , la concentración total de la solución, varía significativamente con la relación yerba:agua ($P < 0.05$), incrementándose su valor cuando se aumenta esta relación en el rango de 5 a 25 g /0,2 L.

Tabla IV.76: Valores de las constantes c_{∞}^w , c_{∞}^d , c_{∞} , k_w , k_d de la ecuación del modelo de Patricelli et al. (1979) y de la bondad del ajuste del modelo para la extracción de los SST, para las relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g/0,2L a la temperatura de 70°C.

Relación Yerba mate:agua g/0,2L	c_{∞}^w (g.L ⁻¹)	c_{∞}^d (g.L ⁻¹)	c_{∞} (g.L ⁻¹)	$k_w \times 10^3$ (s ⁻¹)	$k_d \times 10^3$ (s ⁻¹)	r^2	Bondad del ajuste		
							RMSE	MBE	Error %
5	2,957±0,207	6,117±0,199	9,074±0,406	50,44±10,17	2,435±0,221	0,999	0,068	-0,0004	1,1
10	6,780±0,460	11,270±0,430	18,050±0,890	31,25±4,40	2,014±0,188	0,997	0,311	-0,0084	2,5
15	9,821±0,411	17,400±0,392	27,221±0,804	39,59±4,22	2,011±0,126	0,999	0,208	-0,0007	1,0
20	13,350±0,718	22,390±0,674	35,740±1,393	34,49±4,04	2,158±0,162	0,997	0,508	-0,0019	1,7
25	18,000±1,101	25,280±1,029	43,280±2,130	31,77±3,84	2,269±0,214	0,993	0,767	-0,0049	2,8

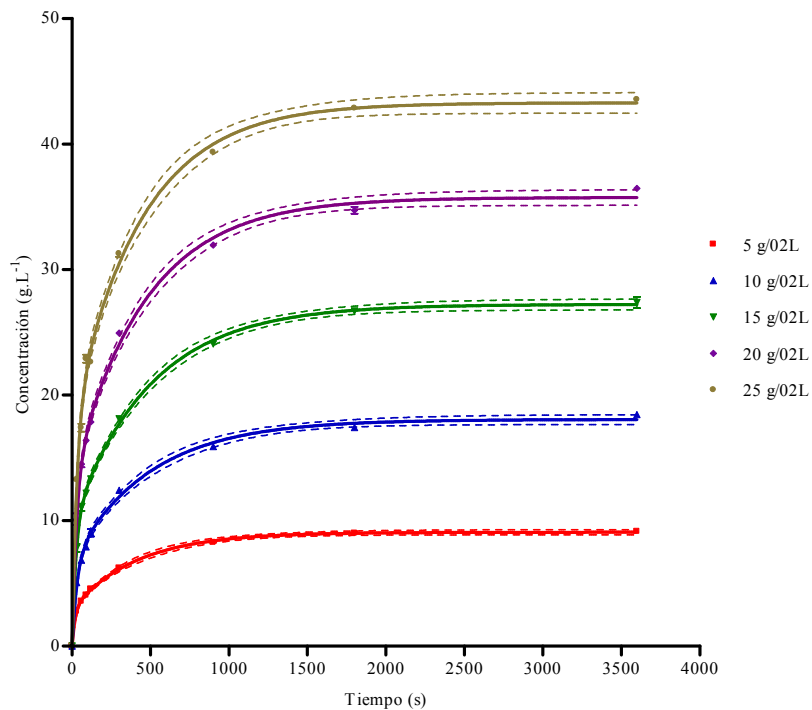


Figura IV.65: Datos experimentales y modelo cinético de Patricelli et al. (1979) (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de los SST de hojas de yerba mate, a las relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g/0,2L a la temperatura de 70°C.

Las concentraciones de c_{∞}^w , c_{∞}^d y de c_{∞} varían linealmente con la relación yerba mate agua de acuerdo a las ecuaciones IV.4.42, IV.4.43 y IV.4.44:

$$c_{\infty}^w = 0,147(\pm 0,005)x(\text{yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,987 \quad \text{IV.4.42}$$

$$c_{\infty}^d = 0,198(\pm 0,007)x(\text{yerba : agua})(g / L) + 1,658(0,618) \quad r^2 = 0,982 \quad \text{IV.4.43}$$

$$c_{\infty} = 0,344(\pm 0,008)10^{-3} x(\text{yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,991 \quad \text{IV.4.44}$$

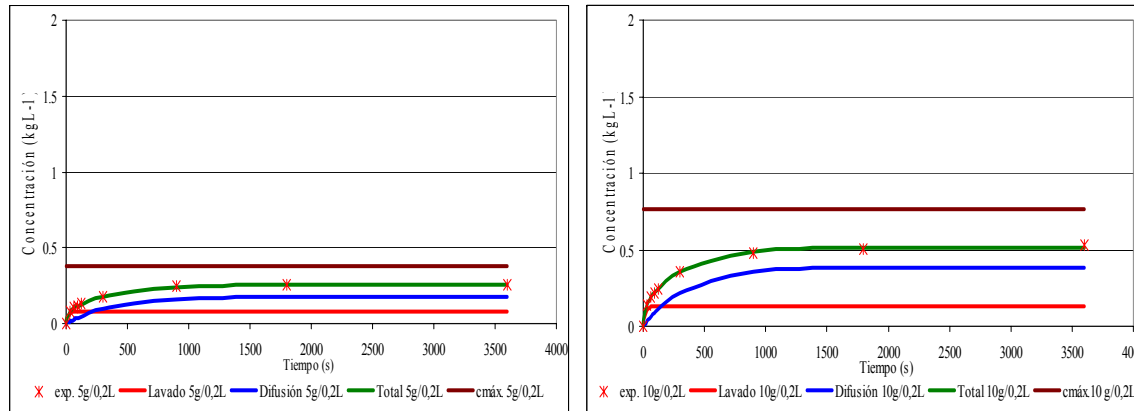
La proporción de la concentración final que se debe al mecanismo de transferencia de masa de lavado para la cafeína se encuentra en el rango del 32,6 al 41,6% de la concentración total, incrementándose cuando se aumenta la relación yerba mate:agua ($P < 0,0001$), aunque no sigue un patrón determinado en este incremento. Las diferencias entre las concentraciones finales y las velocidades de extracción por los diferentes mecanismos se pueden ver en la figura IV.66.

Los datos de la bondad del ajuste para la ecuación del modelo indican que la ecuación ajusta muy bien a los datos experimentales como lo indican los valores de RMSE, MBE y del Error porcentual.

A partir de los parámetros cinéticos obtenidos para la ecuación, aplicada sobre los datos experimentales de la cafeína, se calculó el tiempo medio de extracción, para el proceso de lavado y el proceso difusivo, de acuerdo con la ecuación IV.3.2 y coeficiente de difusión efectivo en el interior de la hoja, mediante la ecuación IV.3.4. Los resultados se muestran en la tabla IV.77.

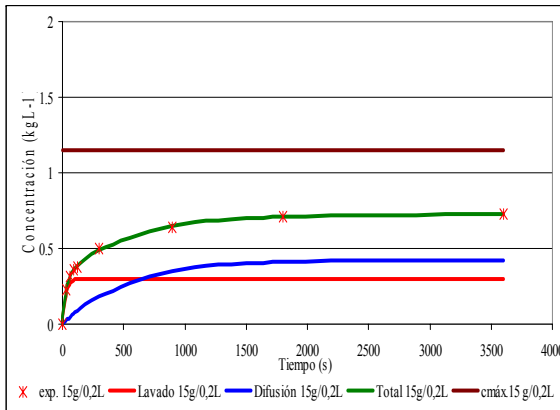
Tabla IV.77: Valores de los tiempos medios de extracción para el lavado ($T_{1/2}^w$) y la difusión ($T_{1/2}^d$), y de los coeficientes de difusión correspondiente al proceso de lavado D_{leaf}^w y al de difusión calculados, para los SST, a partir de los datos cinéticos de la ecuación de Patricelli et al. (1979)

Relación Yerba mate:agua g/0,2L	$T_{1/2}^w$ (s)	$T_{1/2}^d$ (s)	$D_{leaf}^w \times 10^{11}$ m.s ⁻²	$D_{leaf}^d \times 10^{11}$ m.s ⁻²	D_{leaf}^w / D_{leaf}^d
5	13,7	284,7	37,39±7,54	1,80±0,16	20,7
10	22,2	344,2	23,25±3,26	1,49±0,14	15,5
15	17,5	344,7	29,34±3,12	1,49±0,09	19,7
20	20,1	321,2	25,55±2,99	1,59±0,12	16,0
25	21,8	305,5	23,55±2,85	1,68±0,16	14,0

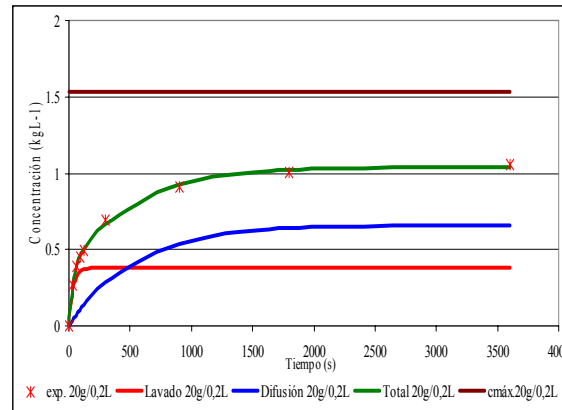


(a)

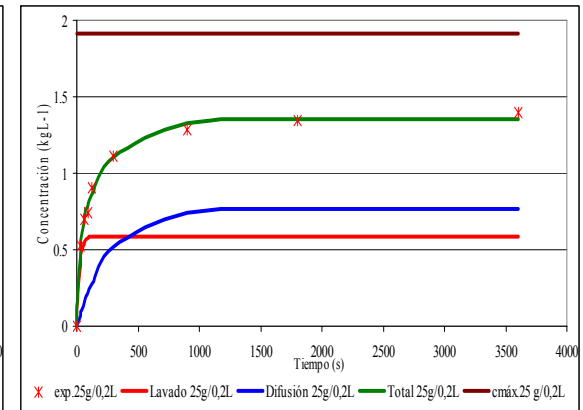
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura IV.66: Gráficas de concentración vs tiempo para el modelo de Patricelli et al. (1979) para los resultados cinéticos de lavado y de difusión, para los SST: (a) 5g/0,2L; (b) 10 g/0,2L; (c) 15 g/0,2L; (d) 20 g/0,2L y (e) 25 g/0,2L

Se puede notar que los coeficientes de difusión efectivos para los SST, para el proceso de lavado son entre 14,0 y 20,7 veces mayores que los coeficientes de difusión efectivos para el proceso difusivo. Es evidente que los SST que pasan a la solución mediante este mecanismo tienen menor impedimento para su transferencia, posiblemente no involucre el transporte a través de la matriz microestructural del tejido de la hoja, sino únicamente la cinética de disolución de los polifenoles y la difusión posterior al seno de la solución, por caminos que no implican el intrincado pasaje a través de capilares o venciendo las resistencias de membranas celulares (Aguilera y Stanley, 1999).

Sólidos solubles excluida la cafeína

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de los SSEC de la yerba mate se ajustaron al modelo de Patricelli *et al.* (1979) mediante la ecuación IV.3.22, los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético para Los SSEC a relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L. se muestra en la tabla A.72. Los resultados los valores de las constantes k_w , k_d , c_∞^w , c_∞^d , c_∞ de la ecuación del modelo, equivalentes a las constantes cinéticas de lavado y difusión y los valores de la concentración cuando $t \rightarrow \infty$ debido al fenómeno de lavado y de difusión respectivamente, juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales en función de las temperaturas de ensayo se presentan en la tabla IV.78, los valores de los tiempos medios de extracción para el lavado, $T_{1/2}^w$, y la difusión, $T_{1/2}^d$, y de los coeficientes de difusión correspondiente al proceso de lavado D_{leaf}^w y al de difusión D_{leaf}^d , se encuentran resumidos en la tabla IV.79 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Patricelli *et al.* (1979) se muestran en la figura IV.67.

Un ANOVA sobre los valores de c_∞^w , para los SSEC, concluye que existen diferencias significativas con la relación yerba mate:agua ($P < 0.05$) para el rango de 5 a 25 g /0,2 L. Para c_∞^d un ANOVA muestra que existen diferencias significativas ($P < 0.05$) para el rango relaciones yerba mate:agua de 5 a 25 g /0,2 L. Los valores de c_∞^w y de c_∞^d se aumentan cuando la relación yerba:agua se incrementa. El valor de c_∞ , la concentración total de la solución, varía significativamente, en un nivel de confianza del 95%, con la

relación yerba:agua ($P<0.05$), incrementándose su valor cuando se aumenta esta relación en el rango de 5 a 25 g /0,2 L.

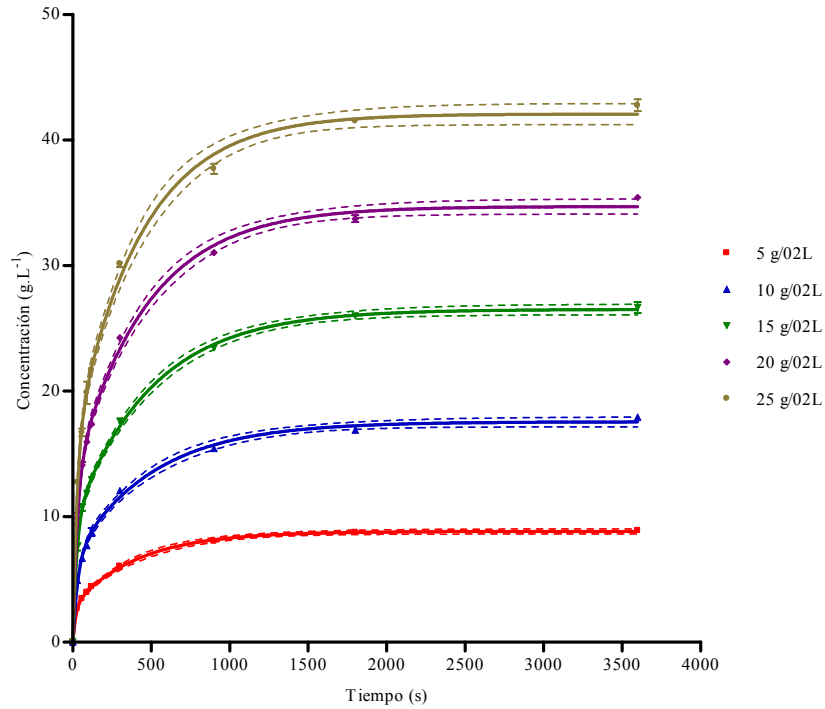


Figura IV.67: Datos experimentales y modelo cinético de Patricelli et al. (1979) (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de los SSEC de hojas de yerba mate, a las relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L y la temperatura de 70 °C

Tabla IV.78: Valores de las constantes c_{∞}^w , c_{∞}^d , c_{∞} , k_w , k_d de la ecuación del modelo de Patricelli et al. (1979) y de la bondad del ajuste del modelo para la extracción de los SSEC, para las relaciones yerba mate:agua de de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L y la temperatura de 70 °C

Relación Yerba mate:agua g/0,2L	c_{∞}^w (g.L ⁻¹)	c_{∞}^d (g.L ⁻¹)	c_{∞} (g.L ⁻¹)	$k_w \times 10^3$ (s ⁻¹)	$k_d \times 10^3$ (s ⁻¹)	r^2	Bondad del ajuste		
							RMSE	MBE	Error %
5	2,879±0,205	5,940±0,196	8,819±0,401	50,15±10,19	2,428±0,224	0,999	0,069	-0,0001	1,1
10	6,679±0,455	10,870±0,425	17,550±0,880	30,63±4,30	1,978±0,190	0,997	0,305	-0,0051	2,5
15	9,521±0,402	16,980±0,383	26,501±0,785	39,69±4,27	2,013±0,127	0,999	0,204	0,0020	1,0
20	12,970±0,700	21,730±0,657	34,700±1,357	34,66±4,08	2,166±0,164	0,997	0,495	-0,0009	1,7
25	15,540±1,026	26,510±0,966	42,070±1,992	36,98±5,44	2,345±0,213	0,996	0,663	-0,0078	2,8

Las concentraciones de c_{∞}^w , c_{∞}^d y de c_{∞} varían linealmente con la relación yerba mate agua de acuerdo a las ecuaciones IV.4.45, IV.4.46 y IV.4.47:

$$c_{\infty}^w = 0,127(\pm 0,0002) \cdot x(\text{yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,996 \quad \text{IV.4.45}$$

$$c_{\infty}^d = 0,217(\pm 0,002)x(\text{yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,996 \quad IV.4.46$$

$$c_{\infty} = 0,344(\pm 0,004)10^{-3} x(\text{yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,997 \quad IV.4.47$$

La proporción de la concentración final que se debe al mecanismo de transferencia de masa de lavado para la cafeína se encuentra en el rango del 32,6 al 37,4% de la concentración total, incrementándose cuando se aumenta la relación yerba mate:agua ($P < 0,0001$), aunque no sigue un patrón determinado en este incremento. Las diferencias entre las concentraciones finales y las velocidades de extracción por los diferentes mecanismos se pueden ver en la figura IV.65.

Los datos de la bondad del ajuste para la ecuación del modelo indican que la ecuación ajusta muy bien a los datos experimentales como lo indican los valores de RMSE, MBE y del Error porcentual.

A partir de los parámetros cinéticos obtenidos para la ecuación aplicada sobre los datos experimentales de la cafeína, se calculó el tiempo medio de extracción, para el proceso de lavado y el proceso difusivo, de acuerdo con la ecuación IV.3.2 y coeficiente de difusión efectivo en el interior de la hoja, mediante la ecuación IV.3.4. Los resultados se muestran en la tabla IV.79.

Se puede notar que los coeficientes de difusión efectivos para los SSEC, para el proceso de lavado son entre 15,4 y 20,6 veces mayores que los coeficientes de difusión efectivos para el proceso difusivo. La explicación de este fenómeno es similar a la expresada para los SST.

Tabla IV.79: Valores de los tiempos medios de extracción para el lavado ($T_{1/2}^w$) y la difusión ($T_{1/2}^d$), y de los coeficientes de difusión correspondiente al proceso de lavado D_{leaf}^w y al de difusión calculados, para los SSEC, a partir de los datos cinéticos de la ecuación de Patricelli et al. (1979)

Relación Yerba mate:agua g/0,2L	$T_{1/2}^w$ (s)	$T_{1/2}^d$ (s)	$D_{leaf}^w \times 10^{11}$ m.s ⁻²	$D_{leaf}^d \times 10^{11}$ m.s ⁻²	D_{leaf}^w / D_{leaf}^d
5	13,8	285,5	37,17±7,52	1,80±0,17	20,6
10	22,6	350,4	22,70±3,19	1,47±0,14	15,4
15	17,5	344,3	29,42±3,16	1,49±0,09	19,7
20	20,0	320,0	25,69±3,02	1,60±0,12	16,0
25	18,7	295,1	27,49±4,032	1,74±0,16	15,8

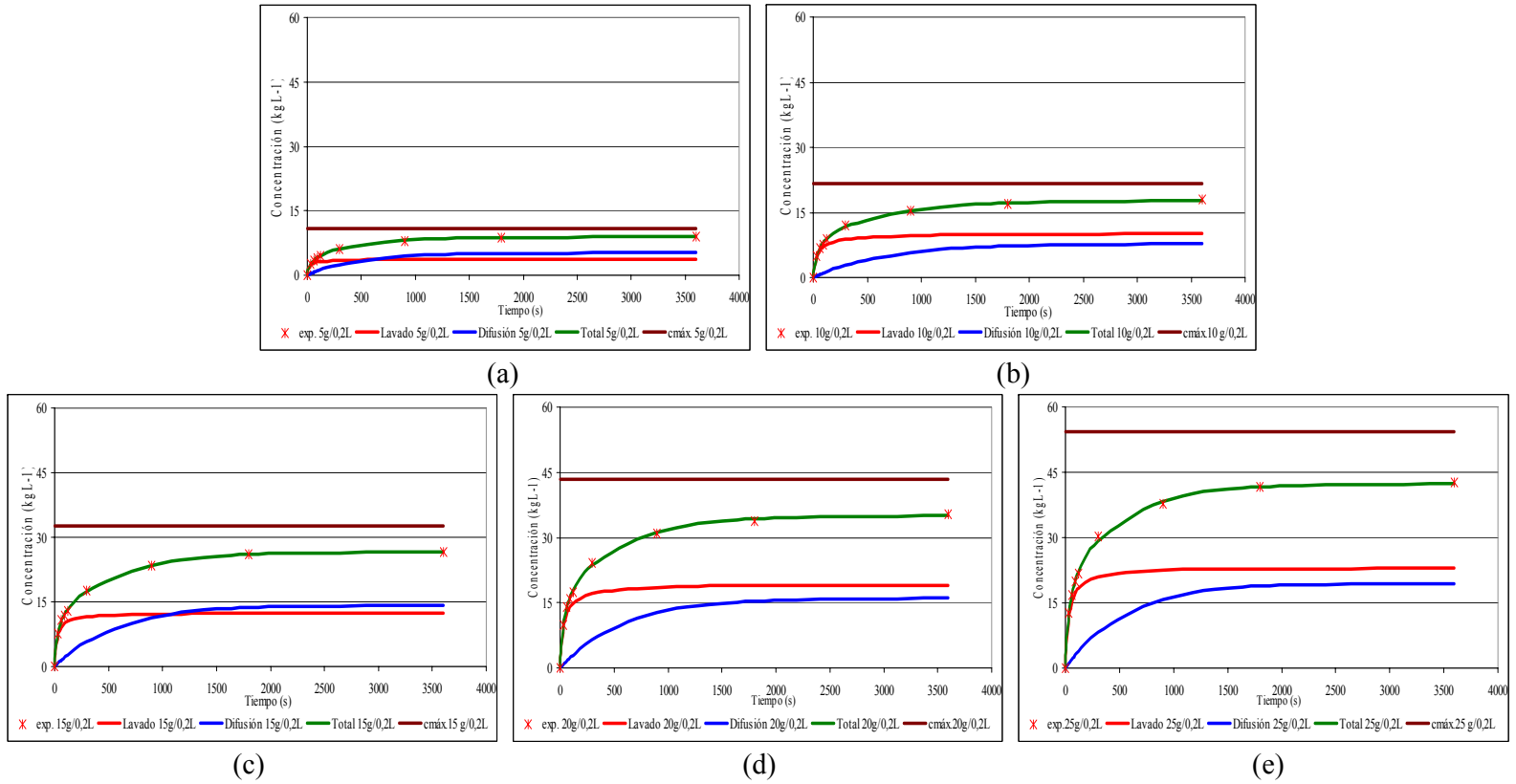


Figura IV.68: Gráficas de concentración vs tiempo para el modelo de Patricelli et al. (1979) para los resultados cinéticos de lavado y de difusión, para los SSEC: (a) 5g/0,2L; (b) 10 g/0,2L; (c) 15 g/0,2L; (d) 20 g/0,2L y (e) 25 g/0,2L

IV.4.16 *Análisis de la cinética de extracción de los compuestos solubles de la yerba mate mediante el modelo cinético propuesto.*

Se presenta aquí un modelo cinético que contempla la existencia de dos mecanismos diferentes de transferencia de masa desde la hoja hacia la solución durante el proceso de extracción sólido-liquido, la selección de las ecuaciones que representan cada uno de los mecanismos se realizó en función de las características del proceso detalladas en el párrafo IV.3.4.6. las ecuaciones propuestas para ajustar los datos experimentales son:

$$c = \frac{c_{\infty}^w \cdot t}{T_{w(1/2)} + t} + c_{\infty}^d (1 - \exp(-k_d t)) \quad IV.3.24$$

y

$$c_{\infty} = c_{\infty}^w + c_{\infty}^d \quad IV.3.29$$

El análisis de los datos al modelo propuesto, mediante la ecuación 4.1.2 se realiza mediante el software estadístico GraphPad Prism 4.0. La bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales se estudia mediante los parámetros RMSE, MBE y Error porcentual dado por las ecuaciones IV.3.28, IV.3.29 y IV.3.30.

Cafeína

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de cafeína de la yerba mate se ajustaron al modelo propuesto mediante las ecuaciones IV.3.24 y IV.3.25. La obtención de los valores de las constantes cinéticas $T_{w(1/2)}$ y c_{∞}^w y los valores de k_d y c_{∞}^d se realizó con los datos obtenidos experimentalmente mediante regresión no lineal, con el programa estadístico GraphPad Prism 4.0., los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético propuesto para la cafeína a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C, se presentan en la tabla A.73. Los resultados los valores de las constantes $T_{w(1/2)}$, k_d , c_{∞}^w , c_{∞}^d , c_{∞} de la ecuación del modelo propuesto equivalentes al tiempo medio de extracción por el mecanismo de lavado, a la constante cinética de difusión y a los valores de la concentración cuando $t \rightarrow \infty$ debido al fenómeno de lavado, de difusión y total respectivamente, juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales en función de las temperaturas de ensayo se dan en la tabla IV.80, los valores de los tiempos medios de extracción para el lavado, $T_{1/2}^w$, y la

difusión, $T_{1/2}^d$, y de los coeficientes de difusión correspondiente al proceso de difusión D_{leaf}^d y la velocidad inicial del mecanismo de lavado R_0^w , se encuentran resumidos en la tabla IV.81 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo propuesto se presentan en la figura IV.69.

Un ANOVA sobre los valores de c_∞^w , concluye que existen diferencias significativas con la temperatura, en un nivel de confianza del 95% ($P < 0.05$) para el rango entre 40 y 70 °C. Para c_∞^d un test de ANOVA muestra que existen diferencias significativas en un nivel de confianza del 95% ($P < 0.05$) para el rango de temperatura entre 40 y 70 °C. Se puede notar aquí que mientras que los valores de c_∞^w aumentan cuando la temperatura se incrementa en el caso de c_∞^d los valores disminuyen con el incremento de la temperatura. El resultado sobre el valor de c_∞ , la concentración total de la solución es que su valor no varía significativamente, en un nivel de confianza del 95%, con la temperatura ($P > 0.05$). Estas mismas conclusiones se obtuvieron mediante el análisis realizado por el modelo microestructural de Patricelli *et al.* (1979), analizado anteriormente.

Tabla IV.78: Valores de las constantes cinéticas observadas del modelo cinético propuesto y de la bondad del ajuste del modelo a la extracción acuosa de cafeína, para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Temperatura (°C)	c_∞^w (g.L ⁻¹)	c_∞^d (g.L ⁻¹)	c_∞ (g.L ⁻¹)	$T_{w(1/2)}$ (s)	$k_d \times 10^3$ (s ⁻¹)	r^2	Bondad del ajuste		
							RMSE	MBE	Error %
40	0,397±0,030	0,870±0,027	1,267±0,057	31,0±5,8	1,369±0,070	0,999	0,009	-0,00005	1,5
50	0,499±0,040	0,817±0,037	1,316±0,077	26,0±5,4	1,689±0,115	0,999	0,016	0,0011	1,5
60	0,958±0,106	0,409±0,095	1,367±0,201	75,2±12,6	1,322±0,297	0,998	0,020	-0,0011	2,9
70	1,024±0,095	0,363±0,087	1,387±0,183	34,2±13,0	2,141±0,560	0,996	0,029	-0,0005	2,4

Los datos de la bondad del ajuste para la ecuación del modelo propuesto a los datos experimentales de la extracción de cafeína, en el rango de temperaturas estudiado, muestra que la ecuación ajusta muy bien a los datos experimentales como lo indican los valores de r^2 , RMSE, MBE y del Error porcentual.

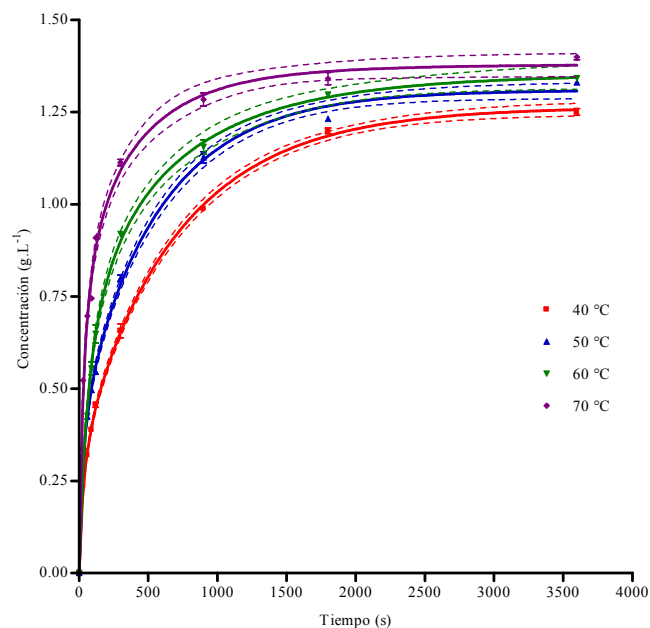


Figura IV.69: Datos experimentales y modelo cinético propuesto (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de la cafeína de hojas de yerba mate, a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Tabla IV.81: Valores del tiempo medio para el mecanismo de difusión, el coeficiente de difusión del mecanismo de lavado, el factor de obstáculo del mecanismo de difusión, la velocidad inicial del mecanismo de lavado y la relación entre la concentración de equilibrio de lavado respecto de la concentración de equilibrio total, para la extracción acuosa de cafeína de hojas de yerba mate, obtenidas a partir de los parámetros del modelo propuesto, para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C..

Temperatura (°C)	$T_{d(1/2)}$ (s)	$D_{leaf}^d \times 10^{11}$ m.s ⁻²	$D_{aq} \times 10^{11}$ m ² s ⁻¹	HF _d	R_0 g.L ⁻¹ .s ⁻¹	$\frac{c_{\infty}^w}{c_{\infty}}$
40	506,3	1,014±0,051	98,90	97,5	0,0128±0,0034	0,31
50	410,4	1,252±0,082	120,17	96,0	0,0192±0,0055	0,38
60	524,3	0,979±0,220	145,88	149,0	0,0127±0,0035	0,70
70	323,7	1,587±0,414	176,01	110,9	0,0291±0,0083	0,74

La proporción de la concentración final que se debe al mecanismo de transferencia de masa de lavado para la cafeína se encuentra en el rango del 31 al 74 % de la concentración total, incrementándose cuando se aumenta la temperatura ($P < 0,05$). Como se mencionó anteriormente, esto puede deberse a que el incremento de temperatura favorece la rápida disolución de la cafeína, y probablemente la separación de sus complejos con los polifenoles y su pequeño tamaño molecular permiten una rápida transferencia a través de las membranas. Las diferencias entre las concentraciones finales y las velocidades de extracción por los diferentes mecanismos se pueden ver en la figura IV.70.

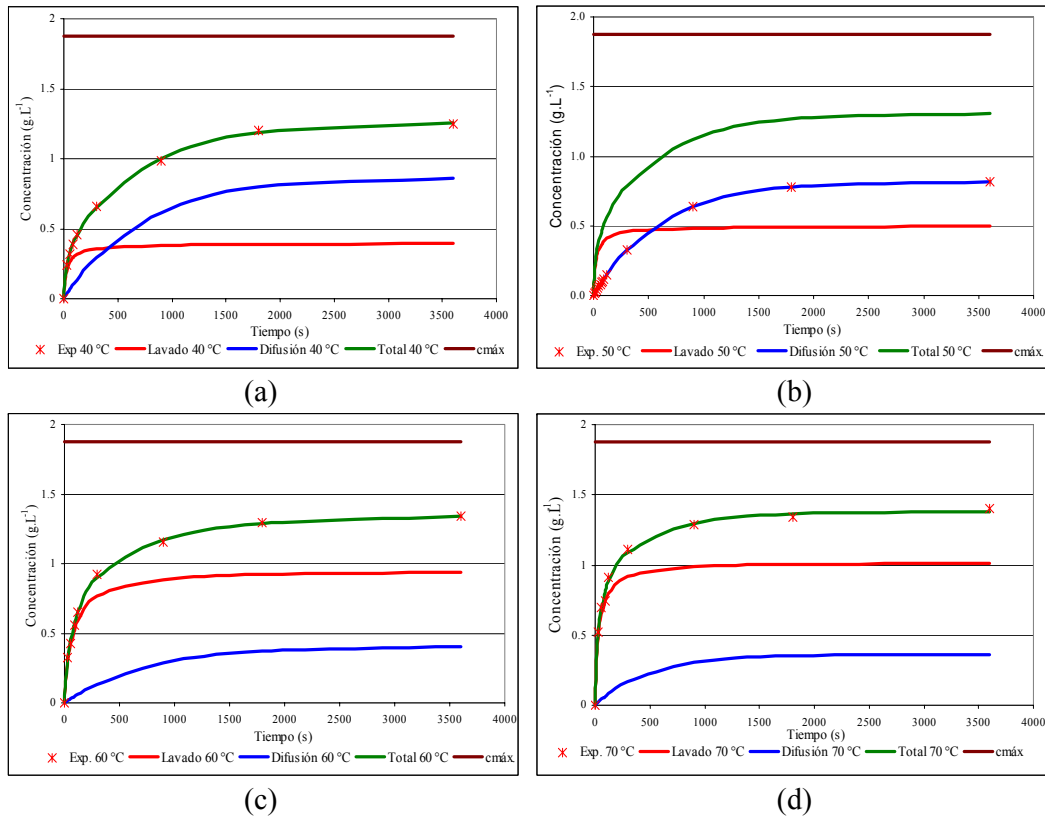


Figura IV.67: Gráficas de concentración vs tiempo para el modelo propuesto para los resultados cinéticos de lavado y de difusión, para la cafeína: (a) 40 °C; (b) 50 °C; (c) 60 °C y (d) 70 °C.

El tiempo medio de extracción de la cafeína por el mecanismos de lavado varía entre 26 y 75,2 segundo y a pesar de que un ANOVA indica que existen diferencias significativas, al 95 % de nivel de confianza, entre los tiempos cuando se varían las temperaturas, un test de Tuckey indica que el único valor diferente es el correspondiente a la temperatura de 60 °C, que aparece como un valor anormal, entre los demás valores no existen diferencias significativas. Los tiempos medios de extracción correspondientes al mecanismo de difusión varían entre 323,7 y 524,3 segundo, siendo de 7 a 16,3 veces más elevados que los correspondientes al mecanismo de lavado. Estos tiempos son claros indicadores de las diferencias de velocidad entre los dos mecanismos.

En la tabla IV.81 se observan los valores de los coeficientes de difusión del mecanismo de difusión y los valores de los factores de obstáculos correspondientes. Estos valores de los factores de obstáculos son entre 37,5 y un 140,3 % mayores que los factores de obstáculos calculados a partir del modelo cinético de Spiro y Jago (1982). Esto es lógico dado que en este modelo existen dos mecanismos paralelos de transferencia de masa de la estructura de la hoja a la solución, mientras que el de Spiro y Jago (1982) considera un solo mecanismo y el rápido incremento de la concentración inicial lo justifica con una constante “a”, valor de la intersección en el eje “y”, en la linealización de la ecuación de pseudo primer orden. Queda claramente justificado mediante el modelo propuesto el rápido incremento de la concentración en los instantes iniciales del proceso de extracción.

Mediante un ANOVA con un posterior test de Tukey se determina que la temperatura no tiene una influencia significativa sobre los valores de las constantes cinéticas y los coeficientes de difusión derivados de ellas ($P > 0,05$).

La velocidad inicial del proceso de lavado calculada a partir de:

$$R_0 = \frac{c_\infty^w}{T_{w(1/2)}} \quad IV.3.26$$

También muestra un ANOVA que los valores son significativamente distintos ($P < 0,05$) sin embargo realizado un posterior test de Tukey se nota que solo el valor de la velocidad correspondiente a 70 °C es diferente a la velocidad de 40 y de 60 °C, el resto de los pares de datos comparados muestran un valor de ($P > 0,05$), es decir que no se

puede asegurar que la temperatura tenga una influencia significativa sobre el valor de la velocidad inicial del mecanismo de lavado.

Sólidos solubles totales

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de los SST de la yerba mate se ajustaron al modelo propuesto mediante las ecuaciones IV.3.24 y IV.3.25 los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético propuesto para los SST a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C, se observan en la tabla A.74. Los resultados los valores de las constantes $T_{w(1/2)}$, k_d , c_∞^w , c_∞^d , c_∞ de la ecuación del modelo propuesto equivalentes al tiempo medio de extracción por el mecanismo de lavado, a la constante cinética de difusión y a los valores de la concentración cuando $t \rightarrow \infty$ debido al fenómeno de lavado, de difusión y total respectivamente, juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales en función de las temperaturas de ensayo se presentan en la tabla IV.82, los valores de los tiempos medios de extracción para el lavado, $T_{1/2}^w$, y la difusión, $T_{1/2}^d$, y de los coeficientes de difusión correspondiente al proceso de difusión D_{leaf}^d y la velocidad inicial del mecanismo de lavado R_0^w , se encuentran resumidos en la tabla IV.83 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo de Patricelli *et al.* (1979) se muestran en la figura IV.71.

Un ANOVA sobre los valores de c_∞^w , para los SST, concluye que existen diferencias significativas con la temperatura ($P < 0.05$) para el rango de temperatura entre 40 y 70 °C. Para c_∞^d un ANOVA muestra que existen diferencias significativas ($P < 0,05$) para el rango de temperatura entre 40 y 70 °C. Se puede notar aquí que mientras que los valores de c_∞^w aumentan cuando la temperatura se incrementa en el caso de c_∞^d los valores disminuyen con el incremento de la temperatura. El resultado sobre el valor de c_∞ , la concentración total de la solución es que su valor no varía significativamente con la temperatura ($P > 0,05$). Estas mismas conclusiones, para los SST, se obtuvieron mediante el análisis realizado por el modelo microestructural de Patricelli *et al.* (1979), analizado anteriormente.

Los datos de la bondad del ajuste para la ecuación del modelo propuesto a los datos experimentales de la extracción de SST, en el rango de temperaturas estudiado, muestra

que la ecuación ajusta muy bien a los datos experimentales como lo indican los valores de r^2 , RMSE, MBE y del Error porcentual.

Tabla IV.82: Valores de las constantes cinéticas observadas del modelo cinético propuesto, y de la bondad del ajuste del modelo a la extracción acuosa de los SST, para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Temperatura (°C)	c_{∞}^w (g.L ⁻¹)	c_{∞}^d (g.L ⁻¹)	c_{∞} (g.L ⁻¹)	$T_{w(1/2)}$ (s)	$k_d \times 10^3$ (s ⁻¹)	r^2	Bondad del ajuste		
							RMSE	MBE	Error %
40	13,95±1,73	25,28±1,56	39,23±1,56	30,1±9,2	1,397±0,139	0,999	0,288	-0,00149	1,3
50	17,56±2,54	23,84±2,32	41,40±4,78	25,9±9,8	1,586±0,241	0,999	0,503	-0,0054	1,2
60	22,74±2,77	19,59±2,53	42,33±5,20	35,7±9,0	1,769±0,280	0,999	0,362	-0,0092	1,3
70	25,73±4,40	18,10±4,03	43,83±8,40	34,4±12,2	1,887±0,500	0,998	0,731	-0,0031	2,2

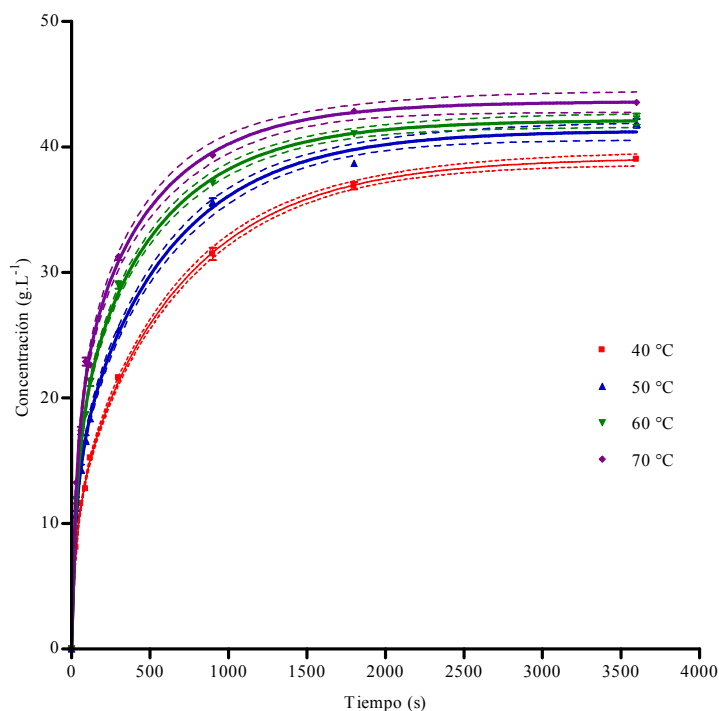


Figura IV.71: Datos experimentales y modelo cinético propuesto (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de los SST de hojas de yerba mate, a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

La proporción de la concentración final que se debe al mecanismo de transferencia de masa de lavado para la cafeína se encuentra en el rango del 36 al 59 % de la concentración total, incrementándose cuando se aumenta la temperatura ($P < 0,05$). Como ya se expresó anteriormente al analizar el modelo de Patricelli *et al.* (1979), esto puede deberse a que los componentes polifenólicos, mayoritarios dentro de este grupo,

forman complejos entre sí, con la cafeína y aún con algunos cationes metálicos, cuya ruptura es favorecida por el incremento de la temperatura, con lo que la transferencia de masa se haría en unidades más pequeñas de las moléculas individuales y no en los complejos de mayor tamaño (Jaganyi y Madlala, 2000). Las diferencias entre las concentraciones finales y las velocidades de extracción por los diferentes mecanismos se pueden ver en la figura IV.72.

Tabla IV.83: Valores del tiempo medio para el mecanismo de difusión, el coeficiente de difusión para el mecanismo difusivo, la velocidad inicial del mecanismo de lavado y la relación entre la concentración de equilibrio de lavado respecto de la concentración de equilibrio total, para la extracción acuosa de los SST de hojas de yerba mate, obtenidas a partir de los parámetros del modelo propuesto, para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C..

Temperatura (°C)	$T_{d(1/2)}$ (s)	$D_{leaf}^d \times 10^{11}$ m.s ⁻²	R_0 g.L ⁻¹ .s ⁻¹	$\frac{c_{\infty}^w}{c_{\infty}}$
40	496,2	1,035±0,031	0,462±0,096	0,36
50	437,0	1,175±0,068	0,677±0,171	0,42
60	391,8	1,311±0,004	0,637±0,115	0,54
70	367,3	1,398±0,063	0,748±0,189	0,59

El tiempo medio de extracción de los SST por el mecanismos de lavado varía entre 25,9 y 35,7 segundos, un ANOVA indica que no existen diferencias significativas entre los tiempos cuando se varían las temperaturas ($P > 0,05$). Los tiempos medios de extracción correspondientes al mecanismo de difusión varían entre 367,3 y 496,2 segundos, siendo de 10,7 a 16,8 veces más elevados que los correspondientes al mecanismo de lavado. Estos tiempos son claros indicadores de las diferencias de velocidad entre los dos mecanismos. El tiempo medio de extracción por el mecanismo de difusión disminuye cuando se incrementa la temperatura de manera significativa ($P < 0,05$).

La constante cinética del mecanismo difusivo, k , también fue analizada mediante un ANOVA y existe una dependencia significativa con la temperatura ($P < 0,05$). Los valores de las constantes y de los coeficientes de difusión de los SST, son del mismo orden de magnitud que los de la cafeína.

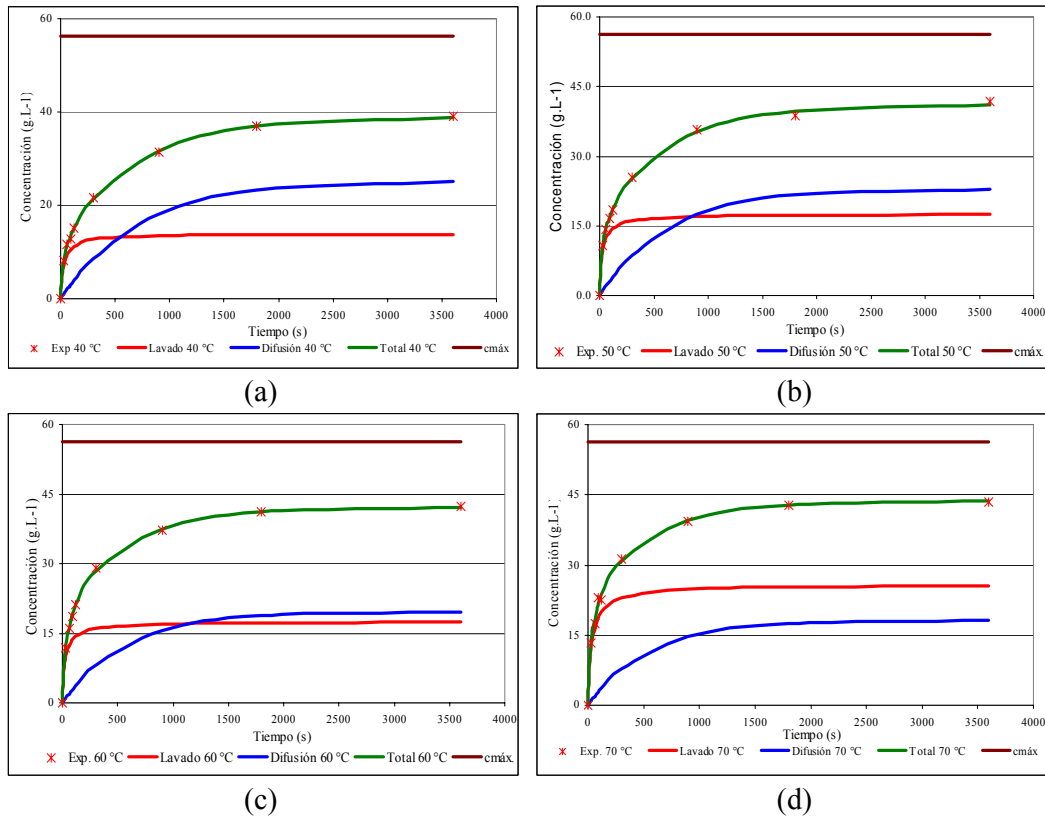


Figura IV.72: Gráficas de concentración vs tiempo para el modelo propuesto para los resultados cinéticos de lavado y de difusión, para los SST: (a) 40 °C; (b) 50 °C; (c) 60 °C y (d) 70 °C.

El valor de las velocidades iniciales de extracción de los SST es de 35 a 50 veces mayor que el de la cafeína. Este hecho es de esperar dado que las fuerzas impulsoras iniciales de la transferencia de masa, determinada por la diferencia de concentraciones es muchísimo mayor para los SST que para la cafeína, como se puede ver en las figuras IV.70 y IV.72.

Sólidos solubles excluida la cafeína

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de los SSEC de la yerba mate se ajustaron al modelo propuesto mediante las ecuaciones IV.3.24 y IV.3.25, los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético propuesto para los SST a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C, se presentan en la tabla A.75. Los resultados los valores de las constantes $T_{w(1/2)}$, k_d , c_∞^w , c_∞^d , c_∞ de la ecuación del modelo propuesto equivalentes al tiempo medio de extracción por el mecanismo de lavado, a la constante cinética de difusión y a los valores de la concentración cuando $t \rightarrow \infty$ debido al fenómeno de lavado, de difusión y total respectivamente, juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales en función de las temperaturas de ensayo se muestran en la tabla IV.84, los valores de los tiempos medios de extracción para el lavado, $T_{1/2}^w$, y la difusión, $T_{1/2}^d$, y de los coeficientes de difusión correspondiente al proceso de difusión D_{leaf}^d y la velocidad inicial del mecanismo de lavado R_0^w , se encuentran resumidos en la tabla IV.85 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo propuesto se presentan en la figura IV.73.

Un ANOVA sobre los valores de c_∞^w , para los SSEC, concluye que existen diferencias significativas con la temperatura ($P < 0.05$) para el rango de 40 a 70 °C. Para c_∞^d un test de ANOVA muestra que existen diferencias significativas en un nivel de confianza del 95% ($P < 0.05$) para el rango de temperatura entre 40 y 70 °C. Se puede notar aquí, como en los casos anteriores en el análisis de este modelo, que mientras que los valores de c_∞^w aumentan cuando la temperatura se incrementa en el caso de c_∞^d los valores disminuyen con el incremento de la temperatura. El resultado sobre el valor de c_∞ , la concentración total de la solución es que su valor no varía significativamente, con la temperatura ($P > 0,05$). Estas mismas conclusiones, para los SSEC, se obtuvieron mediante el análisis

realizado por el modelo microestructural de Patricelli *et al.* (1979), analizado anteriormente.

Tabla IV.84: Valores de las constantes cinéticas observadas del modelo cinético propuesto, y de la bondad del ajuste del modelo a la extracción acuosa de los SSEC, para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Temperatura (°C)	c_{∞}^w (g.L ⁻¹)	c_{∞}^d (g.L ⁻¹)	c_{∞} (g.L ⁻¹)	$T_{w(1/2)}$ (s)	$k_d \times 10^3$ (s ⁻¹)	r^2	Bondad del ajuste		
							RMSE	MBE	Error %
40	13,55±0,84	24,42±0,75	37,96±1,59	30,1±4,5	1,398±0,066	0,999	0,285	-0,00419	1,3
50	17,06±1,23	23,03±1,12	40,09±2,35	25,9±4,7	1,582±0,117	0,999	0,487	-0,0050	1,2
60	21,90±1,34	19,07±1,22	40,97±2,56	35,0±4,4	1,779±0,135	0,999	0,346	-0,0105	1,3
70	24,69±2,13	17,759±1,95	42,44±4,07	34,4±5,9	1,885±0,242	0,997	0,750	-0,0008	2,4

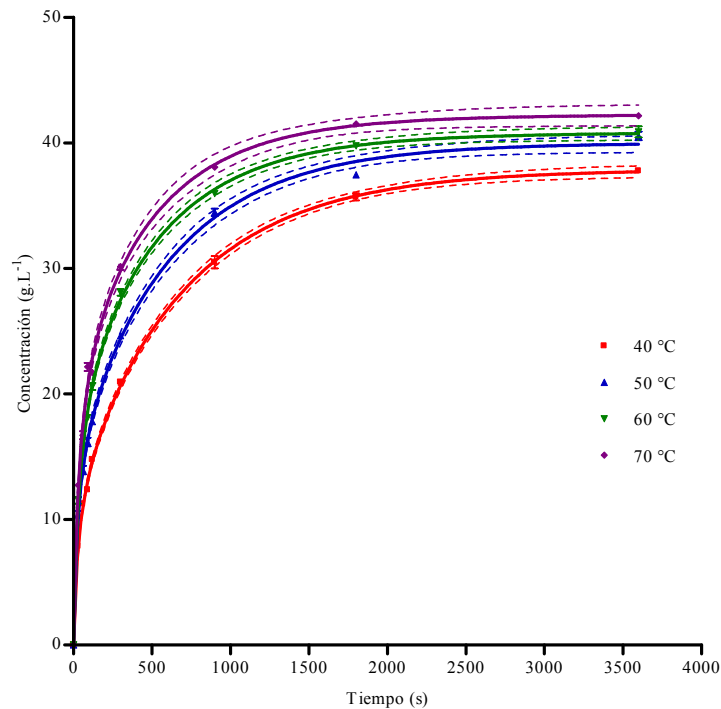


Figura IV.73: Datos experimentales y modelo cinético propuesto (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de los SSEC de hojas de yerba mate, a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Los datos de la bondad del ajuste para la ecuación del modelo propuesto a los datos experimentales de la extracción de los SSEC, en el rango de temperaturas estudiado, muestra que la ecuación ajusta muy bien a los datos experimentales como lo indican los valores de r^2 , RMSE, MBE y del Error porcentual.

Tabla IV. 85: valores del tiempo medio para el mecanismo de difusión, el coeficiente de difusión para el mecanismo de difusión, la velocidad inicial del mecanismo de lavado y la relación entre la concentración de equilibrio de lavado respecto de la concentración de equilibrio total, para la extracción acuosa de los SSEC de hojas de yerba mate, obtenidas a partir de los parámetros del modelo propuesto, para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

Temperatura (°C)	$T_{d(1/2)}$ (s)	D_{leaf}^d m.s ⁻²	R_0 g.L ⁻¹ .s ⁻¹	$\frac{c_\infty^w}{c_\infty}$
40	495,8	1,036±0,126	0,450±0,094	0,36
50	438,1	1,172±0,173	0,658±0,168	0,43
60	389,6	1,318±0,198	0,627±0,115	0,53
70	367,7	1,397±0,282	0,718±0,185	0,58

La proporción de la concentración final que se debe al mecanismo de transferencia de masa de lavado para la cafeína se encuentra en el rango del 36 al 58 % de la concentración total, incrementándose cuando se aumenta la temperatura (P<0,05). Las explicaciones dadas cuando se analiza los SST son completamente válidos para este caso dado que los SSEC son el 96,6 % de los SST. Las diferencias entre las concentraciones finales y las velocidades de extracción por los diferentes mecanismos se pueden ver en la figura IV.74.

El tiempo medio de extracción de los SSEC por el mecanismos de lavado varía entre 25,9 y 35,0 segundos, un ANOVA indica que no existen diferencias significativas, entre los tiempos cuando se varían las temperaturas (P>0,05). Los tiempos medios de extracción correspondientes al mecanismo de difusión varían entre 367,7 y 495,8 segundos, siendo de 10,7 a 16,9 veces más elevados que los correspondientes al mecanismo de lavado. Estos tiempos son claros indicadores de las diferencias de velocidad entre los dos mecanismos. El tiempo medio de extracción por el mecanismo de difusión disminuye cuando se incrementa la temperatura de manera significativa (P<0,05).

La constante cinética del mecanismo difusivo, k, también fue analizada mediante un ANOVA y existe una dependencia significativa con la temperatura (P<0,05). Los valores de las constantes y de los coeficientes de difusión de los SSEC, son del mismo orden de magnitud que para los SST y la cafeína.

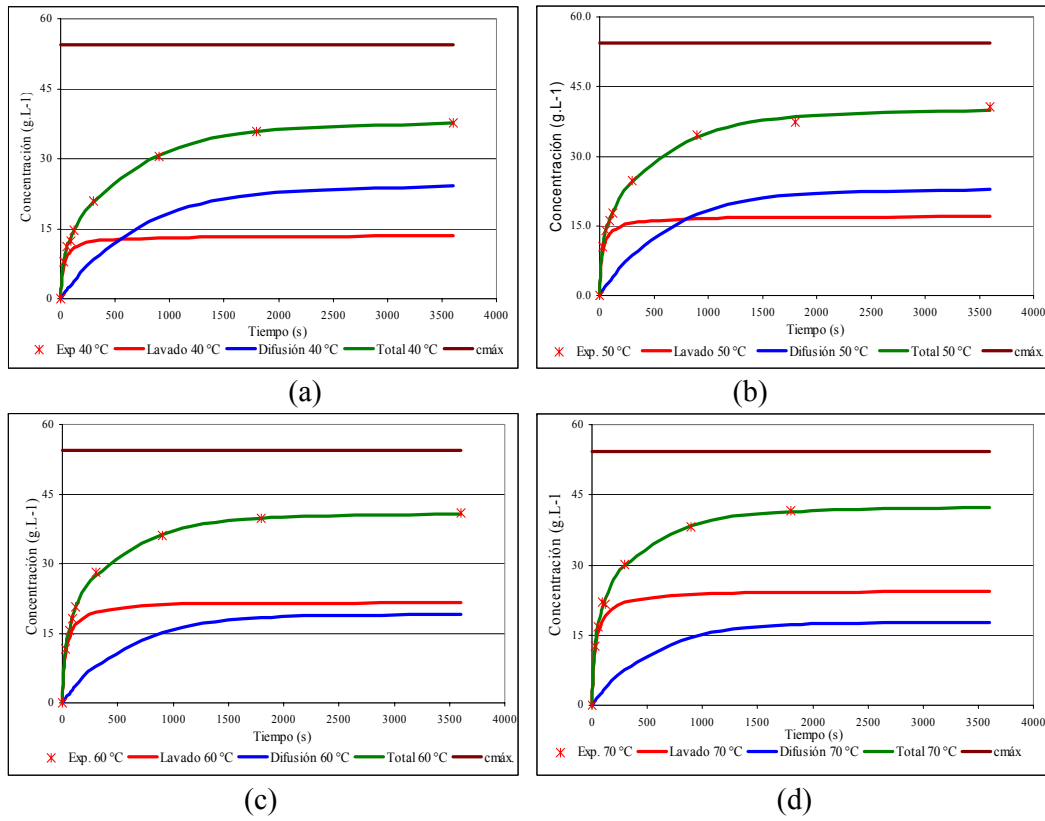


Figura IV.74: Gráficas de concentración vs tiempo para el modelo propuesto para los resultados cinéticos de lavado y de difusión, para los SSEC: (a) 40 °C; (b) 50 °C; (c) 60 °C y (d) 70 °C.

IV.4.17 *Análisis de la variación de los parámetros de la ecuación del modelo propuesto con la temperatura*

La influencia de la temperatura sobre los parámetros cinéticos del modelo se realizó mediante la ecuación de Arrhenius, se determina la energía de activación para los parámetros de la ecuación del modelo propuesto que se encuentran influenciados por la temperatura. Los valores de las concentraciones de equilibrio y de las temperaturas medias de extracción se correlacionaron con la temperatura mediante correlación lineal. Los datos fueron analizados estadísticamente con el programa estadístico GraphPad Prism 4.0.

Cafeína

Como se informó más arriba, salvo los valores de c_{∞}^w y de c_{∞}^d , las concentraciones de equilibrio de la solución correspondiente a los mecanismos de lavado y difusión respectivamente, que son significativamente influenciados por la temperatura, los demás parámetros no lo son.

Sólidos solubles totales

De los dos parámetros cinéticos de la ecuación del modelo propuesto que tienen en cuenta el mecanismo de lavado uno, el $T_{w(1/2)}$ es independiente de la temperatura como se dijo más arriba. El valor de c_{∞}^w depende de la temperatura y su relación viene dada por la ecuación:

$$c_{\infty}^w = 0.3652 (\pm 0.00727) \times T (^{\circ}\text{C}) \quad r^2 = 0,990 \quad \text{IV.4.48}$$

El valor de la concentración a $t \rightarrow \infty$ para el mecanismo de difusión también es una función de la temperatura de acuerdo con la ecuación IV.4.45:

$$c_{\infty}^d = -0.2579 (\pm 0.03939) \times T (^{\circ}\text{C}) + 35.89 (\pm 2.211) \quad r^2 = 0,955 \quad \text{IV.4.49}$$

La constante cinética del mecanismo de difusión, k , depende de la temperatura. Aplicando la ecuación de Arrhenius a esta constante la gráfica $\ln(k)$ vs $1/T$ se obtiene una pendiente de $-1074 \pm 92,54$ °K que da una energía de activación de Arrhenius de $9,7 \pm 0,8$ kJ.mol⁻¹ con un coeficiente de correlación r^2 de 0,985. Valor comparable con el

obtenido para la constante cinética del mecanismo de difusión por el modelo de Patricelli *et al.* (1979) de $11,8 \pm 1,6$ kJ.mol⁻¹.

La velocidad inicial del mecanismo de lavado para los SST se determinó que es influenciada significativamente con la temperatura, incrementándose con el incremento de la temperatura. Aplicando la ecuación de Arrhenius da una pendiente de -2640 ± 453.8 °K, lo que da una energía de activación de $21,9 \pm 3,8$ kJ.mol⁻¹ ($r^2 = 0,772$).

Sólidos solubles excluida la cafeína

El valor de $T_{w(1/2)}$ para el proceso de lavado no varía significativamente con la temperatura, el valor de la concentración de equilibrio para el proceso de lavada si es una función significativa de la temperatura, esta función se puede representar con la ecuación *IV.4.50*:

$$c_{\infty}^w = 0.3522 (\pm 0.00559) \times T(^{\circ}\text{C}) \quad r^2 = 0,984 \quad \text{IV.4.50}$$

Para la concentración de equilibrio del mecanismo de difusión, la función está representada por la ecuación *IV.4.51*:

$$c_{\infty}^d = -0.2394 (\pm 0.03692) \times T(^{\circ}\text{C}) + 34.23 (\pm 2.072) \quad r^2 = 0,955 \quad \text{IV.4.51}$$

Aplicando Arrhenius a los valores de la constante cinética, k, de difusión se tiene que la gráfica ln(k) vs 1/T da una pendiente de -1077 ± 104.9 °K, lo que da una energía de activación de Arrhenius de $10,9 \pm 1,7$ kJ.mol⁻¹ con un coeficiente de correlación r^2 de 0,982. Valor compatible con el obtenido a partir del modelo de Spiro y Jago (1982) para los SSEC de $14,00 \pm 1,50$ kJ mol⁻¹.

La velocidad inicial del mecanismo de lavado para los SSEC se determinó que es influenciada significativamente con la temperatura, incrementándose con el incremento de la temperatura. Aplicando la ecuación de Arrhenius da una pendiente de -2599 ± 469.8 °K, lo que da una energía de activación de $21,6 \pm 3,9$ kJ.mol⁻¹ ($r^2 = 0,772$).

IV.4.18 *Análisis de la variación de los parámetros de la ecuación del modelo propuesto con la relación yerba:agua.*

El estudio de la influencia de la relación sólido líquido sobre los parámetros del modelo cinético propuesto se realizó para las relaciones yerba agua de: 5, 10, 25, 20 y 25 g de yerba mate/0,2 L de agua. Los resultados de las corridas experimentales se dan en las tablas A.39, A.40 y A.41 para la cafeína, los SST y los SSEC. En los párrafos siguientes se dan los resultados y su análisis para cada uno de los componentes.

Cafeína

Los datos cinéticos para la extracción acuosa de cafeína de la yerba mate se ajustaron al modelo propuesto mediante las ecuaciones IV.3.24 y IV.3.25, los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético propuesto para la cafeína a relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L. se muestran en la tabla A.76. Los resultados de los valores de las constantes $T_{w(1/2)}$, k_d , c_∞^w , c_∞^d , c_∞ de la ecuación del modelo propuesto equivalentes al tiempo medio de extracción por el mecanismo de lavado, a la constante cinética de difusión y a los valores de la concentración cuando $t \rightarrow \infty$ debido al fenómeno de lavado, de difusión y total respectivamente, juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales en función de las temperaturas de ensayo se presentan en la tabla IV.86, los valores de los tiempos medios de extracción para la difusión, $T_{1/2}^d$, del coeficiente correspondiente al proceso de difusión D_{leaf}^d , la velocidad inicial del mecanismo de lavado R_0^w y de la relación entre las concentraciones de equilibrio de lavado a la de difusión c_∞^w/c_∞ , se encuentran resumidos en la tabla IV.87 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo propuesto se presentan en la figura IV.75.

Los datos de la bondad del ajuste para la ecuación del modelo propuesto a los datos experimentales de la extracción de cafeína, en el rango de relaciones yerba mate:agua estudiado, muestra que la ecuación ajusta muy bien a los datos experimentales como lo indican los valores de r^2 , RMSE, MBE y del Error porcentual.

Tabla IV.86: Valores de las constantes cinéticas observadas del modelo cinético propuesto, y de la bondad del ajuste del modelo a la extracción acuosa de la cafeína, para las relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L, a 70 °C.

Relación Yerbamate:agua g/0,2L	c_{∞}^w (g.L ⁻¹)	c_{∞}^d (g.L ⁻¹)	c_{∞} (g.L ⁻¹)	$T_{w(1/2)}$ (s)	$k_d \times 10^3$ (s ⁻¹)	r^2	Bondad del ajuste		
							RMSE	MBE	Error %
5	0,093±0,015	0,165±0,014	0,258±0,028	10,4±6,9	1,818±0,327	0,998	0,003	0,00002	1,5
10	0,169±0,014	0,350±0,013	0,519±0,027	15,8±4,0	2,378±0,134	0,999	0,004	-0,0001	0,9
15	0,398±0,060	0,335±0,054	0,733±0,114	26,5±10,1	1,645±0,404	0,999	0,006	0,0000	1,2
20	0,564±0,070	0,490±0,064	1,055±0,134	40,0±10,0	1,575±0,257	0,999	0,008	-0,0001	1,1
25	1,025±0,095	0,362±0,087	1,387±0,183	34,3±6,3	2,139±0,559	0,996	0,029	-0,0005	2,4

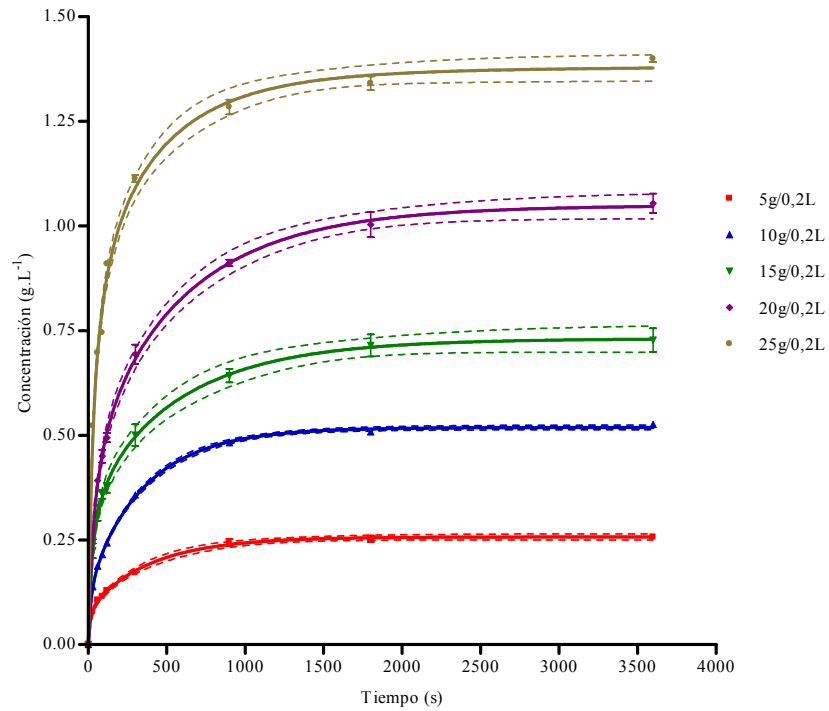


Figura IV.75: Datos experimentales y modelo cinético propuesto (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de la cafeína de hojas de yerba mate, a las relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L, a 70 °C.

Tabla IV.87: Valores del tiempo medio para el mecanismo de difusión, la velocidad inicial del mecanismo de lavado y la relación entre la concentración de equilibrio de lavado respecto de la concentración de equilibrio total, para la extracción acuosa de la cafeína de hojas de yerba mate, obtenidas a partir de los parámetros del modelo propuesto, para las relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L, a 70 °C.

Relación Yerbamate:agua g/0,2L	$T_{d(1/2)}$ (s)	$D_{leaf}^d \times 10^{11}$ m.s ⁻²	$D_{aq}^d \times 10^{11}$ m.s ⁻²	HF _d	R_0 g.L ⁻¹ .s ⁻¹	$\frac{c_{\infty}^w}{c_{\infty}}$
5	277,9	1,848±0,154	176,01	95,2	0,0089±0,0027	0,36
10	261,2	1,967±0,153	176,01	89,5	0,1069±0,0014	0,33
15	421,4	1,219±0,112	176,01	144,4	0,0150±0,0025	0,54
20	439,8	1,168±0,100	176,01	150,6	0,0142±0,0014	0,53
25	324,1	1,585±0,147	176,01	111,0	0,0299±0,0023	0,74

Un ANOVA sobre los valores de c_{∞}^w , concluye que existen diferencias significativas con la relación yerba mate:agua (P<0.05) para el rango de 5 a 25 g /0,2 L. Para c_{∞}^d un test de ANOVA muestra que existen diferencias significativas (P<0,05) para el rango relaciones yerba mate:agua de 5 a 25 g /0,2 L. Los valores de c_{∞}^w y de c_{∞}^d aumentan cuando la relación yerba:agua se incrementa. El valor de c_{∞} , la concentración total de la solución varía significativamente, con la relación yerba:agua (P<0.05), incrementándose su valor cuando se aumenta esta relación el rango de 5 a 25 g /0,2 L. Los resultados presentados se ajustan con los resultados obtenidos de la aplicación del modelo propuesto

Las concentraciones de c_{∞}^w , y de c_{∞} varían linealmente con la relación yerba mate agua de acuerdo a las ecuaciones IV.4.52, IV.4.53:

$$c_{\infty}^w = 0,0334(\pm 0,0039)x(\text{yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,925 \quad IV.4.52$$

$$c_{\infty} = 0,0540(\pm 0,00122).10^{-3} x(\text{yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,990 \quad IV.4.53$$

para c_{∞}^d no se encontró una correlación sencilla que ajuste los valores.

La proporción de la concentración final que se debe al mecanismo de transferencia de masa de lavado para la cafeína se encuentra en el rango del 33 al 74 % de la concentración total, con una tendencia a aumentar cuando se incrementa la relación yerba mate:agua (P<0,0001), aunque no sigue un patrón determinado en este incremento. Las diferencias entre las concentraciones finales y las velocidades de extracción por los diferentes mecanismos se pueden ver en la figura IV.76.

El modelo propuesto, predice para la cafeína un mayor porcentaje de transferencia de masa por el proceso de lavado que el modelo planteado por Patricelli *et al.* (1979), como se puede ver en la tabla IV.88 al observar las relaciones entre las concentraciones de equilibrio del mecanismo de lavado a la total alcanzadas en ambos modelos. Se puede notar además que esta diferencia se incrementa al aumentarse la relación yerba mate:agua.

Tabla IV.88: Relaciones entre la concentración de equilibrio para la transferencia de masa por el mecanismo de lavado a la transferencia total, para el modelo propuesto y el modelo de Patricelli *et al.* (1979), para la cafeína, para las relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L, a 70 °C.

Relación Yerba mate agua g/0,2L	(1) $\frac{c_{\infty}^w}{c_{\infty}}$ Modelo Patricelli	(2) $\frac{c_{\infty}^w}{c_{\infty}}$ Modelo propuesto	Relación $\frac{(2)}{(1)}$
5	0,32	0,36	1,14
10	0,26	0,33	1,29
15	0,41	0,54	1,31
20	0,37	0,53	1,44
25	0,43	0,74	1,71

Los tiempos medios de extracción para el proceso difusivo son entre 9,5 a 26,7 veces mayores que los tiempos medios de extracción por el mecanismo de lavado. Esta relación disminuye al incrementarse la relación yerba:agua, dado que los tiempos medios de extracción de lavado $T_{w(1/2)}$ disminuyen con la relación yerba:agua ($P < 0,05$).

Las constantes cinéticas del mecanismo de difusión no varían con la relación yerba:agua, un test de Tukey indica que solo son diferentes, al 95% de nivel de confianza, las correspondientes a las relaciones yerba:agua de 5 a 25g/0,2L.

Los valores de los factores de obstrucción HF_d , correspondientes al mecanismo difusivo son entre 5,19 y 87,18 % mayores que los calculados mediante el modelo de Spiro y Jago (1982), para el proceso global de extracción, ver tabla Tabla IV.49bis.

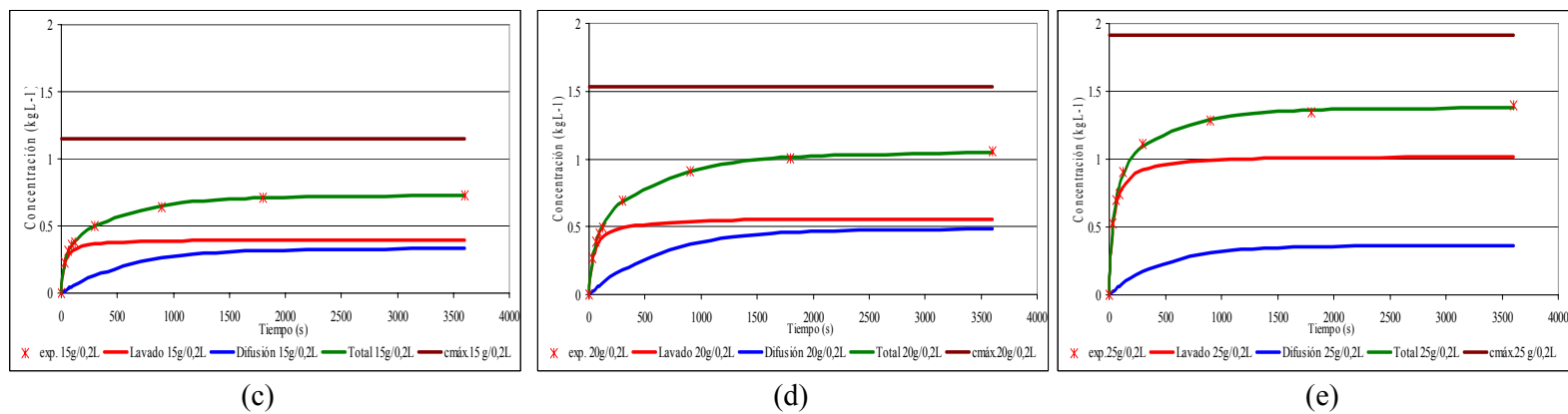
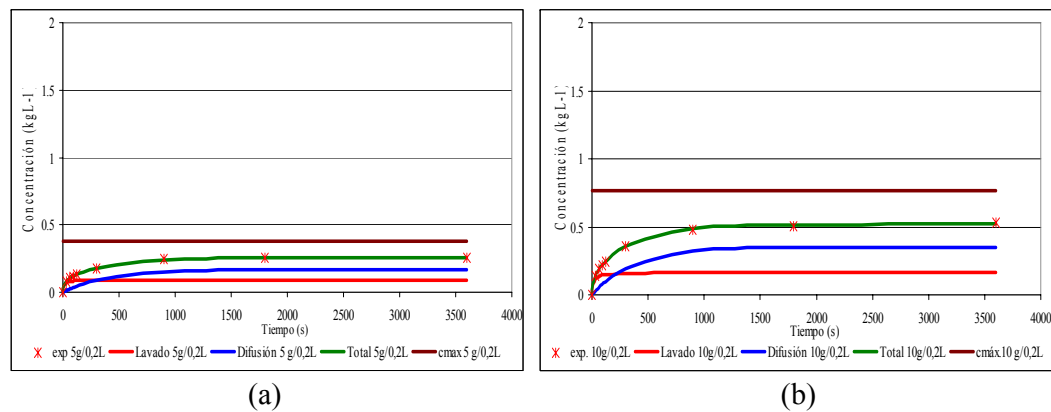


Figura IV.76: Gráficas de concentración vs tiempo para el modelo propuesto para los resultados cinéticos de lavado y de difusión, para la cafeína: (a) 5g/0,2L; (b) 10 g/0,2L; (c) 15 g/0,2L; (d) 20 g/0,2L y (e) 25 g/0,2L

Sólidos solubles totales

Los datos cinéticos para la extracción acuosa los SST de la yerba mate se ajustaron al modelo propuesto mediante las ecuaciones IV.3.24 y IV.3.25, los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético propuesto para los SST a relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L. se muestran en la tabla A.77. Los resultados los valores de las constantes $T_{w(1/2)}$, k_d , c_∞^w , c_∞^d , c_∞ de la ecuación del modelo propuesto equivalentes al tiempo medio de extracción por el mecanismo de lavado, a la constante cinética de difusión y a los valores de la concentración cuando $t \rightarrow \infty$ debido al fenómeno de lavado, de difusión y total respectivamente, juntamente con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales en función de las temperaturas de ensayo se presentan en la tabla IV.89, los valores de los tiempos medios de extracción para la difusión, $T_{1/2}^d$, del coeficiente correspondiente al proceso de difusión D_{leaf}^d , la velocidad inicial del mecanismo de lavado R_0^w y de la relación entre las concentraciones de equilibrio de lavado a la de difusión c_∞^w/c_∞ , se encuentran resumidos en la tabla IV.90 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo propuesto se presentan en la figura IV.77.

Los datos de la bondad del ajuste para la ecuación del modelo propuesto a los datos experimentales de la extracción de los SST, en el rango relaciones yerba mate:agua estudiado, muestra que la ecuación ajusta muy bien a los datos experimentales como lo indican los valores de r^2 , RMSE, MBE y del Error porcentual.

Tabla IV.89: Valores de las constantes cinéticas observadas del modelo cinético propuesto, y de la bondad del ajuste del modelo a la extracción acuosa de los SST, para las relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L, a 70 °C.

Relación Yerbamate:agua g/0,2L	c_∞^w (g.L ⁻¹)	c_∞^d (g.L ⁻¹)	c_∞ (g.L ⁻¹)	$T_{w(1/2)}$ (s)	$k_d \times 10^3$ (s ⁻¹)	r^2	Bondad del ajuste		
							RMSE	MBE	Error %
5	3,76±0,45	5,37±0,42	9,13±0,86	17,0±6,2	2,207±0,252	1,000	0,040	-0,00032	0,6
10	10,33±0,78	8,07±0,71	18,40±1,48	39,8±6,1	1,535±0,173	0,999	0,218	-0,0098	1,8
15	12,93±0,85	14,54±0,78	27,47±1,63	24,0±4,2	1,763±0,142	1,000	0,177	0,0010	1,0
20	19,79±1,30	16,53±1,18	36,32±2,48	34,6±4,8	1,706±0,157	0,999	0,387	-0,0002	1,4
25	25,73±2,13	18,10±1,95	43,83±8,33	34,4±15,9	1,887±0,242	0,998	0,731	-0,0031	2,2

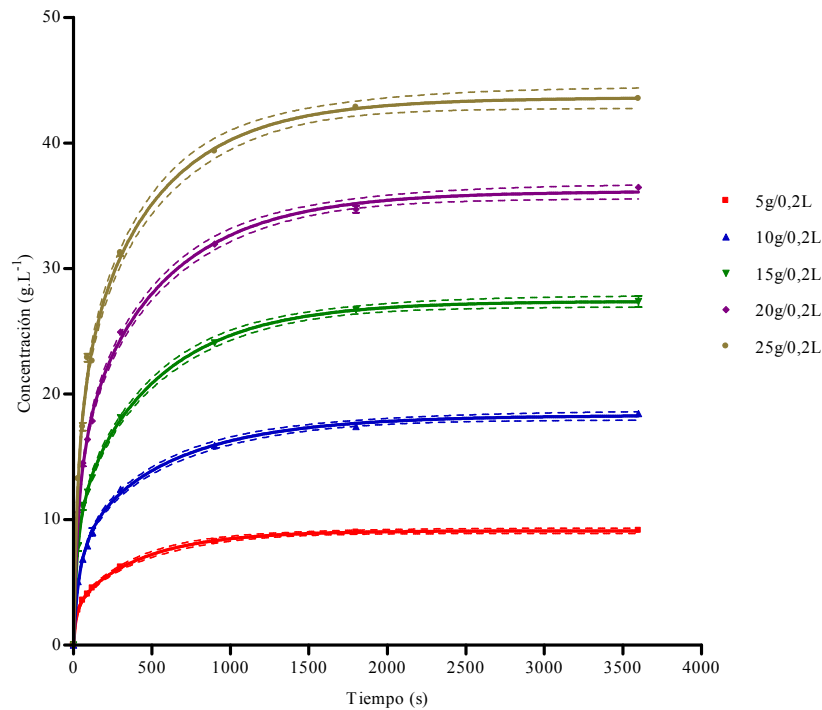


Figura IV.77: Datos experimentales y modelo cinético propuesto (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de los SST de hojas de yerba mate, a las relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L, a 70 °C.

Tabla IV.90: valores del tiempo medio para el mecanismo de difusión, la velocidad inicial del mecanismo de lavado y la relación entre la concentración de equilibrio de lavado respecto de la concentración de equilibrio total, para la extracción acuosa de los SST de hojas de yerba mate, obtenidas a partir de los parámetros del modelo propuesto, para las relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L, a 70 °C.

Relación Yerbamate:agua g/0,2L	$T_{d(1/2)}$ (s)	D_{leaf}^d $m.s^{-2}$	R_0^w $g.L^{-1}.s^{-1}$	$\frac{c_\infty^w}{c_\infty^d}$
5	314,1	1,635±0,307	0,221±0,107	0,22
10	451,6	1,138±0,212	0,259±0,059	0,26
15	393,2	1,306±0,202	0,539±0,129	0,54
20	406,3	1,264±0,209	0,572±0,118	0,57
25	367,3	1,398±0,282	0,748±0,190	0,75

Un ANOVA sobre los valores de c_∞^w , para los SST, concluye que existen diferencias significativas con la relación yerba mate:agua ($P < 0.05$) para el rango de 5 a 25 g /0,2 L. Para c_∞^d un ANOVA muestra que existen diferencias significativas ($P < 0.05$) para el rango de relaciones yerba mate:agua de 5 a 25 g /0,2 L. Los valores de c_∞^w y de c_∞^d se aumentan cuando la relación yerba:agua se incrementa. El valor de c_∞ , la concentración de los SST total de la solución, varía significativamente, con la relación yerba:agua

($P < 0.05$), incrementándose su valor cuando se aumenta esta relación en el rango de 5 a 25 g /0,2 L. Los resultados presentados en este ítem se ajustan con los resultados obtenidos con los demás modelos analizados anteriormente.

Las concentraciones de c_{∞}^w , c_{∞}^d y de c_{∞} varían linealmente con la relación yerba mate agua de acuerdo a las ecuaciones IV.4.54, IV.4.55 y IV.4.56::

$$c_{\infty}^w = 0,1971(\pm 0,0067)x(\text{yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,978 \quad \text{IV.4.54}$$

$$c_{\infty}^d = 0.1613(\pm 0.0094)x(\text{yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,930 \quad \text{IV.4.55}$$

$$c_{\infty} = 0.3584(\pm 0.0036)x(\text{yerba : agua})(g / L) \quad r^2 = 0,998 \quad \text{IV.4.56}$$

La proporción de la concentración final que se debe al mecanismo de transferencia de masa de lavado para los SST se encuentra en el rango del 22 al 75 % de la concentración total, con una tendencia a aumentar cuando se incrementa la relación yerba mate:agua ($P < 0,05$). Las diferencias entre las concentraciones finales y las velocidades de extracción por los diferentes mecanismos se pueden ver en la figura IV.78.

El modelo propuesto, predice para los SST un mayor porcentaje de transferencia de masa por el proceso de lavado que el modelo planteado por Patricelli *et al.* (1979), como se puede ver en la tabla IV.91, se puede observar en las relaciones entre las concentraciones de equilibrio de lavado a la total, alcanzadas en ambos modelos, la relación entre los valores del modelo propuesto al de Patricelli *et al.* (1979) varían de 1,24 a 1,47.

Tabla IV.91: Relaciones entre la concentración de equilibrio para la transferencia de masa por el mecanismo de lavado a la transferencia total, para el modelo propuesto y el modelo de Patricelli *et al.* (1979), para la cafeína, para las relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L, a 70 °C.

Relación Yerba mate agua g/0,2L	(1) $\frac{c_{\infty}^w}{c_{\infty}}$	Modelo Patricelli	(2) $\frac{c_{\infty}^w}{c_{\infty}}$	Modelo propuesto	Relación (2) (1)
5		0.33		0.41	1,24
10		0.38		0.56	1,47
15		0.36		0.47	1,30
20		0.37		0.54	1,46
25		0.42		0.59	1,40

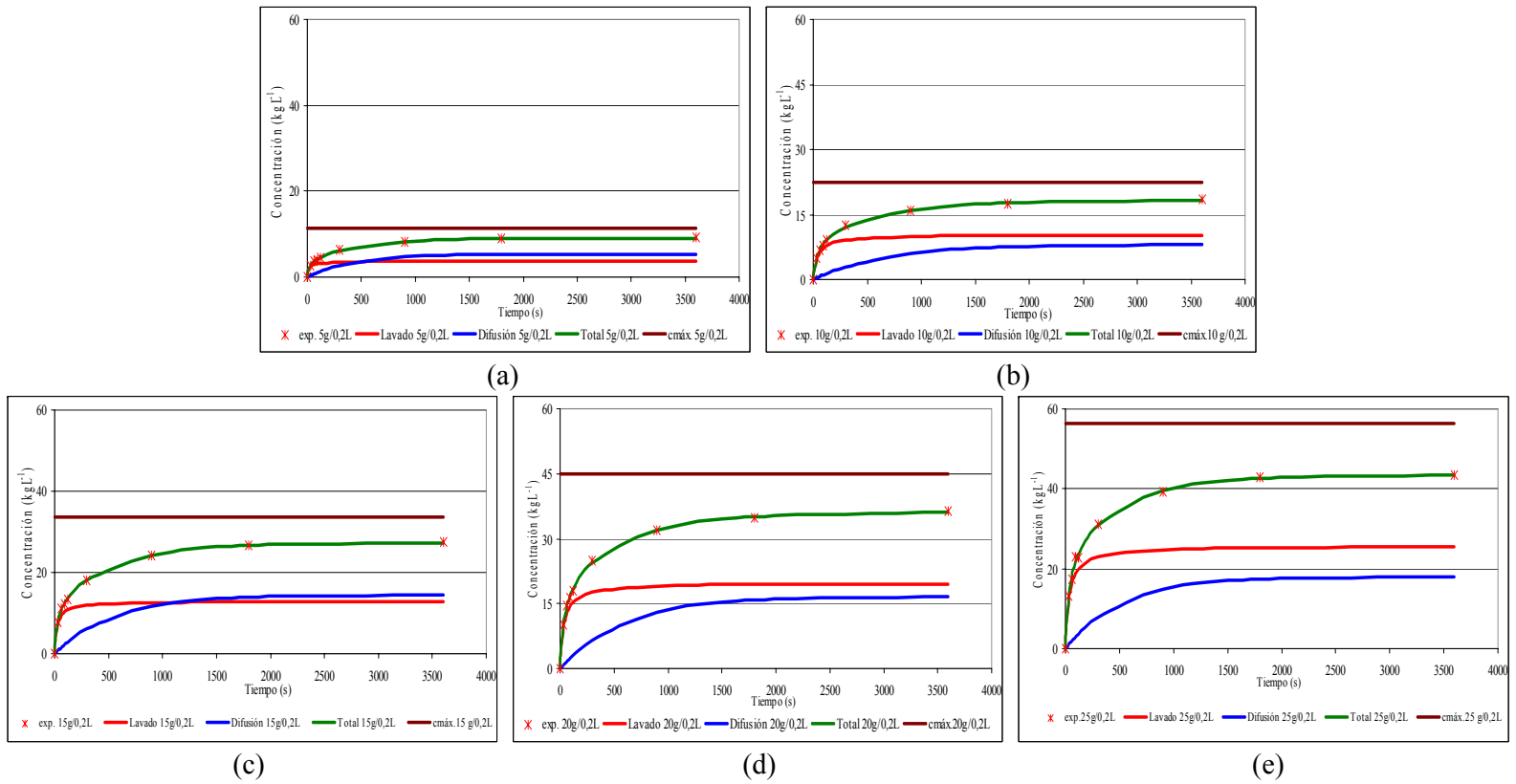


Figura IV.78: Gráficas de concentración vs tiempo para el modelo propuesto para los resultados cinéticos de lavado y de difusión, para los SST: (a) 5g/0,2L; (b) 10 g/0,2L; (c) 15 g/0,2L; (d) 20 g/0,2L y (e) 25 g/0,2L

Las constantes cinéticas del mecanismo de difusión no varían con la relación yerba:agua, un test de Tukey indica que solo son diferentes, al 95% de nivel de confianza, las correspondientes al par de relaciones yerba:agua de 5 y 25g/0,2L.

Los tiempos medios de extracción para el proceso difusivo son entre 10,7 a 18,5 veces mayores que los tiempos medios de extracción por el mecanismo de lavado. Los tiempos medios de extracción del mecanismo de lavado no muestran una variación significativa con la relación yerba:agua. ($P > 0,05$). Para los tiempos medios de extracción del proceso difusivo un test de Tukey indica que solo el correspondiente a la relación yerba:agua 5g/0,2L es diferente ($P < 0,05$), los demás no varían significativamente ($P > 0,05$).

Sólidos solubles excluida la cafeína

Los datos cinéticos para la extracción acuosa los SSEC de la yerba mate se ajustaron al modelo propuesto mediante las ecuaciones IV.3.24 y IV.3.25, los resultados del análisis estadístico de la aplicación del modelo cinético propuesto para los SSEC a relaciones yerba mate:agua de 5, 10, 15, 20 y 25 g /0,2 L. se muestra en la tabla A.78. Los resultados los valores de las constantes $T_{w(1/2)}$, k_d , c_∞^w , c_∞^d , c_∞ de la ecuación del modelo propuesto equivalentes al tiempo medio de extracción por el mecanismo de lavado, a la constante cinética de difusión y a los valores de la concentración cuando $t \rightarrow \infty$ debido al fenómeno de lavado, de difusión y total respectivamente, con los parámetros de la bondad del ajuste del modelo a los datos experimentales en función de las temperaturas de ensayo se presentan en la tabla IV.92, los valores de los tiempos medios de extracción para la difusión, $T_{1/2}^d$, del coeficiente correspondiente al proceso de difusión D_{leaf}^d , la velocidad inicial del mecanismo de lavado R_0^w y la relación entre las concentraciones de equilibrio de lavado a la de difusión c_∞^w/c_∞ , se encuentran resumidos en la tabla IV.93 y los valores experimentales juntamente con las gráficas de la aplicación del modelo propuesto se presentan en la figura IV.79.

Los datos de la bondad del ajuste para la ecuación del modelo propuesto a los datos experimentales de la extracción de los SSEC, en el rango de relaciones yerba mate:agua estudiado, muestra que la ecuación ajusta muy bien a los datos experimentales como lo indican los valores de r^2 , RMSE, MBE y del Error porcentual.

Un ANOVA sobre los valores de c_{∞}^w , para los SSEC, concluye que existen diferencias significativas con la relación yerba mate:agua ($P<0.05$) para el rango de 5 a 25 g /0,2 L. Para c_{∞}^d un ANOVA confirma que existen diferencias significativas ($P<0.05$) para el rango de relaciones yerba mate:agua de 5g de /0,2 L y 25 g /0,2 L. Los valores de c_{∞}^w y de c_{∞}^d aumentan cuando la relación yerba:agua se incrementa. El valor de c_{∞} , la concentración de los SSEC total de la solución varía significativamente, con la relación yerba:agua ($P<0.05$), incrementándose su valor cuando se aumenta esta relación el rango de 5 a 25 g /0,2 L. Los resultados presentados se condicen con los resultados obtenidos de la aplicación del modelo de Patricelli *et al.* (1979).

Tabla IV.92: Valores de las constantes cinéticas observadas del modelo cinético propuesto, y de la bondad del ajuste del modelo a la extracción acuosa de los SSEC, para las relaciones yerba mate:agua de 5g /0,2 L; 10 g /0,2 L; 15 g /0,2 L; 20 g /0,2 L; 25 g /0,2 L, a 70 °C.

Relación Yerbamate:agua g/0,2L	c_{∞}^w (g.L ⁻¹)	c_{∞}^d (g.L ⁻¹)	c_{∞} (g.L ⁻¹)	$T_{w(1/2)}$ (s)	$k_d \times 10^3$ (s ⁻¹)	r^2	Bondad del ajuste		
							RMSE	MBE	Error %
5	3,67±0,44	5,20±0,41	8,88±0,85	17,30±13,06	2,193±0,254	1,000	0,042	-0,00029	0,6
10	10,16±0,76	7,73±0,69	17,89±1,45	40,47±12,78	1,499±0,174	0,999	0,211	-0,0071	1,8
15	12,53±0,83	14,21±0,76	26,74±1,59	23,91±8,72	1,766±0,143	1,000	0,173	0,0022	1,0
20	19,22±1,27	16,04±1,11	35,26±2,42	34,44±10,06	1,710±0,158	0,999	0,379	-0,0049	1,4
25	23,19±1,91	19,53±1,75	42,72±3,66	32,46±11,96	1,849±0,207	0,999	0,475	-0,0133	1,6

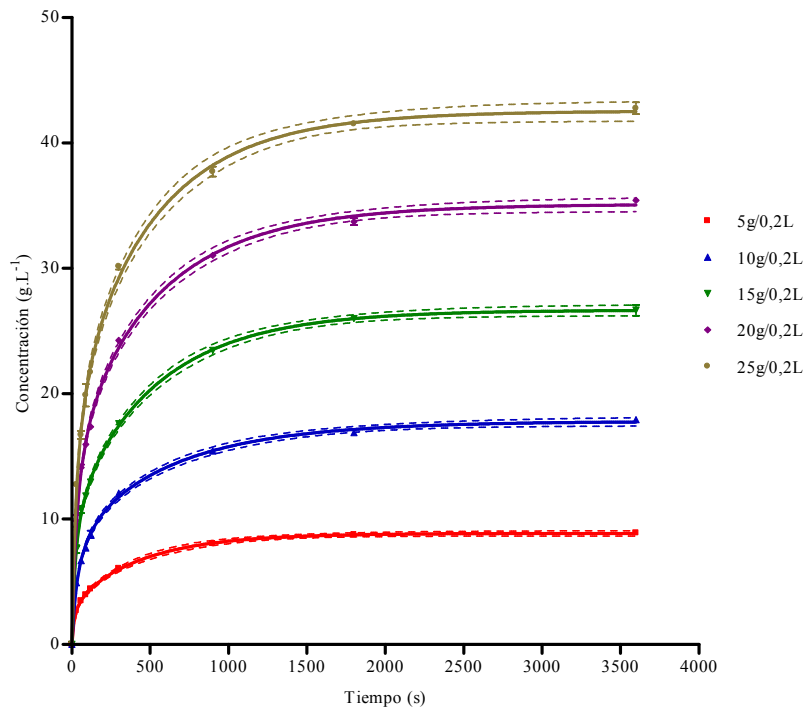


Figura IV.79: Datos experimentales y modelo cinético propuesto (errores estándar y límites de confianza del 95%) para la extracción de los SSEC de hojas de yerba mate, a las relaciones yerba mate:agua de 5g/0,2 L; 10 g/0,2 L; 15 g/0,2 L; 20 g/0,2 L; 25 g/0,2 L.

Las concentraciones de c_{∞}^w , c_{∞}^d y de c_{∞} varían linealmente con la relación yerba mate agua de acuerdo a las ecuaciones IV.4.57, IV.4.58 y IV.4.59:

$$c_{\infty}^w = 0.1850 (\pm 0.0054) x (\text{yerba : agua}) (g / L) \quad r^2 = 0,978 \quad \text{IV.4.57}$$

$$c_{\infty}^d = 0.1479 (\pm 0.0099) x (\text{yerba : agua}) (g / L) \quad r^2 = 0,978 \quad \text{IV.4.58}$$

$$c_{\infty} = 0,3402 (\pm 0.0147) x (\text{yerba : agua}) (g / L) \quad r^2 = 0,998 \quad \text{IV.4.59}$$

La proporción de la concentración final que se debe al mecanismo de transferencia de masa de lavado para los SSEC se encuentra en el rango del 21 al 71 % de la concentración total, con una tendencia a aumentar cuando se incrementa la relación yerba mate:agua ($P < 0,0001$). Las diferencias entre las concentraciones finales y las velocidades de extracción por los diferentes mecanismos se pueden ver en la figura IV.80.

Tabla IV.93: valores del tiempo medio para el mecanismo de difusión, la velocidad inicial del mecanismo de lavado y la relación entre la concentración de equilibrio de lavado respecto de la concentración de equilibrio total, para la extracción acuosa de los SST de hojas de yerba mate, obtenidas a partir de los parámetros del modelo propuesto, para las relaciones yerba mate:agua de 5g /0,2 L; 10 g /0,2 L; 15 g /0,2 L; 20 g /0,2 L; 25 g /0,2 L, a 70 °C.

Relación Yerbamate:agua g/0,2L	$T_{d(1/2)}$ (s)	D_{leaf}^d m.s ⁻²	R_0 g.L ⁻¹ .s ⁻¹	$\frac{c_{\infty}^w}{c_{\infty}}$
5	316,1	1,625±0,308	0,212±0,103	0,21
10	462,4	1,111±0,211	0,251±0,057	0,25
15	392,5	1,309±0,202	0,524±0,127	0,52
20	405,3	1,267±0,211	0,558±0,115	0,56
25	374,9	1,370±0,255	0,714±0,186	0,71

El modelo propuesto, predice para los SST un mayor porcentaje de transferencia de masa por el proceso de lavado que el modelo planteado por Patricelli *et al.* (1979), como se puede ver en la tabla IV.94 al observar las relaciones entre las concentraciones de equilibrio de lavado a la total alcanzadas en ambos modelos; la relación entre los valores del modelo propuesto con respecto al de Patricelli *et al.* (1979) varían de 1,24 a 1,49.

Tabla IV.92: Relaciones entre la concentración de equilibrio para la transferencia de masa por el mecanismo de lavado a la transferencia total, para el modelo propuesto y el modelo de Patricelli *et al.* (1979), para la cafeína, para las relaciones yerba mate:agua de 5g /0,2 L; 10 g /0,2 L; 15 g /0,2 L; 20 g /0,2 L; 25 g /0,2 L, a 70 °C.

Relación Yerba mate agua g/0,2L	(1) $\frac{c_{\infty}^w}{c_{\infty}}$ Modelo Patricelli	(2) $\frac{c_{\infty}^w}{c_{\infty}}$ Modelo propuesto	Relación $\frac{(2)}{(1)}$
5	0.33	0.41	1,24
10	0.38	0.57	1,50
15	0.36	0.47	1,31
20	0.37	0.55	1,49
25	0.37	0.54	1,46

Las constantes cinéticas del mecanismo de difusión no varían con la relación yerba:agua, un test de Tukey indica que solo son diferentes, al 95% de nivel de confianza, las correspondientes a las relaciones yerba:agua de 5g/0,2L y 25g/0,2L., entre las demás no existen diferencias significativas (P>0,05)

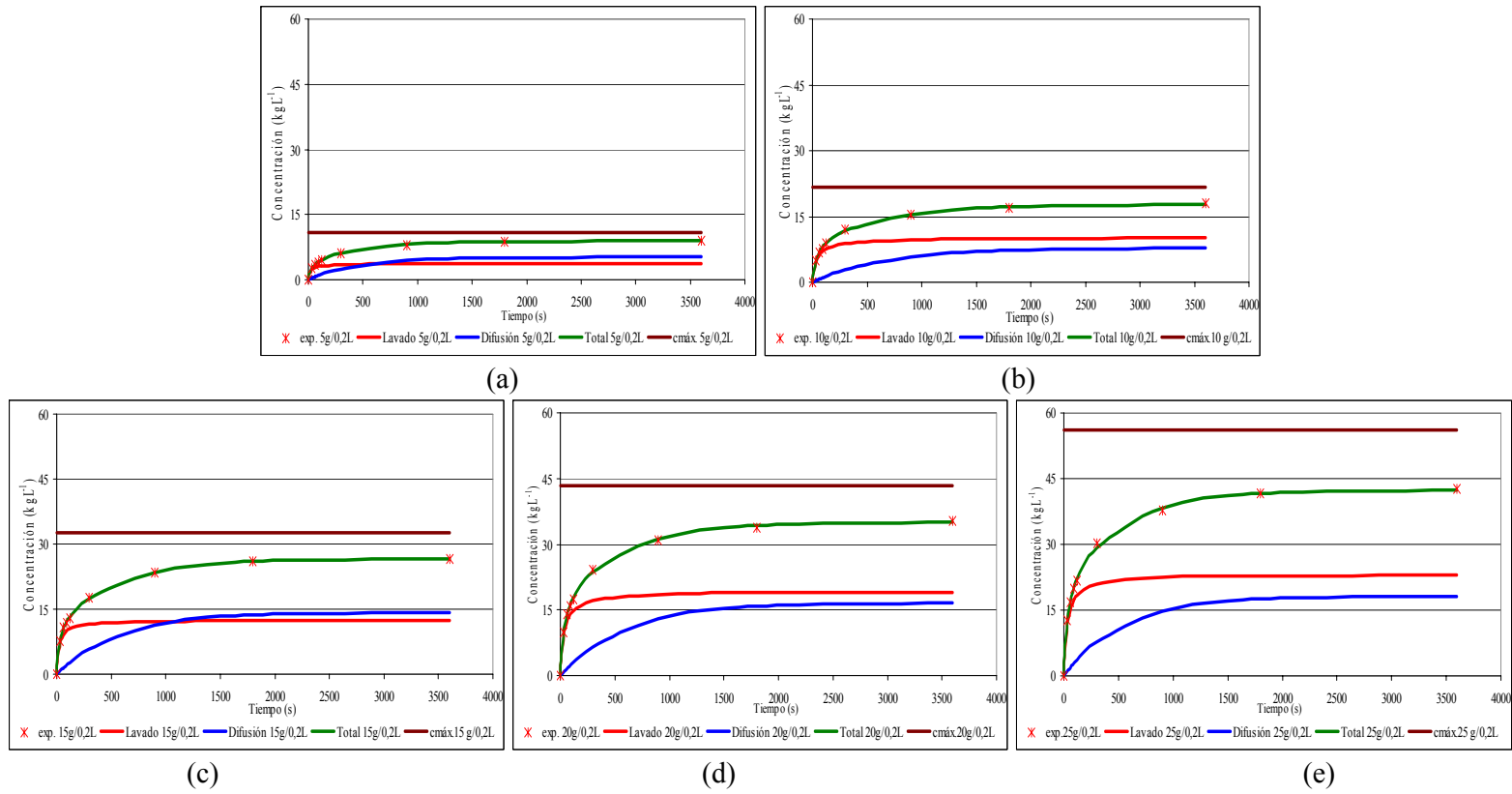


Figura IV.80: Gráficas de concentración vs tiempo para el modelo propuesto para los resultados cinéticos de lavado y de difusión, para los SSEC: (a) 5g/0,2L; (b) 10 g/0,2L; (c) 15 g/0,2L; (d) 20 g/0,2L y (e) 25 g/0,2L

Los tiempos medios de extracción para el proceso difusivo son entre 11,4 a 18,3 veces mayores que los tiempos medios de extracción por el mecanismo de lavado. Los tiempos medios de extracción del mecanismo de lavado no muestran una variación significativa, a un nivel de confianza del 95%, con la relación yerba:agua ($P>0,05$). Para los tiempos medios de extracción del proceso difusivo un test de Tukey indica que solo el correspondiente a la relación yerba:agua 5g/0,2L es diferente respecto a cada una de las otras relaciones yerba:agua ($P<0,05$), los demás no varían significativamente, a un nivel de confianza del 95% ($P>0,05$).

IV.4.19 *Otros modelos analizados*

Además de los modelos presentados en detalle en los ítems anteriores, se estudiaron los siguientes modelos:

- a. Solución de Crank para la placa plana de la segunda ley de Fick, con un término y dos términos de la serie.

La ecuación de la ley de Fick, dada por la ecuación IV.1.27:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad IV.1.27$$

fue analizada mediante la solución de Crank, para una placa plana infinita, con resistencia convectiva igual a cero. Esta solución adaptada a las concentraciones de la solución, dada en la ecuación IV.1.36:

$$\ln\left(\frac{c_{aq\infty}}{c_{aq\infty} - c}\right) = -\ln\left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{8}{\pi^2(2n-1)} \cdot \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2}{4L^2} \cdot Dt\right)\right] \quad IV.1.36$$

fue analizada teniendo en cuenta el primero y los dos primeros términos de la serie entre corchetes, para tener en cuenta los efectos de los tiempos cortos. El ajuste no fue bueno y no merece ser volcado como resultado.

b. Modelo de Singh y Kulshrestha (1987),

Otro modelo analizado fue el de Singh y Kulshrestha (1987), proponen un modelo cinético para la sorción de agua en semillas de soja y guandul o guandú (*Cajanus cajan*), la ecuación que expresa el modelo es:

$$\frac{m_e - m(t)}{m_e - m_0} = \frac{1}{k.t + 1} \quad IV.4.61$$

está ecuación aplicada para la extracción sólido-líquido, cuando la concentración inicial de soluto es igual a cero se transforma en:

$$m(t) = \frac{m_e \cdot t}{k.t + 1} \quad IV.4.62$$

donde $m(t)$ es la concentración al tiempo t , m_e es la concentración de la solución en el equilibrio y k una constante. Analizado el modelo los resultados obtenidos fueron equivalentes a los de segundo orden y Pilosof *et al.* (1985), por esa razón no se volcaron en este trabajo. En la Tabla N° A.79 del Anexo A, se muestran las equivalencias de los tres modelos.

IV.4.19.1 Valores de la energía de activación E_a para la extracción de los solubles de la yerba mate con agua, de acuerdo a los diferentes modelos analizados

Los valores de las energías de activación para los diferentes componentes, obtenidas a partir de los parámetros cinéticos de los diferentes modelos analizados, se presentan en la tabla N° IV.95. Se puede notar que con excepción de los valores obtenidos a partir de la constante cinética k_{obs} del modelo de Spiro y Jago (1982), las demás se encuentran en el mismo orden de magnitud para cada uno de los componentes analizados. Se puede inferir que para el modelo de Spiro y Jago (1982), el cálculo de la pendiente haciéndola pasar por el origen, que significa el cálculo de k_{ap} , vuelve más sensible el valor de la pendiente con la temperatura lo que se evidencia por un mayor valor de la energía de activación correspondiente, o dicho de otra manera las incertidumbres de la presencia de la intersección “ a ” son muy importantes cuando se hace el análisis de la influencia de la temperatura en la constante cinética del modelo.

Tabla N° IV.95: Valores de energía de activación obtenida a partir de la variación con la temperatura de los parámetros cinéticos de los diferentes modelos cinéticos analizados

Modelo	Parámetro cinético sobre el que se basó el cálculo	Energía de Activación kJ.mol ⁻¹		
		Cafeína	SST	SSEC
Spiro y Jago (1982)				
	k _{obs}	22.19±1.36	14.26±1.47	14.00±1.50
	k _{ap}	38,76±9,12	23,28±1,25	22,84±1,48
Peleg (1988)				
	B ₀	37,80±4,00	24,20 ± 2,60	23,7 ± 2,7
Segundo orden				
	k	34,70±4,60	24.42±3,40	24,40±3,40
	h	34,50±4,80	24,40 ± 4,70	23.96±4,8
Pilosoph <i>et al.</i> (1985)				
	B	36.05±4,16	21,37±2,85	20.88±2,90
	K= (Q.B) ⁻¹	34.29 ±4,62	18,61±3,52	18.08±3,57
	R ₀ = (Q/B)	34,50±4,80	24.13±2,21	23.69 ± 2,26

IV.5 Conclusiones del Capítulo

Se estudió la cinética de extracción de los sólidos solubles en agua de las hojas de yerba mate procesada para los componentes cafeína, sólidos solubles totales y los sólidos solubles excluida la cafeína.

Los datos cinéticos obtenidos experimentalmente fueron ajustados a diferentes modelos, que se pueden clasificar de la siguiente manera:

- B. Modelos basados en la difusión.
 - a. Solución de Crank para la placa plana de la segunda ley de Fick, con un término y dos términos de la serie.
- C. Modelos cinéticos que consideran un solo mecanismo de transferencia de masa:
 - a. Modelo cinético de Spiro y Jago (1982) de pseudo primer orden.
 - b. Modelo cinético de Peleg (1988)
 - c. Modelo cinético de segundo orden
 - d. Modelo cinético de Pilosof *et al.* (1985)
- D. Modelos que consideran dos o más fuentes de componentes y dos o más mecanismo de transferencia de masa:
 - a. Modelo de dos fuentes y dos mecanismos de transferencia de masa de Patricelli *et al.* (1979)
 - b. Modelo propuesto de dos fuentes y dos mecanismos de transferencia de masa.

Todos los modelos cinéticos se basan en las curvas de extracción representadas por la concentración de la solución en función del tiempo, consideran, a diferencia del modelo difusivo, que la distribución de los componentes es uniforme en el interior de la hoja para todos los tiempos de extracción, que la resistencia a la transferencia de masa, del lado del líquido, en la interfase sólido-líquido es despreciable y que la difusión en la masa del líquido es instantánea (mezcla perfecta o “Lumped”), es decir que no existe gradiente del componente dentro del seno de la solución.

Los modelos cinéticos normalmente son aplicados para ajustar los datos experimentales sin asociaciones conceptuales que soporten su significado físico y presentan

imprecisiones que algunas veces son soslayadas por los autores que las proponen. En el presente trabajo se analizó fundamentalmente la información de utilidad en el diseño que suministra cada modelo, la bondad del ajuste de los mismos y, además, que permitan el análisis sobre los posibles mecanismos mediante el o los cuales se produce la transferencia de los solutos desde las células de las hojas a la masa de la solución.

El análisis se vuelve más claro si se representa la velocidad de extracción ($\text{g.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$) contra el tiempo (s), calculada de manera numérica a partir de los datos experimentales a partir de la ecuación:

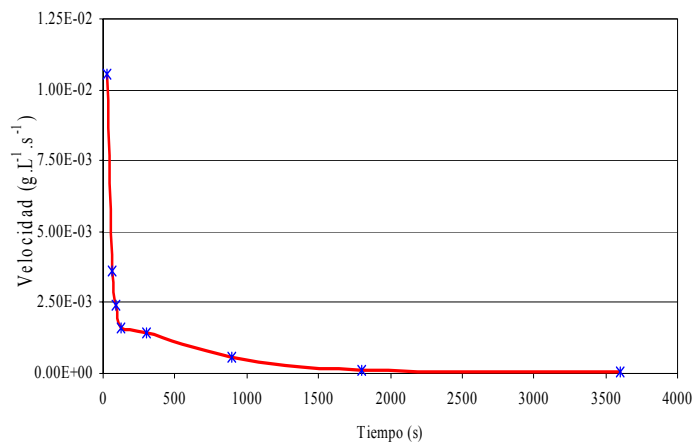
$$\text{velocidad de extracción } (\text{g.L}^{-1}.\text{s}^{-1}) = \frac{c_{n+1} - c_n}{t_{n+1} - t_n} \quad \text{IV.4.60}$$

En la figura IV.82 se representa la velocidad de extracción para la cafeína y para los SST a la temperatura de 50 °C, para ejemplificar como varía la velocidad de extracción en función del tiempo. Las figuras muestran claramente que el proceso se comienza con muy alta velocidad inicial que disminuye aceleradamente en los primeros segundos de la extracción, esta disminución de la velocidad de extracción se puede explicar en el flujo inverso al soluto que tiene el ingreso del solvente durante el proceso de hinchamiento de la hoja. La elevada velocidad inicial puede deberse a la disponibilidad de solutos de rápida disolución que se encuentran dentro de las células superficiales, rotas o expuestas en el proceso (Aguilera y Stapley, 1999).

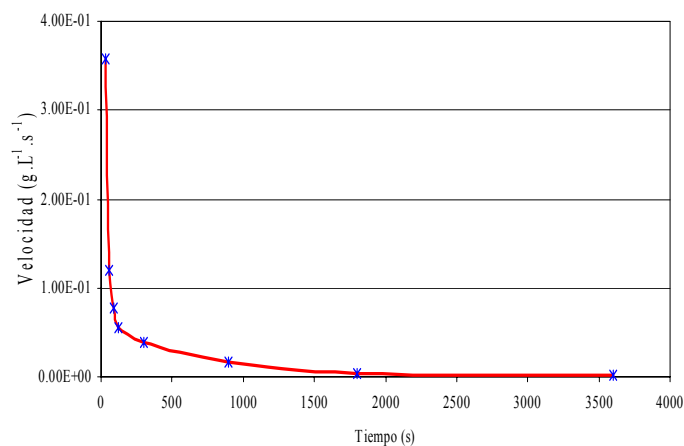
La segunda etapa, más lenta de extracción, se produce después que las hojas ya se encuentran hinchadas, los solutos no están tan fácilmente accesibles, algunos se encuentran formando complejos entre sí o con otros componentes (cafeína-cafeína, cafeína polifenoles, condensación de polifenoles), otros por efecto de la hidratación incrementan su radio hidrodinámico y difunden más lentamente por la microestructura de las hojas (paredes celulares, espacios intercelulares, etc). En otros casos la difusión de los solutos es a través de las paredes celulares en la fase líquida de la hoja hinchada, (Aguilera y Stapley, 1999).

El análisis mediante la solución de Crank de la ecuación de difusión de la segunda ley de Fick, para una placa plana infinita, con resistencia convectiva igual a cero, utilizando los dos primeros términos de la serie infinita, para tener en cuenta los efectos de los tiempos cortos, no dio como resultado un buen ajuste de los datos experimentales. Este fenómeno, de comportamiento no fickiano, fue informado por Bai y Nikolov (2001)

Bai y Nikolov (2002). La falta de ajuste a la ley de Fick se debe a que en el modelado matemático de transferencia de masa en alimentos sólidos es común calcular un coeficiente de difusión aparente (D_{ap}) para caracterizar la transferencia de masa en diferentes procesos, considerando que el alimento es un sólido continuo (Aguilera, 2002). Al respecto, Gekas (2002) comenta que los valores de D_{ap} varían en varios órdenes de magnitud para el mismo material y proceso y que esta variabilidad se debe a los cambios de estructura del material durante las diferentes etapas del proceso.



(a)



(b)

Figura IV.82: Velocidades de extracción calculadas numéricamente a partir de los datos experimentales, (a) Cafeína, 25g/0,2L y 50 °C, (b) SST 25 g/0,2L y 50 °C.

Modelo de Spiro y Jago (1982) de pseudo primer orden, Es un modelo clásico de análisis de la extracción de solubles de hojas de vegetales secas. El modelo ajusta muy bien a los datos experimentales con coeficientes de correlación por encima de 0,974. Los valores de RMSE y MBE son bajos y el error porcentual varía para los diferentes ensayos entre 2,4 y 8,9 %.

Si bien el modelo, presenta incertidumbres que se manifiestan en los valores de la constante “ a ”, que corresponde a la intersección en el eje “ y ” de la recta $\ln(c_\infty / (c_\infty - c))$ vs t , permite analizar el proceso de extracción y compara diferentes situaciones, bajo patrones razonablemente reproducibles. Su constante cinética k , equivalente a la constante de difusión de un modelo fickiano, permite el cálculo de un coeficiente de difusión D_{leaf} , que resulta de utilidad para comparar las velocidades de “difusión” de componentes en diferentes sistemas, como por ejemplo diferentes tipos de tés negros o verdes o la misma yerba mate. El modelo es útil mediante el planteo de los factores de obstáculos, relación entre el D_{leaf} y el coeficiente de difusión del componente en agua pura, D_{aq} , que es un indicador del impedimento que tiene la molécula del componente en difundir dentro de la hoja. En nuestro caso se pudo estudiar el factor de obstáculo para la cafeína.

La aplicación de la ecuación de Arrhenius a las constantes cinéticas o a los coeficientes de difusión permite conocer la energía de activación, medida de la influencia de la temperatura sobre la velocidad del proceso y sobre los obstáculos que retardan el proceso de extracción.

El modelo de pseudo primer orden también permite conocer el tiempo medio de extracción de los componentes, a partir de la constante cinética aparente, calculada teniendo en cuenta “ a ”, para el proceso global. La comparación de estos tiempos suministra una información complementaria a los datos cinéticos obtenidos a partir de la k_{obs} . La principal desventaja del modelo radica en que no ajusta para tiempos cortos de extracción, cuando se produce una importante transferencia de materia, diferentes autores consideran a la constante “ a ” como una cantidad de soluto que se transfieren a la solución de manera instantánea al tiempo cero.

En el rango de temperaturas del estudio las constantes cinéticas observadas del modelo k_{obs} varían de manera creciente cuando ésta se incrementa, de la misma manera lo hacen

los coeficientes efectivos de difusión calculados a partir de las mismas y la temperatura no influye significativamente en la concentración de equilibrio alcanzada en la solución. Los valores de las constantes k_{obs} , no presentan diferencias significativas entre los distintos componentes, que significa que la velocidad de extracción de los mismos no difieren entre sí, excepto para la temperatura más alta ensayada de 70 °C, en la que el valor de la constante de la cafeína es entre un 27 y 27,8% mayor que la de los otros componentes. Esto puede deberse a la formación de complejos de las moléculas de cafeína entre sí, con iones y/o con los derivados de los ácidos cafeilquínicos o los polifenoles presentes, complejos que se disocian a las temperaturas más elevadas (Jaganyi y Madlala, 2000; Spiro et al., 1989).

La difusión de los componentes está fuertemente obstaculizada, la difusión de la cafeína en la hoja es 64 veces más lenta que en agua pura a la misma temperatura. La relación sólido-líquido no influye sobre las constantes cinéticas observadas k_{obs} .

El modelo de Peleg (1988), es la adaptación de un modelo cinético que fue extensamente utilizado para analizar la sorción de agua en alimentos secos. La velocidad inicial del proceso de extracción se obtiene de la inversa de la constante K_1 y el de la máxima concentración de la solución cuando el proceso alcanza el equilibrio de la inversa de la constante K_2 . El modelo ajusta regularmente bien a los datos experimentales, sus coeficientes de correlación están comprendidos entre 0,961 y 0,992, los valores de RMSE y MBE se ubican en el mismo orden que los del modelo de Spiro y Jago (1982) y el error porcentual para los diferentes ensayos varía de 3,9 a 11,6% siendo el promedio entre 1,6 a 2,2 veces los valores del modelo de Spiro y Jago (1982).

El modelo permite conocer el valor de la velocidad inicial del proceso, que no se puede calcular con el modelo de Spiro y Jago (1982), por lo que en ese sentido suministra una información complementaria al mismo. Las velocidades iniciales crecen cuando se incrementa la temperatura para todos los componentes; la cafeína presenta mayor influencia que los otros componentes. La temperatura no influye en la concentración de equilibrio de la solución. Las velocidades iniciales se incrementan cuando aumenta la relación sólido líquido y lo mismo ocurre con las concentraciones de equilibrio de los componentes.

El modelo cinético de segundo orden fue planteado para la extracción de protopina por Rakotondramasy-Rabesiaka *et al.* (2007). Este modelo permite obtener una constante cinética, pero que corresponde a la constante de segundo orden. El modelo ajusta bien a

los resultados experimentales, sus coeficientes de correlación se encuentran entre 0,983 y 0,995, los valores de RMSE y MBE se ubican en el mismo orden que los del modelo de Spiro y Jago (1982).

El modelo permite calcular la velocidad inicial de extracción y la concentración en el equilibrio, de acuerdo con el mismo el comportamiento de estos dos parámetros es similar al del modelo de Peleg.

El modelo descrito por Pilosof *et al.* (1985), para la absorción de agua en alimentos en polvo, es un modelo empírico que permite calcular el valor la concentración en el equilibrio y el tiempo en el cual se alcanza el 50 % de esta concentración. El ajuste y la información cinética del modelo de Pilosof *et al.* (1985) son equivalentes a los obtenidos por el modelo de segundo orden, con la ventaja de una más fácil manipulación de la ecuación, por su aparente mayor sencillez.

Analizados los modelos de segundo orden, Pilosof *et al.* (1985) y Singh y Kulshrestha (1987) se encontraron equivalencias entre estos tres modelos. En la Tabla N° A.79 del Anexo A, se muestran las equivalencias.

El modelo de Patricelli *et al.* (1979) se basa que en el sólido existen distintas fuentes de solutos, que permiten mecanismos diferentes de transferencia de masa desde el interior de la hoja a la fase líquida. El ajuste del modelo de Patricelli *et al.* (1979) a la extracción de los componentes solubles de las hojas de yerba mate es excelente, como lo muestran los coeficientes de correlación que se encuentran entre 0,989 y 0,999 y los valores muy pequeños de los RMSE, los MBE y de los errores porcentuales que varían entre 0,9 y 4,1 % siendo en promedio sus valores entre 0,2 y 0,9 de los valores de los errores porcentuales del modelo de Spiro y Jago (1982). El ajuste del modelo a los tiempos cortos es bueno. En esencia el modelo de Patricelli *et al.* (1979) presenta dos características que lo destacan, por un lado el excelente ajuste del modelo a los datos experimentales y por el otro una importante cantidad de información respecto del proceso que los otros modelos no lo suministran.

La relación entre la constante cinética de lavado k_w a la de difusión k_d , y de los respectivos coeficientes de difusión se encuentran en el orden de 10,1 a 21,3 para la cafeína y de 14,0 a 21,5 para los SST y los SSEC. En el rango de temperaturas de las experiencias, los valores de las constantes cinéticas de lavado k_w no muestra una variación significativa con la temperatura para los componentes considerados, mientras

que la constante cinética del mecanismo difusivo k_d no presenta influencia significativa para la cafeína, si lo hace para los SST y los SSEC, incrementándose los valores de k_d cuando aumenta la temperatura.

Los tiempos medios de extracción son del orden de unos 15 a 22 segundos para el mecanismo de lavado, mientras que los de difusión se encuentran en el orden de los 5 a los 8 minutos.

El ajuste del modelo también permite inferir que en la extracción de los componentes solubles de yerba mate, es muy probable que se produzca como un proceso de dos mecanismos como el aquí planteado.

El segundo modelo analizado que comprende dos mecanismos de transferencia de masa, se plantea en que mecanismo de lavado presenta las características de:

- a. Se produce un rápido incremento de la concentración en los primeros instantes del proceso y
- b. luego el valor de esta concentración tiende a un “plateau”.

La ecuación de Pilosof *et al.* (1985) presenta estas características. Por ello se planteo el modelo con las ecuaciones *IV.3.24* y *IV.3.25*. El modelo presenta un excelente ajuste a los datos experimentales con valores de $r^2 > 0,996$ para la cafeína y $r^2 > 0,997$ para los SST y los SSEC, los valores de los errores porcentuales se encuentran entre 0,6 y 2,9%, entre el 20 y el 59% de los errores calculados para el modelo de Spiro y Jago (1982).

El modelo propuesto, además de presentar un excelente ajuste a los datos experimentales, suministra información importante tanto para el diseño del proceso, como para la interpretación de los mecanismos mediante los cuales ocurre la transferencia de masa de las hojas de yerba mate a la solución.

La constante cinética del mecanismo de difusión, en el rango de temperaturas estudiado, para la cafeína no varía significativamente con la temperatura, como ocurre con el modelo de Patricelli *et al.* (1979). Sin embargo para los SST y los SSEC, la temperatura tiene una influencia significativa sobre las constantes cinéticas, incrementándose cuando la temperatura aumenta.

La temperatura no influye significativamente sobre la velocidad inicial R_0 para el mecanismo de lavado para la cafeína. Sin embargo, si influye en las velocidades iniciales del mecanismo de lavado para los SST y los SSEC.

Las energías de activación calculadas a partir de las constantes cinéticas de difusión se encuentran en el orden de las calculadas para el modelo de Patricelli et al (1979). Las energías de activación calculadas a partir de las velocidades iniciales del mecanismo de lavado para los SST y los SSEC se encuentran en el orden de los valores calculados para la energía de activación para la extracción de SST y SSEC mediante los diferentes modelos estudiados (tabla IV.93).

Los tiempos medios de extracción del mecanismo de lavado $T_{\infty(1/2)}$ no varían significativamente con la temperatura, para todos los componentes. Las concentraciones de equilibrio de la solución c_{∞}^w crecen al aumentar la temperatura, posiblemente por que aumenta la disponibilidad de los componentes con el incremento de la temperatura, aunque se requieren más estudios para corroborarlo. La concentración c_{∞}^d disminuye, cuando se incrementa la temperatura y la concentración total de equilibrio de la solución c_{∞} no está influenciada significativamente, como concluyeron todos los modelos analizados.

Los valores de c_{∞}^w y c_{∞}^d se incrementan significativamente cuando aumenta la relación sólido-líquido, lo que produce un incremento del valor de la concentración de equilibrio total de la solución. Los valores de los tiempos medios de lavado y difusivo no muestran una variación significativa con la relación sólido-líquido. El valor de la constante cinética del mecanismo difusivo no varía significativamente con la relación yerba mate:agua.

De todos los modelos analizados para la extracción de los componentes solubles en agua de las hojas de yerba mate elaborada, el que muestra una mejor bondad de ajuste es el modelo propuesto, seguido por el modelo de Patricelli et al. (1979). Cada uno de los modelos aporta información de utilidad tanto para el diseño del proceso como para la interpretación del o los mecanismos involucrados. El modelo de Spiro y Jago (1982) tiene la virtud de la sencillez del análisis de los datos experimentales, pero presenta incertidumbres en los momentos iniciales del proceso. Para los tiempos más altos la ecuación de Spiro y Jago (1982) coincide con la solución de Crank (1975).

El modelo propuesto y el de Patricelli *et al.* (1979), presentan ecuaciones que contemplan dos mecanismos de transferencia de masa diferentes, que Patricelli et al. (1979) representan mediante dos términos de la ecuación representados por ecuaciones de pseudo primer orden, similares a la de Spiro y Jago (1982), suponiendo dos procesos

difusivos de diferentes velocidades. En el modelo propuesto el ajuste se hace con una ecuación que presenta dos términos diferentes, el primero representado por una ecuación que se adapta muy bien a proceso iniciales rápidos que tienden a un “plateau” y el segundo mediante una ecuación de pseudo primer orden. La principal virtud de los modelos es la de reconocer que la microestructura de la hoja juega un papel fundamental en la velocidad de transferencia de masa durante este proceso y otros procesos similares en los cuales un soluto es transportado a una solución desde el interior de un tejido vegetal, planteando a su vez una ecuación sencilla de resolver por correlación no lineal y que suministran importante información sobre los mecanismos del proceso y para el diseño de equipos.

Se podrían analizar modelos más complejos, contemplando mecanismos adicionales a los aquí propuestos como ser los movimientos de masa en capilares, la difusión de líquidos a través de sólidos porosos, mecanismos de transporte a través de membranas, etc., que quizá puedan brindar más luz sobre los verdaderos mecanismos del fenómeno analizado. Es razonable suponer que desde su localización en el interior de las células los componentes deberán atravesar un conjunto de barreras en serie o de caminos paralelos hasta alcanzar el seno de la solución como se planteó en IV.1. Estos desafíos quedan planteados para futuros trabajos.

V CONCLUSIONES

La yerba mate es un icono de la Provincia de Misiones, presente en su historia, desde la época de la conquista española, para los jesuitas fue de fundamental importancia en el establecimiento de las reducciones y en el trato del español al indio. Cultivo fundamental durante el virreinato y las guerras de la independencia, fue el que atrajo la migración europea desde principios del siglo XX, y que consolidó el perfil productivo provincial hasta la fecha. Ninguna actividad económica de la provincia incide sobre un porcentaje de población mayor que la actividad agrícola e industrial de la yerba mate. Sin embargo, a pesar de la importancia de la actividad para la provincia, en lo que se refiere a la transformación industrial, se siguen realizando las mismas operaciones y produciendo, salvo pequeñas excepciones, los mismos productos que en la época de los jesuitas, salvando los avances de la tecnología mecánica.

Su composición química, de efectos fisiológicos importantes, rica en componentes derivados de los derivados de ácidos cafeilquínicos, de flavonoides, compuestos fenólicos, que le dan una reconocida capacidad antioxidante a los extractos de las hojas de la yerba mate elaborada. Así como la presencia de metilxantinas, de propiedades estimulantes, hacen de la extracción de los componentes solubles en agua una interesante alternativa la industrialización de nuevos productos derivados de la yerba mate.

Se estudió el equilibrio de la extracción sólido-líquido de los componentes solubles en agua de la yerba mate en el rango de temperaturas entre 40 y 70 °C, utilizando la metodología propuesta por Spiro y Siddique (1981), encontrándose que los resultados de la misma presentaban una elevada incertidumbre. Se modificó el método, esto permitió un análisis más conveniente de los resultados experimentales. Los valores de los coeficientes de partición para todos los componentes son menores que 1, lo que significa que existe una tendencia de los mismos a permanecer en las hojas hinchadas mas bien que a pasar a la solución. La temperatura, en el rango estudiado, influye significativamente sobre los coeficientes de partición para la cafeína pero no así para los SST y los SSEC, según la metodología de Spiro y Siddique (1981). Cuando se tiene en cuenta el hinchamiento de la hoja y el pasaje de los sólidos solubles a al solución, como en los coeficientes verdaderos de partición, los valores de los mismos se acercan a la unidad, dado que la hoja absorbe entre 3,0 a 3,3 veces su peso de solución, por lo que la

proporción de esta presente en la hoja hinchada influye en la concentración de los componentes en la misma.

Cuando analizamos los coeficientes de partición por otro método, basado en un balance de masa para obtener la concentración del componente en la hoja hinchada, los resultados se muestran diferentes. Los coeficientes teóricos de partición muestran una influencia significativa tanto de la temperatura cuanto de la relación sólido-líquido, para todos los componentes. El valor de la entalpía estándar de extracción calculada para la cafeína por este método es de $18,2 \pm 8,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ muy aproximado al valor ($22,22 \pm 0,79 \text{ kJ.mol}^{-1}$) calculado por el método de Spiro y Siddique (1981). Las entalpías estándar de extracción, calculadas por este segundo método, para los SST y los SSEC tienen los valores de $12,6 \pm 8,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y $12,4 \pm 8,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivamente, mientras que en el método de Spiro y Siddique (1981), la temperatura no influía significativamente sobre estos coeficientes de partición. Esto significa que con el cambio metodológico propuesto al método mencionado se disminuyó la incertidumbre pero no se logró superarla. Resulta más confiable el cálculo de los coeficientes mediante el segundo método utilizado.

Los rendimientos de extracción para la cafeína son menores que para los SST y los SSEC, los mismos se incrementan cuando se aumenta la temperatura y disminuye la relación sólido-líquido. La influencia de la temperatura sobre los rendimientos de extracción de la cafeína es más significativa que para los SST y los SSEC.

El equilibrio de extracción de los componentes solubles de la yerba mate tiende en general a retener los componentes dentro de la hoja hinchada, más que a pasar al extracto, este equilibrio se desplaza hacia el pasaje de los componentes solubles a la fase acuosa al elevarse la temperatura.

La cinética de la extracción acuosa de los componentes de las hojas de yerba mate se analizó mediante diferentes modelos teóricos y empíricos. A partir de los datos experimentales, se evidencia que la velocidad de extracción es muy elevada en los primeros instantes de la extracción, esto de alguna manera dificulta el análisis del proceso en los primeros instantes del mismo.

La segunda ley de Fick no se cumple cuando se analizan los datos experimentales, esto puede deberse a que no es aplicable un coeficiente de difusión aparente para caracterizar el fenómeno durante todos el proceso y este coeficiente puede modificar su valor en las

diferentes partes del material y durante las etapas del proceso (Aguilera, 2002; Gekas, 2002).

Se analizaron los modelos cinéticos de Spiro y Jago (1982), de Peleg (1988), de segundo orden, de Pilosof *et al.* (1985), de Singh y Kulshrestha (1987), los tres últimos modelos son equivalentes. El ajuste de estos modelos es relativamente bueno.

En el análisis realizado mediante el modelo de Patricelli *et al.* (1979) y el propuesto en el presente trabajo se puede concluir que estos dos modelos ajustan mejor a los datos experimentales que los mencionados anteriormente, especialmente en los instantes iniciales del proceso. El planteo de los dos modelos de la existencia de dos fuentes diferentes de los componentes de las que se transfieren hacia la solución mediante distintos mecanismos y velocidades explica mejor lo que ocurre inicialmente en el proceso de extracción.

El modelo propuesto suministra el mismo tipo de información que el modelo de Patricelli (1979), dando para el proceso de lavado el valor de las velocidades iniciales en lugar de las constantes cinéticas de primer orden. Este modelo tiene un mejor ajuste a los datos experimentales.

En general, mediante el análisis basado en estos modelos, la velocidad de extracción de los componentes es influida significativamente por la temperatura, incrementándose cuando esta aumenta. Sin embargo la concentración de equilibrio de la solución para los tres componentes no varía significativamente.

La relación sólido-líquido no influye la constante cinética de extracción de los componentes, evaluada mediante el modelo de Spiro y Jago (1982), de acuerdo a los modelos de segundo orden, Peleg (1988) y Pilosof *et al.* (1985) la velocidad inicial del proceso (cuando $t \rightarrow 0$), se incrementa con la relación sólido-líquido. La concentración de equilibrio de la solución, aumenta con el incremento de la relación yerba mate:agua de manera lineal, dentro del rango estudiado. La relación sólido-líquido no puede incrementarse mucho más allá de los máximos de estas experiencias, se presentan serias dificultades para la agitación y mezclado del sistema.

La combinación de relaciones sólido-líquido, tiempo y temperaturas va a ser una decisión de compromiso entre ellas, donde el factor de análisis de costos va a ser el determinante para la optimización del proceso. Deberá tenerse en cuenta que el incremento de temperatura aumenta la velocidad de extracción y que esta velocidad cae

muy rápidamente dentro de los primeros 300 segundos de extracción, para todas las temperaturas y relaciones sólido-líquido. La gran cantidad de agua retenida por la hoja hinchada hará necesaria una etapa de final de prensado para recuperar la solución retenida.

Es necesario analizar el efecto de ciertos tratamientos sobre el equilibrio y la cinética de extracción de los componentes de las hojas de yerba mate, especialmente aquellos que logren modificar la permeabilidad de las paredes celulares o su estructura como ser tratamientos mediante enzimas o ultrasonidos.

VI ANEXO A: DATOS EXPERIMENTALES Y CÁLCULOS COMPLEMENTARIOS

Tabla A. 1: Valores experimentales de las concentraciones de equilibrio de cafeína en el extracto para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

w (kg. yerba/0,2 L de agua)	$c_{\infty\text{caf}}$ (kg . dm ⁻³)											
	40 °C			50 °C			60 °C			70 °C		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
0,005	0,000230	0,000234	0,000233	0,000260	0,000264	0,000260	0,000270	0,000276	0,000276	0,000287	0,000287	0,000289
0,010	0,000460	0,000455	0,000447	0,000487	0,000492	0,000502	0,000504	0,000502	0,000509	0,000549	0,000547	0,000551
0,015	0,000653	0,000651	0,000649	0,000711	0,000710	0,000710	0,000742	0,000748	0,000749	0,000814	0,000816	0,000817
0,020	0,000843	0,000847	0,000853	0,000926	0,000923	0,000908	0,000939	0,000935	0,000947	0,001072	0,001074	0,001072
0,025	0,000967	0,000963	0,000946	0,001128	0,001135	0,001120	0,001190	0,001178	0,001182	0,001270	0,001272	0,001268

Tabla A. 2: Valores experimentales de las concentraciones de equilibrio de sólidos solubles totales en el extracto para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

w (kg, yerba/0,2 L de agua)	$c_{\infty\text{SST}}$ (kg . dm ⁻³)											
	40 °C			50 °C			60 °C			70 °C		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
0,005	0,00790	0,00790	0,00790	0,00816	0,00814	0,00819	0,00870	0,00868	0,00867	0,00904	0,00894	0,00896
0,010	0,01510	0,01530	0,01530	0,01603	0,01615	0,01608	0,01651	0,01649	0,01646	0,01730	0,01759	0,01696
0,015	0,02300	0,02280	0,02310	0,02352	0,02368	0,02305	0,02422	0,02441	0,02475	0,02579	0,02551	0,02565
0,020	0,02950	0,02960	0,03020	0,03112	0,03100	0,03093	0,03255	0,03218	0,03201	0,03285	0,03288	0,03283
0,025	0,03660	0,03680	0,03650	0,03685	0,03680	0,03878	0,03900	0,03950	0,03930	0,04040	0,04120	0,04090

Tabla A. 3: Valores experimentales de las concentraciones de equilibrio de sólidos solubles totales excluida la cafeína en el extracto para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

w (kg. yerba/0,2 L de agua)	$c_{\infty\text{SST}}$ (kg . dm ⁻³)											
	40 °C			50 °C			60 °C			70 °C		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
0,005	0,00767	0,00767	0,00767	0,00790	0,00788	0,00793	0,00843	0,00840	0,00839	0,00876	0,00865	0,00868
0,010	0,01464	0,01485	0,01485	0,01554	0,01566	0,01558	0,01601	0,01599	0,01595	0,01675	0,01704	0,01641
0,015	0,02235	0,02215	0,02245	0,02281	0,02297	0,02234	0,02348	0,02366	0,02400	0,02498	0,02469	0,02483
0,020	0,02866	0,02875	0,02935	0,03019	0,03008	0,03002	0,03161	0,03125	0,03106	0,03178	0,03181	0,03176
0,025	0,03563	0,03584	0,03555	0,03572	0,03567	0,03766	0,03781	0,03832	0,03812	0,03913	0,03993	0,03963

Tabla A.4: Análisis estadístico por regresión lineal de la ecuación de Spiro y Siddique (III.1.8), para el cálculo del coeficiente de partición teórico, para la cafeína a 40, 50, 60 y 70 °C.

	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Pendiente	20,86 ± 0,1756	18,44 ± 0,07938	17,22 ± 0,2272	16,70 ± 0,08114
Intercepción en Y, cuando X=0.0	154,6 ± 19,00	166,8 ± 8,589	196,8 ± 24,59	117,0 ± 8,780
Intercepción en X, cuando Y=0.0	-7,41000	-9,04400	-11,43000	-7,00400
1/pendiente	0,04794	0,05424	0,05808	0,05987
Intervalo de Confianza 95%				
pendiente	20,48 to 21,24	18,27 to 18,61	16,73 to 17,71	16,53 to 16,88
Intercepción en Y, cuando X=0.0	113,5 to 195,6	148,2 to 185,3	143,7 to 249,9	98,03 to 136,0
Intercepción en X, cuando Y=0.0	-10,01 to -4,880	-10,37 to -7,732	-15,62 to -7,416	-8,490 to -5,539
Bondad del ajuste				
r ²	0,999	0,999	0,998	0,999
Sy.x	39,46	17,84	51,06	18,24
Es la pendiente significativamente distinta e cero				
F	14,110	53,950	5,743	42,380
DFn, DFd	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00
P value	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa
Datos				
Número de valores de X	5	5	5	5
Número máximo de repeticiones de Y	3	3	3	3
Número total de valores	15	15	15	15
Número de valores perdidos	0	0	0	0

Análisis de las pendientes: F = 143.924. DFn=3 DFd=52 P<0.0001. Se puede concluir que las diferencias entre las pendientes son extremadamente significativas, al 95% de nivel de confianza. Debido a que las pendientes difieren muy significativamente no se puede probar que las intersecciones son diferentes. Podemos si notar que los intervalos de confianza del 95% se solapan, lo cual nos indica que las medias de las intersecciones no difieren significativamente.

Tabla A.5: Análisis estadístico por regresión lineal de la ecuación de Spiro y Siddique (III.1.8), para el cálculo del coeficiente de partición teórico, para los sólidos solubles totales a 40, 50, 60 y 70 °C.

	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Pendiente	0,6213 ± 0,002641	0,5995 ± 0,002189	0,5609 ± 0,003093	0,5421 ± 0,002741
Intercepción en Y, cuando X=0.0	2,587 ± 0,2858	2,504 ± 0,2369	3,412 ± 0,3347	3,122 ± 0,2966
Intercepción en X, cuando Y=0.0	-4,16400	-4,17700	-6,08300	-5,76000
1/pendiente	1,60900	1,66800	1,78300	1,84500
Intervalo de Confianza 95%				
pendiente	0,6156 to 0,6270	0,5948 to 0,6043	0,5542 to 0,5675	0,5361 to 0,5480
Intercepción en Y, cuando X=0.0	1,970 to 3,205	1,993 to 3,016	2,689 to 4,135	2,482 to 3,763
Intercepción en X, cuando Y=0.0	-5,445 to -2,899	-5,276 to -3,089	-7,764 to -4,430	-7,298 to -4,245
Bondad del ajuste				
r ²	0,99980	0,99980	0,99960	0,99970
Sy.x	0,59360	0,49190	0,69500	0,61600
Es la pendiente significativamente distinta e cero				
F	55,340	75,020	32,890	39,110
DFn, DFd	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00
P value	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa
Datos				
Número de valores de X	5	5	5	5
Número máximo de repeticiones de Y	3	3	3	3
Número total de valores	15	15	15	15
Número de valores perdidos	0	0	0	0

Análisis de las pendientes: F = 179.787. DFn=3 Dfd=52 P<0.0001. Se puede concluir que las diferencias entre las pendientes son extremadamente significativas, al 95% de nivel de confianza. Debido a que las pendientes difieren muy significativamente no se puede probar que las intersecciones son diferentes. Podemos si notar que los intervalos de confianza del 95% se solapan, lo cual nos indica que las medias de las intersecciones no difieren significativamente.

Tabla A.6: Análisis estadístico por regresión lineal de la ecuación de Spiro y Sidique (III.1.8) , para el cálculo del coeficiente de partición teórico, para los sólidos solubles excluida la cafeína a 40, 50, 60 y 70 °C.

	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Pendiente	0,6403 ± 0,002880	0,6197 ± 0,002347	0,5797 ± 0,003156	0,5597 ± 0,002963
Intercepción en Y, cuando X=0.0	2,609 ± 0,3116	2,496 ± 0,2539	3,431 ± 0,3415	3,239 ± 0,3206
Intercepción en X , cuando Y=0.0	-4,074	-4,028	-5,919	-5,788
1/pendiente	1,562	1,614	1,725	1,787
Intervalo de Confianza 95%				
pendiente	0,6341 to 0,6466	0,6146 to 0,6247	0,5729 to 0,5865	0,5533 to 0,5661
Intercepción en Y, cuando X=0.0	1,936 to 3,282	1,947 to 3,044	2,694 to 4,169	2,547 to 3,932
Intercepción en X , cuando Y=0.0	-5,430 to -2,737	-5,167 to -2,901	-7,577 to -4,287	-7,399 to -4,202
Bondad del ajuste				
r ²	0,9997	0,9998	0,9996	0,9996
Sy.x	0,6472	0,5273	0,7093	0,6658
Es la pendiente significativamente distinta e cero				
F	49440	69740	33740	35690
DFn, DFd	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00
P value	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa
Datos				
Número de valores de X	5	5	5	5
Número máximo de repeticiones de Y	3	3	3	3
Número total de valores	15	15	15	15
Número de valores perdidos	0	0	0	0

Análisis de las pendientes F = 166.051. DFn=3 DFd=52 P<0.0001. Se puede concluir que las diferencias entre las pendientes son extremadamente significativas, al 95% de nivel de confianza. Debido a que las pendientes difieren muy significativamente no se puede probar que las intersecciones son diferentes. Podemos si notar que los intervalos de confianza del 95% se solapan, lo cual nos indica que las medias de las intersecciones no difieren significativamente.

Tabla A.7: Análisis estadístico por regresión lineal de la ecuación de Spiro y Sidique transformada, para el cálculo del coeficiente de partición teórico, para la cafeína a 40, 50, 60 y 70 °C.

	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Pendiente	213,6 ± 20,83	151,6 ± 10,05	144,4 ± 15,65	101,2 ± 8,496
Intercepción en Y, cuando X=0.0	20,05 ± 0,3454	18,62 ± 0,1667	17,94 ± 0,2595	16,94 ± 0,1409
Intercepción en X , cuando Y=0.0	-0,09385	-0,1228	-0,1242	-0,1675
1/pendiente	0,004681	0,006598	0,006924	0,009886
Intervalo de Confianza 95%				
pendiente	168,7 to 258,6	129,9 to 173,3	110,6 to 178,2	82,80 to 119,5
Intercepción en Y, cuando X=0.0	19,30 to 20,80	18,26 to 18,98	17,38 to 18,50	16,64 to 17,25
Intercepción en X , cuando Y=0.0	-0,1230 to -0,07477	-0,1459 to -0,1055	-0,1669 to -0,09771	-0,2080 to -0,1394
Bondad del ajuste				
r ²	0,8900	0,9459	0,8676	0,9160
Sy.x	0,5703	0,2752	0,4285	0,2327
Es la pendiente significativamente distinta e cero				
F	105,2	227,4	85,20	141,8
DFn, DFd	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00
P value	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa
Datos				
Número de valores de X	5	5	5	5
Número máximo de repeticiones de Y	3	3	3	3
Número total de valores	15	15	15	15
Número de valores perdidos	0	0	0	0

Análisis de las pendientes: F = 10.0827. DFn=3 DFd=52 P<0.0001. Se puede concluir que las diferencias entre las pendientes son extremadamente significativas, al 95% de nivel de confianza.

Tabla A.8: Análisis estadístico por regresión lineal de la ecuación de Spiro y Sidique transformada, para el cálculo del coeficiente de partición teórico, para la cafeína a 50 y 60.

	50 °C	60 °C
Pendiente	151,6 ± 10,05	144,4 ± 15,65
Intercepción en Y, cuando X=0.0	18,62 ± 0,1667	17,94 ± 0,2595
Intercepción en X, cuando Y=0.0	-0,1228	-0,1242
1/pendiente	0,006598	0,006924
Intervalo de Confianza 95%		
pendiente	129,9 to 173,3	110,6 to 178,2
Intercepción en Y, cuando X=0.0	18,26 to 18,98	17,38 to 18,50
Intercepción en X, cuando Y=0.0	-0,1459 to - 0,1055	-0,1669 to - 0,09771
Bondad del ajuste		
r ²	0,9459	0,8676
Sy.x	0,2752	0,4285
¿Pendiente significativamente distinta e cero?		
F	227,4	85,20
DFn, DFd	1,000, 13,00	1,000, 13,00
P value	< 0,0001	< 0,0001
Desviación de cero	Significativa	Significativa
Datos		
Número de valores de X	5	5
Número máximo de repeticiones de Y	3	3
Número total de valores	15	15
Número de valores perdidos	0	0

Análisis de las pendientes: F = 0.147403. DFn=1 DFd=26 P=0.7042. Dado que la diferencias de las pendientes no son significativas a un nivel de confianza del 95% se puede calcular una pendiente promedio. La pendiente promedio es igua a 147.99

Tabla A.9: Análisis estadístico por regresión lineal de la ecuación de Spiro y Sidique transformada, para el cálculo del coeficiente de partición teórico, para los sólidos solubles totales a 40, 50, 60 y 70 °C.

	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Pendiente	2,291 ± 0,2535	2,663 ± 0,3462	2,709 ± 0,2683	2,822 ± 0,2577
Intercepción en Y, cuando X=0.0	0,6250 ± 0,004203	0,5975 ± 0,005741	0,5699 ± 0,004449	0,5459 ± 0,004274
Intercepción en X, cuando Y=0.0	-0,2728	-0,2244	-0,2104	-0,1935
1/pendiente	0,4365	0,3755	0,3692	0,3544
Intervalo de Confianza 95%				
pendiente	1,744 to 2,839	1,915 to 3,411	2,129 to 3,288	2,265 to 3,378
Intercepción en Y, cuando X=0.0	0,6159 to 0,6341	0,5851 to 0,6099	0,5603 to 0,5795	0,5367 to 0,5552
Intercepción en X, cuando Y=0.0	-0,3632 to -0,2172	-0,3179 to -0,1718	-0,2718 to -0,1706	-0,2448 to -0,1591
Bondad del ajuste				
r ²	0,8627	0,8199	0,8869	0,9022
Sy.x	0,006942	0,009480	0,007347	0,007058
Es la pendiente significativamente distinta e cero				
F	81,70	59,17	102,0	119,9
DFn, DFd	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00
P value	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa
Datos				
Número de valores de X	5	5	5	5
Número máximo de repeticiones de Y	3	3	3	3
Número total de valores	15	15	15	15
Número de valores perdidos	0	0	0	0

Análisis de las pendientes: F = 0.655754. DFn=3 DFd=52 P=0.583. Dado que la diferencias de las pendientes no son significativas a un nivel de confianza del 95% se puede calcular una pendiente promedio. La pendiente promedio es igual a 2.62111

Tabla A.10: Análisis estadístico por regresión lineal de la ecuación de Spiro y Sidique transformada, para el cálculo del coeficiente de partición teórico, para los sólidos solubles excluida la cafeína a 40, 50, 60 y 70 °C.

	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Pendiente	2,257 ± 0,2728	2,686 ± 0,3701	2,733 ± 0,2769	2,910 ± 0,2780
Intercepción en Y, cuando X=0.0	0,6448 ± 0,004524	0,6172 ± 0,006137	0,5887 ± 0,004592	0,5639 ± 0,004610
Intercepción en X, cuando Y=0.0	-0,2856	-0,2297	-0,2154	-0,1938
1/pendiente	0,4430	0,3722	0,3659	0,3437
Intervalo de Confianza 95%				
pendiente	1,668 to 2,847	1,887 to 3,486	2,135 to 3,331	2,309 to 3,510
Intercepción en Y, cuando X=0.0	0,6350 to 0,6545	0,6039 to 0,6304	0,5788 to 0,5986	0,5540 to 0,5739
Intercepción en X, cuando Y=0.0	-0,3919 to -0,2233	-0,3335 to -0,1735	-0,2801 to -0,1740	-0,2482 to -0,1580
Bondad del ajuste				
r ²	0,8404	0,8021	0,8823	0,8939
Sy.x	0,007472	0,01013	0,007583	0,007614
Es la pendiente significativamente distinta e cero				
F	68,45	52,70	97,41	109,6
DFn, DFd	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00
P value	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa
Datos				
Número de valores de X	5	5	5	5
Número máximo de repeticiones de Y	3	3	3	3
Número total de valores	15	15	15	15
Número de valores perdidos	0	0	0	0

Análisis de las pendientes: F = 0.83915. DFn=3 DFd=52 P=0.4786. Dado que la diferencias de las pendientes no son significativas a un nivel de confianza del 95% se puede calcular una pendiente promedio. La pendiente promedio es igual a 2.64656.

Tabla A. 11: Valores experimentales de la relación c_{∞}/ρ_{∞} para cafeína en el extracto, para el cálculo del coeficiente de partición teórico adimensional, para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

W (kg. yerba/0,2 L de agua)	c_{∞}/ρ_{∞} (adimensional)											
	40 °C			50 °C			60 °C			70 °C		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
0,005	0,000229	0,000233	0,000232	0,000259	0,000263	0,000259	0,000269	0,000275	0,000275	0,000286	0,000287	0,000288
0,010	0,000457	0,000452	0,000444	0,000484	0,000489	0,000499	0,000501	0,000499	0,000506	0,000545	0,000543	0,000547
0,015	0,000647	0,000645	0,000643	0,000704	0,000703	0,000703	0,000735	0,000741	0,000742	0,000806	0,000808	0,000809
0,020	0,000833	0,000837	0,000843	0,000914	0,000912	0,000897	0,000927	0,000923	0,000935	0,001058	0,001060	0,001058
0,025	0,000953	0,000949	0,000932	0,001111	0,001118	0,001103	0,001171	0,001159	0,001163	0,001249	0,001251	0,001247

Tabla A. 12: Valores experimentales de la relación c_{∞}/ρ_{∞} para sólidos solubles totales en el extracto, para el cálculo del coeficiente de partición teórico adimensional, para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

W (kg. yerba/0,2 L de agua)	c_{∞}/ρ_{∞} (adimensional)											
	40 °C			50 °C			60 °C			70 °C		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
0,005	0,00791	0,00791	0,00791	0,00817	0,00815	0,00820	0,00871	0,00869	0,00868	0,00905	0,00895	0,00898
0,010	0,01508	0,01528	0,01528	0,01600	0,01612	0,01605	0,01648	0,01646	0,01643	0,01726	0,01755	0,01692
0,015	0,02289	0,02270	0,02299	0,02341	0,02356	0,02294	0,02409	0,02428	0,02462	0,02564	0,02536	0,02550
0,020	0,02928	0,02938	0,02997	0,03087	0,03075	0,03068	0,03227	0,03191	0,03174	0,03256	0,03259	0,03254
0,025	0,03622	0,03642	0,03613	0,03647	0,03642	0,03835	0,03856	0,03905	0,03885	0,03992	0,04070	0,04041

Tabla A. 13: Valores experimentales de la relación c_{∞}/ρ_{∞} para sólidos solubles excluida la cafeína en el extracto, para el cálculo del coeficiente de partición teórico adimensional, para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

W (kg. yerba/0,2 L de agua)	c_{∞}/ρ_{∞} (adimensional)											
	40 °C			50 °C			60 °C			70 °C		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
0,005	0,007648	0,007644	0,007645	0,0078769	0,007853	0,0079067	0,0084034	0,0083776	0,0083676	0,0087262	0,0086204	0,0086467
0,010	0,0145548	0,0147573	0,0147653	0,0154465	0,015560	0,015481	0,0159034	0,0158857	0,0158491	0,0166382	0,0169261	0,0163008
0,015	0,0221437	0,0219493	0,0222458	0,0225966	0,0227546	0,0221363	0,0232526	0,023433	0,0237653	0,024720	0,0244438	0,0245799
0,020	0,0283195	0,0284132	0,028993	0,0298183	0,0297043	0,0296508	0,0311992	0,0308427	0,0306652	0,0313601	0,0313873	0,0313406
0,025	0,0351097	0,0353078	0,0350333	0,0351937	0,0351383	0,0370734	0,0372177	0,0377138	0,0375162	0,0384947	0,0392667	0,0389804

Tabla A.14: Análisis estadístico por regresión lineal de la ecuación de Spiro y Sidique transformada, para el cálculo del coeficiente de partición teórico adimensional, para la cafeína a 40, 50, 60 y 70 °C.

	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Best-fit values				
Pendiente	229,8 ± 21,17	165,7 ± 10,11	158,6 ± 15,71	114,6 ± 8,650
Intercepción en Y, cuando X=0.0	20,02 ± 0,3510	18,60 ± 0,1677	17,93 ± 0,2606	16,93 ± 0,1434
Intercepción en X, cuando Y=0.0	-0,08713	-0,1123	-0,1131	-0,1477
1/pendiente	0,004352	0,006036	0,006307	0,008726
Intervalo de Confianza 95%				
pendiente	184,1 to 275,5	143,8 to 187,5	124,6 to 192,5	95,91 to 133,3
Intercepción en Y, cuando X=0.0	19,26 to 20,78	18,24 to 18,97	17,37 to 18,49	16,62 to 17,24
Intercepción en X, cuando Y=0.0	-0,1126 to -0,07003	-0,1317 to -0,09738	-0,1481 to -0,09038	-0,1795 to -0,1249
Bondad del ajuste				
r ²	0,9007	0,9538	0,8868	0,9310
Sy.x	0,5797	0,2769	0,4304	0,2369
Es la pendiente significativamente distinta e cero				
F	117,9	268,4	101,8	175,5
DFn, DFd	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00
P value	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa
Datos				
Número de valores de X	5	5	5	5
Número máximo de repeticiones de Y	3	3	3	3
Número total de valores	15	15	15	15
Número de valores perdidos	0	0	0	0

Análisis de las pendientes: F = 10.3403. DFn=3 DFd=52 P<0.0001. Se puede concluir que las diferencias entre las pendientes son extremadamente significativas, al 95% de nivel de confianza.

Tabla A.15: Análisis estadístico por regresión lineal de la ecuación de Spiro y Sidique transformada, para el cálculo del coeficiente de partición teórico adimensional, para la cafeína a 50 y 60 °C.

	50 °C	60 °C
Best-fit values		
Pendiente	165,7 ± 10,11	158,6 ± 15,71
Intercepción en Y, cuando X=0.0	18,60 ± 0,1677	17,93 ± 0,2606
Intercepción en X, cuando Y=0.0	-0,1123	-0,1131
1/pendiente	0,006036	0,006307
Intervalo de Confianza 95%		
pendiente	143,8 to 187,5	124,6 to 192,5
Intercepción en Y, cuando X=0.0	18,24 to 18,97	17,37 to 18,49
Intercepción en X, cuando Y=0.0	-0,1317 to -0,09738	-0,1481 to -0,09038
Bondad del ajuste		
r ²	0,9538	0,8868
Sy.x	0,2769	0,4304
Es la pendiente significativamente distinta e cero		
F	268,4	101,8
DFn, DFd	1,000, 13,00	1,000, 13,00
P value	< 0,0001	< 0,0001
Desviación de cero	Significativa	Significativa
Datos		
Número de valores de X	5	5
Número máximo de repeticiones de Y	3	3
Número total de valores	15	15
Número de valores perdidos	0	0

Análisis de las pendientes: F = 0.145361. DFn=1 DFd=26 P=0.7061. Dado que la diferencias de las pendientes no son significativas a un nivel de confianza del 95% se puede calcular una pendiente promedio. La pendiente promedio es igual a 162.115

Tabla A.16: Análisis estadístico por regresión lineal de la ecuación de Spiro y Sidique transformada, para el cálculo del coeficiente de partición teórico adimensional, para los sólidos solubles totales a 40, 50, 60 y 70 °C.

	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Best-fit values				
Pendiente	2,691 ± 0,2506	3,059 ± 0,3446	3,112 ± 0,2660	3,232 ± 0,2578
Intercepción en Y, cuando X=0.0	0,6221 ± 0,004155	0,5947 ± 0,005714	0,5671 ± 0,004412	0,5432 ± 0,004276
Intercepción en X, cuando Y=0.0	-0,2312	-0,1944	-0,1822	-0,1680
1/pendiente	0,3716	0,3269	0,3213	0,3094
Intervalo de Confianza 95%				
pendiente	2,150 to 3,232	2,315 to 3,804	2,538 to 3,687	2,675 to 3,789
Intercepción en Y, cuando X=0.0	0,6131 to 0,6311	0,5824 to 0,6070	0,5576 to 0,5766	0,5339 to 0,5524
Intercepción en X, cuando Y=0.0	-0,2932 to -0,1899	-0,2618 to -0,1533	-0,2269 to -0,1514	-0,2062 to -0,1411
Bondad del ajuste				
r ²	0,8987	0,8584	0,9133	0,9236
Sy.x	0,006862	0,009437	0,007286	0,007061
Es la pendiente significativamente distinta e cero				
F	115,3	78,83	136,9	157,1
DFn, DFd	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00
P value	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa
Datos				
Número de valores de X	5	5	5	5
Número máximo de repeticiones de Y	3	3	3	3
Número total de valores	15	15	15	15
Número de valores perdidos	0	0	0	0

Análisis de las pendientes: F = 0.6829. DFn=3 DFd=52 P=0.5665. Dado que la diferencias de las pendientes no son significativas a un nivel de confianza del 95% se puede calcular una pendiente promedio. La pendiente promedio es igual a 3.02372

Tabla A.17: Análisis estadístico por regresión lineal de la ecuación de Spiro y Sidique transformada, para el cálculo del coeficiente de partición teórico adimensional, para los sólidos solubles excluida la cafeína a 40 °C, 50 °C, 60 °C y 70 °C.

	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Best-fit values				
Pendiente	2,679 ± 0,2716	3,115 ± 0,3707	3,171 ± 0,2790	3,335 ± 0,2774
Intercepción en Y, cuando X=0.0	0,6446 ± 0,004505	0,6170 ± 0,006148	0,5883 ± 0,004627	0,5638 ± 0,004600
Intercepción en X, cuando Y=0.0	-0,2406	-0,1981	-0,1855	-0,1691
1/pendiente	0,3733	0,3211	0,3153	0,2999
Intervalo de Confianza 95%				
pendiente	2,092 to 3,266	2,314 to 3,915	2,569 to 3,774	2,735 to 3,934
Intercepción en Y, cuando X=0.0	0,6349 to 0,6544	0,6037 to 0,6302	0,5783 to 0,5983	0,5539 to 0,5738
Intercepción en X, cuando Y=0.0	-0,3124 to -0,1946	-0,2719 to -0,1544	-0,2326 to -0,1534	-0,2095 to -0,1410
Bondad del ajuste				
r ²	0,8821	0,8445	0,9086	0,9175
Sy.x	0,007439	0,01015	0,007641	0,007597
Es la pendiente significativamente distinta e cero				
F	97,27	70,58	129,2	144,5
DFn, DFd	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00
P value	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa
Datos				
Número de valores de X	5	5	5	5
Número máximo de repeticiones de Y	3	3	3	3
Número total de valores	15	15	15	15
Número de valores perdidos	0	0	0	0

Análisis de las pendientes: F = 0.856457. DFn=3 DFd=52 P=0.4696. Dado que la diferencias de las pendientes no son significativas a un nivel de confianza del 95% se puede calcular una pendiente promedio. La pendiente promedio es igual a 3,07487

Tabla A.18: Valores de los coeficientes verdaderos de partición para la cafeína, para las diferentes relaciones yerba:agua y para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C, calculadas de acuerdo con la ecuación III.1.10.

w (kg yerba/ 0,2 L de agua)	K' (kg. dm ⁻³)											
	40 °C			50 °C			60 °C			70 °C		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
0,005	0,038	0,039	0,039	0,053	0,056	0,053	0,060	0,065	0,065	0,075	0,075	0,077
0,010	0,075	0,073	0,070	0,088	0,090	0,095	0,097	0,095	0,099	0,127	0,125	0,129
0,015	0,099	0,098	0,098	0,122	0,122	0,122	0,137	0,140	0,141	0,183	0,185	0,185
0,020	0,123	0,124	0,126	0,153	0,152	0,146	0,159	0,157	0,162	0,234	0,236	0,234
0,025	0,128	0,127	0,122	0,180	0,182	0,177	0,206	0,200	0,202	0,247	0,248	0,246

Tabla A.19: Valores de los coeficientes verdaderos de partición para los sólidos solubles totales, para las diferentes relaciones yerba:agua y para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C, calculadas de acuerdo con la ecuación III.1.10.

w (kg. yerba/0,2 L de agua)	K' (kg. dm ⁻³)											
	40 °C			50 °C			60 °C			70 °C		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
0,005	0,059	0,059	0,059	0,066	0,065	0,067	0,085	0,084	0,084	0,102	0,097	0,098
0,010	0,102	0,106	0,106	0,124	0,127	0,125	0,138	0,137	0,136	0,166	0,179	0,153
0,015	0,160	0,156	0,163	0,172	0,176	0,162	0,191	0,196	0,206	0,243	0,232	0,238
0,020	0,190	0,192	0,204	0,224	0,221	0,220	0,261	0,251	0,246	0,270	0,271	0,270
0,025	0,233	0,237	0,231	0,237	0,237	0,277	0,283	0,295	0,290	0,319	0,342	0,333

Tabla A.20: Valores de los coeficientes verdaderos de partición para los sólidos solubles excluida la cafeína, para las diferentes relaciones yerba:agua y para las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C, calculadas de acuerdo con la ecuación III.1.10.

w (kg. yerba/0,2 L de agua)	K' (kg. dm ⁻³)											
	40 °C			50 °C			60 °C			70 °C		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
0,005	0,060	0,060	0,060	0,067	0,066	0,067	0,086	0,085	0,085	0,104	0,098	0,099
0,010	0,103	0,108	0,108	0,125	0,129	0,127	0,140	0,139	0,138	0,168	0,181	0,154
0,015	0,163	0,159	0,166	0,175	0,179	0,163	0,193	0,198	0,209	0,246	0,234	0,240
0,020	0,194	0,195	0,208	0,227	0,225	0,223	0,267	0,256	0,250	0,272	0,273	0,271
0,025	0,238	0,242	0,237	0,240	0,239	0,282	0,286	0,299	0,294	0,322	0,346	0,337

Tabla A.21: Análisis estadístico de los datos obtenidos por la aplicación de la ecuación de van't Hoff a coeficientes verdaderos de partición para la cafeína, para las diferentes relaciones yerba:agua. En el rango de temperaturas de 40 a 70 °C. Los valores de la pendiente son $(-\Delta H_0/R)$

	ln K 0005	ln K 0010	ln K 0015	ln K 0020	ln K 0025
Best-fit values					
Pendiente	-2391 ± 302,9	-1879 ± 343,8	-2205 ± 269,3	-2127 ± 553,4	-2357 ± 379,6
Intercepción en Y, cuando X=0.0	4,421 ± 0,9250	3,383 ± 1,050	4,710 ± 0,8225	4,676 ± 1,690	5,500 ± 1,159
Intercepción en X , cuando Y=0.0	0,001849	0,001801	0,002136	0,002199	0,002333
1/pendiente	-0,0004182	-0,0005323	-0,0004535	-0,0004701	-0,0004242
Intervalo de Confianza 95%					
Pendiente	-3694 to -1088	-3358 to -399,4	-3364 to -1046	-4508 to 254,1	-3991 to -724,1
Intercepción en Y, cuando X=0.0	0,4403 to 8,401	-1,135 to 7,901	1,171 to 8,249	-2,596 to 11,95	0,5115 to 10,49
Intercepción en X , cuando Y=0.0	0,0004044 to 0,002276	-0,002839 to 0,002355	0,001118 to 0,002455		0,0007052 to 0,002632
Bondad del ajuste					
r ²	0,9689	0,9372	0,9710	0,8808	0,9507
Sy.x	0,06168	0,07001	0,05484	0,1127	0,07730
Pendiente significativamente distinta e cero					
F	62,33	29,86	67,04	14,77	38,57
DFn, DFd	1,000, 2,000	1,000, 2,000	1,000, 2,000	1,000, 2,000	1,000, 2,000
P value	0,0157	0,0319	0,0146	0,0615	0,0250
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa	No significativa	Significativa
Datos					
Número de valores de X	4	4	4	4	4
Número máximo de repeticiones de Y	1	1	1	1	1
Número total de valores	4	4	4	4	4
Número de valores perdidos	0	0	0	0	0

Análisis de las pendientes: F = 0.28919. DFn=4 DFd=10 P=0.8784. Dado que la diferencias de las pendientes no son significativas a un nivel de confianza del 95% se puede calcular una pendiente promedio. La pendiente promedio es igual a -2191.83

Tabla A.22: Análisis estadístico de los datos obtenidos por la aplicación de la ecuación de van't Hoff a coeficientes verdaderos de partición para los sólidos solubles totales, para las diferentes relaciones yerba:agua. Los valores de la pendiente son $(-\Delta H_0/R)$.

	ln K 0005	ln K 0010	ln K 0015	ln K 0020	ln K 0025
Best-fit values					
Pendiente	-1980 ± 165,1	-1606 ± 194,8	-1465 ± 236,1	-1218 ± 85,66	-1308 ± 140,8
Intercepción en Y, cuando X=0.0	3,460 ± 0,5044	2,873 ± 0,5951	2,805 ± 0,7212	2,263 ± 0,2616	2,697 ± 0,4300
Intercepción en X, cuando Y=0.0	0,001748	0,001789	0,001915	0,001858	0,002062
1/pendiente	-0,0005051	-0,0006228	-0,0006828	-0,0008210	-0,0007644
Intervalo de Confianza 95%					
Pendiente	-2690 to -1269	-2444 to -767,2	-2481 to -448,5	-1587 to -849,5	-1914 to -702,4
Intercepción en Y, cuando X=0.0	1,290 to 5,631	0,3123 to 5,434	-0,2987 to 5,908	1,137 to 3,389	0,8467 to 4,547
Intercepción en X, cuando Y=0.0	0,001016 to 0,002094	0,0004067 to 0,002225	-0,0006653 to 0,002384	0,001338 to 0,002137	0,001205 to 0,002378
Bondad del ajuste					
r ²	0,9863	0,9714	0,9506	0,9902	0,9774
Sy.x	0,03363	0,03968	0,04809	0,01745	0,02867
Pendiente significativamente distinta e cero					
F	143,7	67,91	38,47	202,2	86,34
DFn, DFd	1,000, 2,000	1,000, 2,000	1,000, 2,000	1,000, 2,000	1,000, 2,000
P value	0,0069	0,0144	0,0250	0,0049	0,0114
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa
Datos					
Número de valores de X	4	4	4	4	4
Número máximo de repeticiones de Y	1	1	1	1	1
Número total de valores	4	4	4	4	4
Número de valores perdidos	0	0	0	0	0

Análisis de las pendientes: F = 3.01697. DFn=4 DFd=10 P=0.07135. Dado que la diferencias de las pendientes no son significativas a un nivel de confianza del 95% se puede calcular una pendiente promedio. La pendiente promedio es igual a -1515.22.

Tabla A.23: Análisis estadístico de los datos obtenidos por la aplicación de la ecuación de van't Hoff a coeficientes verdaderos de partición para los sólidos solubles excluida la cafeína, para las diferentes relaciones yerba:agua. Los valores de la pendiente son $(-\Delta H_0/R)$.

	ln K 0005	ln K 0010	ln K 0015	lnK0020	ln K 0025
Best-fit values					
Pendiente	-1967 ± 184,4	-1595 ± 187,9	-1435 ± 239,9	-1185 ± 108,3	-1269 ± 157,1
Intercepción en Y, cuando X=0.0	3,433 ± 0,5631	2,854 ± 0,5739	2,729 ± 0,7328	2,176 ± 0,3306	2,592 ± 0,4800
Intercepción en X, cuando Y=0.0	0,001745	0,001789	0,001901	0,001836	0,002043
1/pendiente	-0,0005084	-0,0006268	-0,0006967	-0,0008439	-0,0007881
Intervalo de Confianza 95%					
Pendiente	-2760 to -1173	-2404 to -786,9	-2468 to -402,9	-1651 to -719,2	-1945 to -592,6
Intercepción en Y, cuando X=0.0	1,010 to 5,856	0,3846 to 5,324	-0,4244 to 5,882	0,7532 to 3,598	0,5265 to 4,657
Intercepción en X, cuando Y=0.0	0,0008601 to 0,002123	0,0004885 to 0,002216	-0,001052 to 0,002386	0,001047 to 0,002181	0,0008877 to 0,002397
Bondad del ajuste					
r ²	0,9827	0,9730	0,9471	0,9836	0,9702
Sy.x	0,03755	0,03827	0,04886	0,02205	0,03200
Pendiente significativamente distinta e cero					
F	113,8	72,09	35,79	119,8	65,19
DFn, DFd	1,000, 2,000	1,000, 2,000	1,000, 2,000	1,000, 2,000	1,000, 2,000
P value	0,0087	0,0136	0,0268	0,0082	0,0150
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa
Datos					
Número de valores de X	4	4	4	4	4
Número máximo de repeticiones de Y	1	1	1	1	1
Número total de valores	4	4	4	4	4
Número de valores perdidos	0	0	0	0	0

Análisis de las pendientes: F = 2.93513. DFn=4 DFd=10 P=0.07619. Dado que la diferencias de las pendientes no son significativas a un nivel de confianza del 95% se puede calcular una pendiente promedio. La pendiente promedio es igual a -1490.29

Tabla A.24: Rendimientos de extracción en % para la cafeína, para distintas relaciones de yerba:agua y temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

w (kg. yerba / 0,2 L de agua)	Rendimientos (%)			
	Temperatura (°C)			
	40	50	60	70
0,005	60,7	68,5	71,6	75,2
0,01	59,3	64,0	66,0	71,8
0,015	56,7	61,9	65,0	71,1
0,02	55,4	60,4	61,5	70,1
0,025	50,1	59,2	61,9	66,4

Tabla A.25: Rendimientos de extracción en % para sólidos solubles totales, para distintas relaciones de yerba:agua y temperaturas de 40, 50 , 60 y 70 °C.

w (kg. Yerba / 0,2 L. de agua)	Rendimientos (%)			
	Temperaturas (°C)			
	40	50	60	70
0,005	70,2	72,4	77,2	79,8
0,01	67,7	71,5	73,3	76,8
0,015	68,0	69,9	72,5	76,0
0,02	66,1	69,0	71,7	73,0
0,025	65,1	65,5	69,8	72,6

Tabla A.26: Rendimientos de extracción en % para sólidos solubles excluida la cafeína, para distintas relaciones de yerba:agua y temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

w (kg. de yerba / 0,2 L. de agua)	Rendimientos (%)			
	Temperaturas (°C)			
	40	50	60	70
0,005	68,2	70,1	74,7	77,3
0,01	65,7	69,3	71,0	74,4
0,015	66,1	67,8	70,3	73,6
0,02	64,3	67,0	69,6	70,6
0,025	63,4	63,5	67,7	70,3

Tabla A.27: Análisis estadístico de los datos obtenidos por la aplicación de la ecuación de van't Hoff a los rendimientos de extracción para la cafeína, para las diferentes relaciones yerba:agua. Los valores de la pendiente son $(-\Delta H_0/R)$.

	5 g /0,2L	10 g /0,2L	15 g /0,2L	20 g /0,2L	25 g /0,2L
Best-fit values					
Pendiente	-740,4 ± 122,7	-644,6 ± 77,62	-778,6 ± 61,31	-773,2 ± 166,8	-959,6 ± 181,0
Intercepción en Y, cuando X=0.0	6,491 ± 0,3748	6,144 ± 0,2371	6,527 ± 0,1873	6,481 ± 0,5095	7,008 ± 0,5528
Intercepción en X, cuando Y=0.0	0,008767	0,009532	0,008383	0,008382	0,007303
1/pendiente	-0,001351	-0,001551	-0,001284	-0,001293	-0,001042
Intervalo de Confianza 95%					
pendiente	-1268 to -212,4	-978,6 to -310,6	-1042 to -514,8	-1491 to -55,39	-1739 to -180,8
Intercepción en Y, cuando X=0.0	4,879 to 8,104	5,124 to 7,164	5,722 to 7,333	4,289 to 8,673	4,629 to 9,387
Intercepción en X, cuando Y=0.0	0,006387 to 0,02297	0,007320 to 0,01650	0,007034 to 0,01112	0,005815 to 0,07746	0,005398 to 0,02562
Bondad del ajuste					
r ²	0,9479	0,9718	0,9877	0,9148	0,9336
Sy.x	0,02556	0,01617	0,01277	0,03475	0,03771
Es la pendiente significativamente distinta e cero					
F	36,41	68,96	161,3	21,48	28,11
DFn, DFd	1,000, 2,000	1,000, 2,000	1,000, 2,000	1,000, 2,000	1,000, 2,000
P value	0,0264	0,0142	0,0061	0,0435	0,0338
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa
Datos					
Número de valores de X	4	4	4	4	4
Número máximo de repeticiones de Y	1	1	1	1	1
Número total de valores	4	4	4	4	4
Número de valores perdidos	0	0	0	0	0

Análisis de las pendientes: F = 0.764077. DFn=4 DFd=10 P=0.5721. Dado que la diferencias de las pendientes no son significativas a un nivel de confianza del 95% se puede calcular una pendiente promedio. La pendiente promedio es igual a -779.295.

Tabla A.28: Análisis estadístico de los datos obtenidos por la aplicación de la ecuación de van't Hoff a los rendimientos de extracción para los sólidos solubles totales, para las diferentes relaciones yerba:agua. Los valores de la pendiente son ($-\Delta H_0/R$).

	5 g /0,2L	10 g /0,2L	15 g /0,2L	20 g /0,2L	25 g /0,2L
Best-fit values					
Pendiente	-480,3 ± 49,13	-433,1 ± 40,45	-392,8 ± 42,10	-359,4 ± 35,27	-416,0 ± 91,62
Intercepción en Y, cuando X=0.0	5,781 ± 0,1501	5,602 ± 0,1235	5,469 ± 0,1286	5,344 ± 0,1077	5,492 ± 0,2798
Intercepción en X, cuando Y=0.0	0,01204	0,01294	0,01392	0,01487	0,01320
1/pendiente	-0,002082	-0,002309	-0,002546	-0,002783	-0,002404
Intervalo de Confianza 95%					
pendiente	-691,7 to -268,9	-607,1 to -259,0	-573,9 to -211,6	-511,2 to -207,6	-810,2 to -21,78
Intercepción en Y, cuando X=0.0	5,135 to 6,427	5,071 to 6,134	4,916 to 6,023	4,881 to 5,808	4,288 to 6,696
Intercepción en X, cuando Y=0.0	0,009290 to 0,01910	0,01010 to 0,01958	0,01049 to 0,02323	0,01136 to 0,02351	0,008263 to 0,1969
Bondad del ajuste					
r ²	0,9795	0,9829	0,9775	0,9811	0,9116
Sy.x	0,01024	0,008426	0,008771	0,007348	0,01909
Es la pendiente significativamente distinta e cero					
F	95,56	114,7	87,03	103,8	20,62
DFn, DFd	1,000, 2,000	1,000, 2,000	1,000, 2,000	1,000, 2,000	1,000, 2,000
P value	0,0103	0,0086	0,0113	0,0095	0,0452
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa
Datos					
Número de valores de X	4	4	4	4	4
Número máximo de repeticiones de Y	1	1	1	1	1
Número total de valores	4	4	4	4	4
Número de valores perdidos	0	0	0	0	0

Análisis de las pendientes: F = 0.660486. DFn=4 DFd=10 P=0.6333. Dado que la diferencias de las pendientes no son significativas a un nivel de confianza del 95% se puede calcular una pendiente promedio. La pendiente promedio es igual a -416.304.

Tabla A.29: Análisis estadístico de los datos obtenidos por la aplicación de la ecuación de van't Hoff a los rendimientos de extracción para los sólidos solubles excluida la cafeína, para las diferentes relaciones yerba:agua. Los valores de la pendiente son $(-\Delta H_0/R)$.

	5 g /0,2L	10 g /0,2L	15 g /0,2L	20 g /0,2L	25 g /0,2L
Best-fit values					
Pendiente	-470,3 ± 48,08	-426,6 ± 38,11	-388,6 ± 59,18	-347,8 ± 39,77	-381,9 ± 48,79
Intercepción en Y, cuando X=0.0	5,754 ± 0,1468	5,586 ± 0,1164	5,458 ± 0,1808	5,313 ± 0,1215	5,397 ± 0,1490
Intercepción en X, cuando Y=0.0	0,01223	0,01309	0,01405	0,01527	0,01413
1/pendiente	-0,002126	-0,002344	-0,002573	-0,002875	-0,002619
Intervalo de Confianza 95%					
pendiente	-677,2 to -263,4	-590,6 to -262,6	-643,3 to -133,9	-518,9 to -176,7	-591,8 to -171,9
Intercepción en Y, cuando X=0.0	5,122 to 6,386	5,085 to 6,086	4,681 to 6,236	4,790 to 5,835	4,756 to 6,038
Intercepción en X, cuando Y=0.0	0,009429 to 0,01945	0,01031 to 0,01936	0,009694 to 0,03495	0,01124 to 0,02712	0,01020 to 0,02767
Bondad del ajuste					
r ²	0,9795	0,9843	0,9557	0,9745	0,9684
Sy.x	0,01002	0,007939	0,01233	0,008285	0,01016
Es la pendiente significativamente distinta e cero					
F	95,69	125,3	43,11	76,48	61,24
DFn, DFd	1,000, 2,000	1,000, 2,000	1,000, 2,000	1,000, 2,000	1,000, 2,000
P value	0,0103	0,0079	0,0224	0,0128	0,0159
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa
Datos					
Número de valores de X	4	4	4	4	4
Número máximo de repeticiones de Y	1	1	1	1	1
Número total de valores	4	4	4	4	4
Número de valores perdidos	0	0	0	0	0

Análisis de las pendientes: F = 0.660486. DFn=4 DFd=10 P=0.6333. Dado que la diferencias de las pendientes no son significativas a un nivel de confianza del 95% se puede calcular una pendiente promedio. La pendiente promedio es igual a -416.304.

Tabla A.30: Datos experimentales de las concentraciones de cafeína (Kg/L) en el extracto en función del tiempo (s), para las temperaturas de 30, 40, 50 y 70 °C.

Tiempo (s)	c (g · L ⁻¹)											
	40 °C			50 °C			60 °C			70 °C		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
30	0,244	0,234	0,234	0,321	0,318	0,309	0,311	0,341	0,334	0,516	0,525	0,526
60	0,319	0,323	0,317	0,417	0,422	0,434	0,431	0,413	0,434	0,699	0,699	0,694
90	0,392	0,381	0,393	0,492	0,495	0,504	0,548	0,588	0,529	0,744	0,744	0,747
120	0,445	0,470	0,456	0,543	0,545	0,549	0,690	0,651	0,605	0,903	0,913	0,912
300	0,619	0,670	0,682	0,787	0,794	0,816	0,931	0,908	0,919	1,102	1,108	1,130
900	0,998	0,983	0,984	1,106	1,119	1,157	1,186	1,161	1,120	1,259	1,318	1,275
1800	1,199	1,186	1,212	1,237	1,223	1,236	1,306	1,297	1,289	1,356	1,359	1,308
3600	1,261	1,232	1,258	1,331	1,331	1,331	1,348	1,337	1,342	1,406	1,407	1,385

Tabla A.31: Datos experimentales de las concentraciones de SST (Kg/dm^3) en el extracto en función del tiempo (s), para las temperaturas de 30, 40, 50 y 70 °C.

Tiempo (s)	c (g . L ⁻¹)											
	40 °C			50 °C			60 °C			70 °C		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
30	8,333	7,933	8,017	11,267	10,567	10,368	11,950	11,370	12,250	13,433	13,117	13,233
60	11,533	11,700	11,483	14,117	15,017	13,933	16,000	16,283	15,700	16,800	17,583	17,817
90	12,500	12,867	12,900	16,583	17,317	16,100	18,683	18,350	18,950	22,867	23,467	22,367
120	15,300	15,233	15,133	18,600	18,417	18,006	21,850	21,083	20,833	22,667	22,833	22,350
300	21,500	21,583	21,733	25,483	25,717	25,128	29,417	29,117	28,467	31,317	30,800	31,633
900	30,700	31,333	32,383	35,167	36,167	35,483	37,133	36,883	37,317	39,233	39,250	39,567
1800	36,367	37,000	37,350	38,617	38,700	38,733	41,200	41,117	40,833	42,683	42,933	42,950
3600	39,200	38,633	39,200	41,250	42,433	41,956	42,683	42,633	41,333	43,267	43,933	43,450

Tabla A.32: Datos experimentales de las concentraciones de SSEC (Kg/dm^3) en el extracto en función del tiempo (s), para las temperaturas de 30, 40, 50 y 70 °C.

Tiempo (s)	c ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)											
	40 °C			50 °C			60 °C			70 °C		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
30	8,089	7,699	7,782	10,946	10,249	10,060	11,639	11,029	11,930	12,917	12,592	12,707
60	11,214	11,377	11,166	13,699	14,595	13,499	15,569	15,870	15,266	16,101	16,884	17,123
90	12,108	12,486	12,507	16,091	16,822	15,596	18,135	17,762	18,421	22,123	22,723	21,620
120	14,855	14,763	14,677	18,057	17,872	17,456	21,160	20,432	20,228	21,764	21,920	21,438
300	20,881	20,914	21,051	24,696	24,922	24,312	28,486	28,209	27,582	30,215	29,692	30,503
900	29,702	30,350	31,400	34,060	35,048	34,326	35,947	35,722	36,197	37,974	37,932	38,292
1800	35,168	35,814	36,138	37,379	37,477	37,497	39,894	39,819	39,544	41,327	41,574	41,642
3600	37,939	37,402	37,942	39,919	41,103	40,625	41,336	41,296	39,991	41,861	42,526	42,065

Tabla A. 33: Análisis estadístico de los datos obtenidos por la aplicación del modelo cinético de pseudo primer orden de Spiro, para la cafeína a las temperaturas de 40, 50, 60, 70 °C.

	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Valores del mejor ajuste				
Pendiente	0,002007 ± 0,00007542	0,002322 ± 0,00007034	0,003176 ± 0,0001320	0,004002 ± 0,0002442
Intercepción en Y, cuando X=0.0	0,1795 ± 0,01154	0,2362 ± 0,01076	0,2238 ± 0,02019	0,4313 ± 0,03736
Intercepción en X, cuando Y=0.0	-89,42	-101,7	-70,48	-107,8
1/pendiente	498,2	430,7	314,9	249,9
Intervalo de Confianza 95%				
pendiente	0,001844 to 0,002170	0,002170 to 0,002474	0,002891 to 0,003461	0,003475 to 0,004530
Intercepción en Y, cuando X=0.0	0,1546 to 0,2044	0,2129 to 0,2594	0,1802 to 0,2674	0,3507 to 0,5120
Intercepción en X, cuando Y=0.0	-112,5 to -69,09	-120,8 to -84,55	-94,75 to -49,30	-149,4 to -74,25
Bondad del ajuste				
r ²	0,9820	0,9882	0,9780	0,9538
Sy.x	0,02771	0,02584	0,04849	0,08973
Es la pendiente significativamente distinta e cero				
F	708,3	1090	579,0	268,5
DFn, DFd	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00
P value	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa
Datos				
Número de valores de X	5	5	5	5
Número máximo de repeticiones de Y	3	3	3	3
Número total de valores	15	15	15	15
Número de valores perdidos	0	0	0	0

Son las pendientes iguales? F = 36.7851. DFn=3 DFd=52 P<0.0001 Se puede concluir que las diferencias entre las pendientes son extremadamente significativas, al 95% de nivel de confianza.

Tabla A. 34: Análisis estadístico de los datos obtenidos por la aplicación del modelo cinético de pseudo primer orden de Spiro, para los SST a las temperaturas de 40, 50, 60, 70 °C.

	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Valores del mejor ajuste				
Pendiente	0,002030 ± 0,00008059	0,002251 ± 0,00009690	0,002964 ± 0,0001173	0,003155 ± 0,0001969
Intercepción en Y, cuando X=0.0	0,2128 ± 0,01233	0,2770 ± 0,01482	0,2947 ± 0,01794	0,3449 ± 0,03011
Intercepción en X, cuando Y=0.0	-104,8	-123,1	-99,44	-109,3
1/pendiente	492,6	444,3	337,4	317,0
Intervalo de Confianza 95%				
pendiente	0,001856 to 0,002204	0,002042 to 0,002460	0,002710 to 0,003217	0,002729 to 0,003580
Intercepción en Y, cuando X=0.0	0,1862 to 0,2395	0,2449 to 0,3090	0,2560 to 0,3334	0,2798 to 0,4099
Intercepción en X, cuando Y=0.0	-130,5 to -82,49	-152,7 to -97,69	-124,6 to -77,48	-152,2 to -74,95
Bondad del ajuste				
r ²	0,9799	0,9765	0,9801	0,9518
Sy.x	0,02961	0,03560	0,04308	0,07233
Es la pendiente significativamente distinta e cero				
F	634,6	539,6	638,8	256,8
DFn, DFd	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00
P value	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa
Datos				
Número de valores de X	5	5	5	5
Número máximo de repeticiones de Y	3	3	3	3
Número total de valores	15	15	15	15
Número de valores perdidos	0	0	0	0

Son las pendientes iguales? F = 17.2886. DFn=3 DFd=52 P<0.0001 Se puede concluir que las diferencias entre las pendientes son extremadamente significativas, al 95% de nivel de confianza.

Tabla A. 35: Análisis estadístico de los datos obtenidos por la aplicación del modelo cinético de pseudo primer orden de Spiro, para los SSEC a las temperaturas de 40, 50, 60, 70 °C.

	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Valores del mejor ajuste				
Pendiente	0,002034 ± 0,00008105	0,002249 ± 0,00009862	0,002959 ± 0,0001172	0,003132 ± 0,0002014
Intercepción en Y, cuando X=0.0	0,2138 ± 0,01240	0,2783 ± 0,01509	0,2971 ± 0,01793	0,3421 ± 0,03082
Intercepción en X, cuando Y=0.0	-105,1	-123,7	-100,4	-109,2
1/pendiente	491,7	444,6	338,0	319,3
Intervalo de Confianza 95%				
pendiente	0,001859 to 0,002209	0,002036 to 0,002462	0,002706 to 0,003212	0,002697 to 0,003567
Intercepción en Y, cuando X=0.0	0,1870 to 0,2405	0,2457 to 0,3109	0,2584 to 0,3358	0,2755 to 0,4087
Intercepción en X, cuando Y=0.0	-130,9 to -82,65	-154,0 to -97,90	-125,7 to -78,37	-153,6 to -73,91
Bondad del ajuste				
r ²	0,9798	0,9756	0,9800	0,9490
Sy.x	0,02978	0,03624	0,04306	0,07402
Es la pendiente significativamente distinta e cero				
F	629,6	520,0	637,4	241,8
DFn, DFd	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00
P value	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa
Datos				
Número de valores de X	5	5	5	5
Número máximo de repeticiones de Y	3	3	3	3
Número total de valores	15	15	15	15
Número de valores perdidos	0	0	0	0

Son las pendientes iguales? F = 16.157. DFn=3 DFd=52P<0.0001 Se puede concluir que las diferencias entre las pendientes son extremadamente significativas, al 95% de nivel de confianza.

Tabla A. 36: Valores experimentales de los espesores de las hojas de yerba mate seca y después de ser sometida a la extracción acuosa.

Nº	Hojas Secas mm	Hojas Hinchadas mm
1.	0,26	0,18
2.	0,35	0,16
3.	0,34	0,15
4.	0,27	0,21
5.	0,27	0,20
6.	0,26	0,16
7.	0,21	0,25
8.	0,21	0,21
9.	0,23	0,33
10.	0,39	0,25
11.	0,31	0,23
12.	0,22	0,30
13.	0,22	0,21
14.	0,29	0,16
15.	0,32	0,20
16.	0,33	0,24
17.	0,26	0,25
18.	0,44	0,20
19.	0,23	0,24
20.	0,27	0,20
21.	0,23	0,16
22.	0,27	0,30
23.	0,25	0,23
24.	0,25	0,21
25.	0,24	0,28
26.	0,27	0,20
27.	0,27	0,14
28.	0,22	0,23
29.	0,20	0,23
30.	0,24	0,19

Tabla A. 37: Análisis estadísticos de los espesores de las hojas secas y húmedas (mm) obtenidas experimentalmente.

	Hojas secas	Hojas hinchadas
Número de mediciones	30	30
Mínimo (mm)	0.20	0.14
25% Percentil (mm)	0.23	0.19
Mediana (mm)	0.26	0.21
75% Percentil (mm)	0.30	0.25
Máximo (mm)	0.44	0.33
Media(mm)	0,27	0,22
Desviación Estándar	0,056	0,046
Error Estándar	0,010	0,0085
Intervalo de confianza 95%	0,25 a 0,29	0,20 a 0,23

Tabla A. 38: Análisis estadísticos para la regresión lineal de la ecuación $\ln k_{obs} = \ln A - (E_a/R) \cdot 1/T$ para la cafeína, SST y SSEC para el rango de temperaturas 213 °K a 243 °K

	Cafeína	SST	SSEC
Pendiente	-2549 ± 163,2	-1715 ± 176,6	-1684 ± 180,0
1/pendiente	-0,0003923	-0,0005832	-0,0005938
Intervalo de confianza 95%			
Pendiente	-2913 to -2185	-2108 to -1321	-2085 to -1283
Bondad del ajuste			
r ²	0,9606	0,9041	0,8975
Sy.x	0,05890	0,06371	0,06494
Es la pendiente significativamente no 0			
F	243,9	94,31	87,54
DFn, DFd	1,000, 10,00	1,000, 10,00	1,000, 10,00
P value	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Desviación de 0	Significativa	Significativa	Significativa
Datos			
Número de valores de X	4	4	4
Número de valores de repeticiones de Y	3	3	3
Número total de valores	12	12	12
Número de valores perdidos	0	0	0

Tabla A.39: Datos experimentales de las concentraciones de cafeína (g/L) en el extracto en función del tiempo (s) a la temperatura de 70 °C, para las relaciones sólido líquido 5; 10; 15; 20 y 25 g yerba/ 0,2 L. agua

Tiempo (s)	c (g . L ⁻¹)														
	5 g /0,2L			10 g /0,2L			15 g /0,2L			20 g /0,2L			25 g /0,2L		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
30	0,080	0,079	0,077	0,142	0,134	0,138	0,200	0,214	0,258	0,243	0,261	0,293	0,516	0,525	0,526
60	0,106	0,110	0,102	0,191	0,184	0,188	0,303	0,289	0,351	0,386	0,384	0,406	0,699	0,699	0,694
90	0,117	0,114	0,114	0,221	0,210	0,215	0,339	0,363	0,375	0,426	0,479	0,445	0,744	0,744	0,747
120	0,136	0,120	0,130	0,250	0,236	0,243	0,354	0,377	0,394	0,476	0,514	0,493	0,903	0,913	0,912
300	0,182	0,167	0,168	0,349	0,366	0,357	0,503	0,544	0,455	0,650	0,728	0,703	1,102	1,108	1,130
900	0,251	0,254	0,227	0,479	0,485	0,482	0,645	0,668	0,614	0,909	0,926	0,901	1,259	1,318	1,275
1800	0,253	0,266	0,240	0,508	0,508	0,508	0,714	0,761	0,669	0,963	1,062	0,985	1,356	1,359	1,308
3600	0,255	0,267	0,248	0,532	0,521	0,527	0,720	0,780	0,682	1,017	1,097	1,048	1,406	1,407	1,385

Tabla A.40: Datos experimentales de las concentraciones de SST (g/L) en el extracto en función del tiempo (s) a la temperatura de 70 °C, para las relaciones sólido líquido 5; 10; 15; 20 y 25 g yerba/ 0,2 L. agua

Tiempo (s)	c (g . L ⁻¹)														
	5 g /0,2L			10 g /0,2L			15 g /0,2L			20 g /0,2L			25 g /0,2L		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
30	2,933	2,600	2,783	5,250	4,833	5,117	7,533	7,467	8,467	9,617	9,700	11,033	13,433	13,117	13,233
60	3,767	3,317	3,650	6,833	6,933	6,833	11,483	10,517	11,167	14,433	14,100	14,950	16,800	17,583	17,817
90	4,183	3,967	4,067	7,950	8,083	7,683	12,417	12,417	11,733	15,967	16,683	16,517	22,867	23,467	22,367
120	4,883	4,183	4,600	9,617	8,900	8,567	13,283	13,050	13,650	17,867	18,117	17,583	22,667	22,833	22,350
300	6,443	5,883	6,350	12,333	12,417	12,517	18,367	18,250	17,733	24,667	25,133	25,033	31,317	30,800	31,633
900	8,350	8,200	8,250	15,725	16,025	15,975	23,725	24,375	24,150	32,075	31,900	31,850	39,233	39,250	39,567
1800	8,783	9,400	8,800	17,533	17,500	17,200	26,250	26,933	26,900	34,333	34,567	35,250	42,683	42,933	42,950
3600	8,785	9,483	9,150	18,383	18,833	18,133	26,500	27,833	27,800	36,350	36,150	36,883	43,267	43,933	43,450

Tabla A.41: Datos experimentales de las concentraciones de SSEC (g/L) en el extracto en función del tiempo (s) a la temperatura de 70 °C, para las relaciones sólido líquido 5; 10; 15; 20 y 25 g yerba/ 0,2 L. agua

Tiempo (s)	c (g . L ⁻¹)														
	5 g /0,2L			10 g /0,2L			15 g /0,2L			20 g /0,2L			25 g /0,2L		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
30	2,853	2,521	2,706	5,108	4,699	4,979	7,333	7,253	8,209	9,374	9,439	10,740	12,601	12,908	12,704
60	3,661	3,207	3,548	6,642	6,749	6,645	11,180	10,228	10,816	14,047	13,716	14,544	16,884	16,101	17,126
90	4,066	3,853	3,953	7,729	7,873	7,468	12,078	12,054	11,358	15,541	16,204	16,072	18,756	19,223	21,623
120	4,747	4,063	4,470	9,367	8,664	8,324	12,929	12,673	13,256	17,391	17,603	17,090	21,930	21,754	21,438
300	6,261	5,716	6,182	11,984	12,051	12,160	17,864	17,706	17,278	24,017	24,405	24,330	29,698	30,209	30,500
900	8,099	7,946	8,023	15,246	15,540	15,493	23,080	23,707	23,536	31,166	30,974	30,949	38,291	37,882	36,955
1800	8,530	9,134	8,560	17,025	16,992	16,692	25,536	26,172	26,231	33,370	33,505	34,265	41,577	41,324	41,642
3600	8,537	9,216	8,902	17,851	18,312	17,606	25,780	27,053	27,118	35,333	35,053	35,835	43,661	42,526	42,065

Tabla N° A.42: Análisis estadístico de los datos obtenidos por la aplicación del modelo cinético de pseudo primer orden de Spiro para la cafeína a la temperatura de 70 °C, a para las relaciones sólido líquido 5, 10, 15, 20 y 25 g yerba/ 0,2 L. agua

	5 g /0,2L	10 g /0,2L	15 g /0,2L	20 g /0,2L	25 g /0,2L
Valores del mayor ajuste					
Pendiente	0,002624 ± 0,0001972	0,002973 ± 0,00009052	0,002686 ± 0,0002864	0,002719 ± 0,0001356	0,004002 ± 0,0002442
Intercepción en Y cuando X=0.0	0,3461 ± 0,03017	0,2413 ± 0,01385	0,3847 ± 0,04381	0,2777 ± 0,02075	0,4313 ± 0,03736
Intercepción en X-cuando Y=0.0	-131,9	-81,16	-143,2	-102,1	-107,8
1/pendiente	381,1	336,4	372,3	367,8	249,9
Intervalo de confianza 95%					
Pendiente	0,002198 to 0,003050	0,002777 to 0,003168	0,002068 to 0,003305	0,002426 to 0,003012	0,003474 to 0,004529
Intercepción en Y cuando X=0.0	0,2809 to 0,4112	0,2114 to 0,2712	0,2901 to 0,4793	0,2328 to 0,3225	0,3507 to 0,5120
Intercepción en X-cuando Y=0.0	-188,7 to -88,76	-99,18 to -64,89	-232,9 to -83,06	-134,8 to -74,67	-149,4 to -74,25
Goodness of Fit					
r ²	0,9316	0,9881	0,8713	0,9687	0,9538
Sy.x	0,07246	0,03326	0,1052	0,04983	0,08972
Es la pendiente significativamente no 0					
F	177,0	1078	87,97	401,9	268,6
DFn, DFd	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00
P value	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa
Datos					
Número de valores de X	5	5	5	5	5
Número de repeticiones de Y	3	3	3	3	3
Número de valores total	15	15	15	15	15
Número de valores perdidos	0	0	0	0	0

Tabla N° A.43: Análisis estadístico de los datos obtenidos por la aplicación del modelo cinético de pseudo primer orden de Spiro, para los SST a la temperatura de 70 °C, para las relaciones sólido líquido 5, 10, 15, 20 y 25 g yerba/ 0,2 L. agua

	5 g /0,2L	10 g /0,2L	15 g /0,2L	20 g /0,2L	25 g /0,2L
Valores del mayor ajuste					
Pendiente	0,002845 ± 0,0002598	0,002844 ± 0,0001278	0,002592 ± 0,0001682	0,002888 ± 0,0001237	0,003158 ± 0,0001996
Intercepción en Y cuando X=0.0	0,3206 ± 0,03974	0,2867 ± 0,01954	0,3292 ± 0,02574	0,3044 ± 0,01892	0,3446 ± 0,03053
Intercepción en X-cuando Y=0.0	-112,7	-100,8	-127,0	-105,4	-109,1
1/pendiente	351,4	351,7	385,7	346,3	316,7
Intervalo de confianza 95%					
Pendiente	0,002284 to 0,003407	0,002568 to 0,003120	0,002229 to 0,002956	0,002621 to 0,003155	0,002726 to 0,003589
Intercepción en Y cuando X=0.0	0,2348 to 0,4065	0,2445 to 0,3289	0,2736 to 0,3848	0,2636 to 0,3453	0,2787 to 0,4106
Intercepción en X-cuando Y=0.0	-180,2 to -64,03	-129,9 to -76,01	-174,2 to -89,65	-133,3 to -81,38	-152,6 to -74,39
Goodness of Fit					
r ²	0,9022	0,9744	0,9481	0,9767	0,9506
Sy.x	0,09546	0,04694	0,06182	0,04543	0,07333
Es la pendiente significativamente no 0					
F	120,0	495,5	237,4	545,4	250,3
DFn, DFd	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00
P value	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa
Datos					
Número de valores de X	5	5	5	5	5
Número de repeticiones de Y	3	3	3	3	3
Número de valores total	15	15	15	15	15
Número de valores perdidos	0	0	0	0	0

Tabla N° A.44: Análisis estadístico de los datos obtenidos por la aplicación del modelo cinético de pseudo primer orden de Spiro, para los SSEC a la temperatura de 70 °C, para las relaciones sólido líquido 5, 10, 15, 20 y 25 g yerba/ 0,2 L. agua

	5 g /0,2L	10 g /0,2L	15 g /0,2L	20 g /0,2L	25 g /0,2L
Valores del mejor ajuste					
Pendiente	0,002849 ± 0,0002608	0,002840 ± 0,0001306	0,002589 ± 0,0001692	0,002893 ± 0,0001238	0,003165 ± 0,0001347
Intercepción en Y cuando X=0.0	0,3199 ± 0,03990	0,2879 ± 0,01998	0,3280 ± 0,02588	0,3052 ± 0,01894	0,3112 ± 0,02060
Intercepción en X-cuando Y=0.0	-112,3	-101,4	-126,7	-105,5	-98,35
1/pendiente	351,0	352,2	386,2	345,6	316,0
Intervalo de confianza 95%					
Pendiente	0,002286 to 0,003412	0,002557 to 0,003122	0,002224 to 0,002955	0,002626 to 0,003161	0,002874 to 0,003456
Intercepción en Y cuando X=0.0	0,2337 to 0,4061	0,2448 to 0,3311	0,2721 to 0,3839	0,2643 to 0,3462	0,2667 to 0,3557
Intercepción en X-cuando Y=0.0	-179,9 to -63,57	-131,2 to -76,00	-174,2 to -89,14	-133,4 to -81,46	-125,5 to -74,92
Bondad del ajuste					
r ²	0,9018	0,9732	0,9474	0,9767	0,9770
Sy.x	0,09583	0,04799	0,06216	0,04550	0,04948
Es la pendiente significativamente no 0					
F	119,3	472,7	234,2	545,8	552,3
DFn, DFd	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00	1,000, 13,00
P value	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa	Significativa
Datos					
Número de valores de X	5	5	5	5	5
Número de repeticiones de Y	3	3	3	3	3
Número de valores total	15	15	15	15	15
Número de valores perdidos	0	0	0	0	0

Tabla A. 45 : Análisis estadístico de los datos obtenidos por la aplicación del modelo cinético de Peleg, para la caféina para las temperaturas de 30, 40, 50 y 70 °C.

	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Peleg				
Valores de mejor ajuste				
K1	175,8	117,3	95,68	45,27
K2	0,7662	0,7463	0,7321	0,7227
Error Estd.				
K1	10,93	6,757	3,753	2,002
K2	0,01642	0,01398	0,009066	0,008565
Intervalo de confianza 95%				
K1	153,1 to 198,5	103,2 to 131,3	87,90 to 103,5	41,12 to 49,42
K2	0,7322 to 0,8003	0,7173 to 0,7753	0,7133 to 0,7509	0,7050 to 0,7405
Bondad del ajuste				
Grados de libertad	22	22	22	22
R ²	0,9797	0,9783	0,9893	0,9803
Suma de cuadrados absoluta	0,07014	0,07195	0,03598	0,04514
Sy.x	0,05646	0,05719	0,04044	0,04530
Datos				
Número de valores de X	8	8	8	8
Número de repeticiones de Y	3	3	3	3
Número de valores total	24	24	24	24
Número de valores perdidos	0	0	0	0

Tabla A.46: Análisis estadístico de los datos obtenidos por la aplicación del modelo cinético de Peleg, para los SST para las temperaturas de 30, 40, 50 y 70 °C.

	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Peleg				
Valores de mejor ajuste				
K1	4,842	3,311	2,607	2,128
K2	0,02507	0,02404	0,02351	0,02279
Error Estd.				
K1	0,3046	0,2108	0,1245	0,1063
K2	0,0005288	0,0004874	0,0003443	0,0003376
Intervalo de confianza 95%				
K1	4,210 to 5,474	2,874 to 3,748	2,349 to 2,865	1,907 to 2,348
K2	0,02397 to 0,02616	0,02303 to 0,02505	0,02279 to 0,02422	0,02209 to 0,02349
Bondad del ajuste				
Grados de libertad	22	22	22	22
R ²	0,9770	0,9714	0,9822	0,9790
Suma de cuadrados absoluta	71,46	87,11	52,67	61,60
Sy.x	1,802	1,990	1,547	1,673
Datos				
Número de valores de X	8	8	8	8
Número de repeticiones de Y	3	3	3	3
Número de valores total	24	24	24	24
Número de valores perdidos	0	0	0	0

Tabla A.47: Análisis estadístico de los datos obtenidos por la aplicación del modelo cinético de Peleg, para los SSEC para las temperaturas de 30, 40, 50 y 70 °C.

	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Peleg				
Valores de mejor ajuste				
K1	4,978	3,406	2,678	2,227
K2	0,02591	0,02484	0,02429	0,02352
Error Estd.				
K1	0,3137	0,2178	0,1292	0,1134
K2	0,0005472	0,0005054	0,0003592	0,0003563
Intervalo de confianza 95%				
K1	4,327 to 5,628	2,955 to 3,858	2,410 to 2,946	1,991 to 2,462
K2	0,02478 to 0,02705	0,02379 to 0,02589	0,02354 to 0,02503	0,02278 to 0,02426
Bondad del ajuste				
Grados de libertad	22	22	22	22
R ²	0,9768	0,9711	0,9818	0,9783
Suma de cuadrados absoluta	67,26	82,36	50,45	60,07
Sy.x	1,749	1,935	1,514	1,652
Datos				
Número de valores de X	8	8	8	8
Número de repeticiones de Y	3	3	3	3
Número de valores total	24	24	24	24
Número de valores perdidos	0	0	0	0

Tabla A.48: Análisis estadístico de los datos obtenidos por la aplicación del modelo cinético de Peleg, para la cafeína para las relaciones sólido líquido 5; 10; 15; 20 y 25 g yerba/ 0,2 L. agua

	5 g/0,2L	10 g/0,2L	15 g/0,2L	20 g/0,2L	25 g/0,2L
Peleg					
Valores de mejor ajuste					
K1	411,7	239,5	128,7	115,5	91,18
K2	3,798	1,846	1,381	0,9469	0,7776
Error Estd.					
K1	31,24	11,02	10,52	6,780	4,408
K2	0,08806	0,02679	0,03346	0,01734	0,01165
Intervalo de confianza 95%					
K1	346,9 to 476,5	216,6 to 262,3	106,9 to 150,5	101,4 to 129,6	82,04 to 100,3
K2	3,616 to 3,981	1,790 to 1,901	1,311 to 1,450	0,9109 to 0,9828	0,7535 to 0,8018
Bondad del ajuste					
Grados de libertad	22	22	22	22	22
R ²	0,9546	0,9849	0,9442	0,9747	0,9825
Suma de cuadrados absoluta	0,005103	0,007799	0,04492	0,04863	0,04912
Sy.x	0,01523	0,01883	0,04518	0,04702	0,04725
Datos					
Número de valores de X	8	8	8	8	8
Número de repeticiones de Y	3	3	3	3	3
Número de valores total	24	24	24	24	24
Número de valores perdidos	0	0	0	0	0

Tabla A.49: Análisis estadístico de los datos obtenidos por la aplicación del modelo cinético de Peleg, para los SST para las relaciones sólido líquido 5; 10; 15; 20 y 25 g yerba/ 0,2 L. agua

	5 g/0,2L	10 g/0,2L	15 g/0,2L	20 g/0,2L	25 g/0,2L
Peleg					
Valores de mejor ajuste					
K1	11,80	6,206	4,017	2,958	2,281
K2	0,1078	0,05453	0,03640	0,02752	0,02259
Error Estd.					
K1	0,7717	0,3189	0,2561	0,1517	0,1158
K2	0,002158	0,0008637	0,0007115	0,0004306	0,0003457
Intervalo de confianza 95%					
K1	10,20 to 13,40	5,545 to 6,867	3,486 to 4,548	2,643 to 3,272	2,041 to 2,522
K2	0,1033 to 0,1122	0,05273 to 0,05632	0,03492 to 0,03787	0,02663 to 0,02842	0,02187 to 0,02331
Bondad del ajuste					
Grados de libertad	22	22	22	22	22
R ²	0,9662	0,9797	0,9680	0,9792	0,9789
Suma de cuadrados absoluta	4,709	11,32	39,19	44,42	64,78
Sy.x	0,4627	0,7172	1,335	1,421	1,716
Datos					
Número de valores de X	8	8	8	8	8
Número de repeticiones de Y	3	3	3	3	3
Número de valores total	24	24	24	24	24
Número de valores perdidos	0	0	0	0	0

Tabla A.50: Análisis estadístico de los datos obtenidos por la aplicación del modelo cinético de Peleg, para los SSEC para las relaciones sólido líquido 5; 10; 15; 20 y 25 g yerba/ 0,2 L. agua

	5 g/0,2L	10 g/0,2L	15 g/0,2L	20 g/0,2L	25 g/0,2L
Peleg					
Valores de mejor ajuste					
K1	12,15	6,369	4,145	3,035	2,393
K2	0,1109	0,05618	0,03738	0,02835	0,02331
Error Estd.					
K1	0,7948	0,3298	0,2644	0,1558	0,1227
K2	0,002221	0,0008964	0,0007317	0,0004436	0,0003613
Intervalo de confianza 95%					
K1	10,50 to 13,80	5,685 to 7,053	3,597 to 4,694	2,712 to 3,358	2,139 to 2,648
K2	0,1063 to 0,1155	0,05433 to 0,05804	0,03587 to 0,03890	0,02743 to 0,02927	0,02256 to 0,02406
Bondad del ajuste					
Grados de libertad	22	22	22	22	22
R ²	0,9662	0,9793	0,9680	0,9791	0,9787
Suma de cuadrados absoluta	4,448	10,83	37,18	41,98	61,96
Sy.x	0,4497	0,7017	1,300	1,381	1,678
Datos					
Número de valores de X	8	8	8	8	8
Número de repeticiones de Y	3	3	3	3	3
Número de valores total	24	24	24	24	24
Número de valores perdidos	0	0	0	0	0

Tabla A. 51: Análisis estadísticos para la regresión lineal de la ecuación $\ln B_0 = \ln A - (E_a/R) \cdot 1/T$ para la ecuación de Peleg, para la cafeína, SST y SSEC para el rango de temperaturas 213 °K a 243 °K

	Cafeína	SST	SSEC
Valores del mejor ajuste			
Pendiente	-4551 ± 476,4	-2905 ± 314,2	-2851 ± 320,6
Intercepción en Y cuando X=0.0	9,319 ± 1,455	7,751 ± 0,9595	7,554 ± 0,9792
Intercepción en X-cuando Y=0.0	0,002048	0,002668	0,002649
1/pendiente	-0,0002197	-0,0003442	-0,0003507
Intervalo de confianza 95%			
Pendiente	-5613 to -3490	-3605 to -2206	-3566 to -2137
Intercepción en Y cuando X=0.0	6,078 to 12,56	5,613 to 9,889	5,372 to 9,735
Intercepción en X-cuando Y=0.0	0,001738 to 0,002241	0,002536 to 0,002752	0,002505 to 0,002740
Bondad del ajuste			
r ²	0,9013	0,8953	0,8878
Sy.x	0,1719	0,1134	0,1157
Es la pendiente significativamente no 0			
F	91,29	85,53	79,09
DFn, DFd	1,000, 10,00	1,000, 10,00	1,000, 10,00
P value	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa
Datos			
Número de valores de X	4	4	4
Número de repeticiones de Y	3	3	3
Número de valores total	12	12	12
Número de valores perdidos	0	0	0

Tabla A.52: Análisis estadístico de los datos obtenidos por regresión no lineal para el modelo cinético de segundo orden, para la cafeína, a las temperaturas de 40, 50, 60, 70 °C.

	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
segundo orden				
Valores del mejor ajuste				
CINF	1,305	1,340	1,366	1,384
K	0,003339	0,004750	0,005601	0,01154
Error Estd.				
CINF	0,02624	0,02355	0,01587	0,01538
K	0,0002906	0,0003704	0,0002934	0,0006471
Intervalo de confianza 95%				
CINF	1,251 to 1,359	1,292 to 1,389	1,333 to 1,399	1,352 to 1,415
K	0,002741 to 0,003938	0,003987 to 0,005513	0,004997 to 0,006206	0,01021 to 0,01287
Bondad del ajuste				
Grados de libertad	25	25	25	25
R ²	0,9851	0,9855	0,9931	0,9909
Suma absoluta de cuadrados	0,07014	0,07195	0,03598	0,04514
Sy.x	0,05297	0,05365	0,03793	0,04249
Datos				
Número de valores de X	9	9	9	9
Número de repeticiones de Y	3	3	3	3
Número de valores total	27	27	27	27
Número de valores perdidos	0	0	0	0

Tabla A.53: Análisis estadístico de los datos obtenidos por regresión no lineal para el modelo cinético de segundo orden, para los SST, a las temperaturas de 40, 50, 60, 70 °C.

	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
segundo orden				
Valores del mejor ajuste				
CINF	39,89	41,60	42,54	43,88
K	0,0001298	0,0001745	0,0002119	0,0002441
Error Estd.				
CINF	0,7895	0,7911	0,5846	0,6100
K	1,123e-005	1,490e-005	1,336e-005	1,592e-005
Intervalo de confianza 95%				
CINF	38,27 to 41,52	39,97 to 43,23	41,34 to 43,75	42,63 to 45,14
K	0,0001066 to 0,0001529	0,0001438 to 0,0002052	0,0001844 to 0,0002394	0,0002113 to 0,0002768
Bondad del ajuste				
Grados de libertad	25	25	25	25
R ²	0,9838	0,9816	0,9893	0,9881
Suma absoluta de cuadrados	71,46	87,11	52,67	61,60
Sy.x	1,691	1,867	1,452	1,570
Datos				
Número de valores de X	9	9	9	9
Número de repeticiones de Y	3	3	3	3
Número de valores total	27	27	27	27
Número de valores perdidos	0	0	0	0

Tabla A.54: Análisis estadístico de los datos obtenidos por regresión no lineal para el modelo cinético de segundo orden, para los SSEC, a las temperaturas de 40, 50, 60, 70 °C.

	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
segundo orden				
Valores del mejor ajuste				
CINF	38,59	40,26	41,18	42,51
K	0,0001349	0,0001811	0,0002202	0,0002485
Error Estd.				
CINF	0,7645	0,7684	0,5714	0,6039
K	1,170e-005	1,552e-005	1,403e-005	1,653e-005
Intervalo de confianza 95%				
CINF	37,02 to 40,17	38,68 to 41,84	40,00 to 42,36	41,27 to 43,75
K	0,0001108 to 0,0001590	0,0001491 to 0,0002131	0,0001913 to 0,0002491	0,0002145 to 0,0002826
Bondad del ajuste				
Grados de libertad	25	25	25	25
R ²	0,9837	0,9815	0,9891	0,9877
Suma absoluta de cuadrados	67,26	82,36	50,45	60,07
Sy.x	1,640	1,815	1,421	1,550
Datos				
Número de valores de X	9	9	9	9
Número de repeticiones de Y	3	3	3	3
Número de valores total	27	27	27	27
Número de valores perdidos	0	0	0	0

Tabla A.55: Análisis estadístico de los datos obtenidos por la aplicación del modelo cinético de segundo orden, para la cafeína para las relaciones sólido líquido 5; 10; 15; 20 y 25 g yerba/ 0,2 L. agua.

	5 g/02L	10 g/02L	15g/02L	20 g/02L	25 g/02L
segundo orden					
Valores del mayor ajuste					
CINF	0,2633	0,5417	0,7243	1,056	1,384
K	0,03504	0,01423	0,01481	0,007762	0,01154
Error Estd.					
CINF	0,006104	0,007863	0,01755	0,01935	0,01640
K	0,003736	0,0009317	0,001685	0,0006456	0,0006898
Intervalo de confianza 95%					
CINF	0,2506 to 0,2759	0,5254 to 0,5581	0,6879 to 0,7607	1,016 to 1,096	1,350 to 1,418
K	0,02729 to 0,04279	0,01230 to 0,01616	0,01132 to 0,01831	0,006424 to 0,009101	0,01011 to 0,01297
Bondad del ajuste					
Grados de libertad	22	22	22	22	22
R ²	0,9546	0,9849	0,9442	0,9747	0,9803
Suma absoluta de cuadrados	0,005103	0,007799	0,04492	0,04863	0,04514
Sy.x	0,01523	0,01883	0,04518	0,04702	0,04530
Datos					
Número de valores de X	8	8	8	8	8
Número de repeticiones de Y	3	3	3	3	3
Número de valores total	24	24	24	24	24
Número de valores perdidos	0	0	0	0	0

Tabla A.56: Análisis estadístico de los datos obtenidos por la aplicación del modelo cinético de segundo orden, para los SST para las relaciones sólido líquido 5; 10; 15; 20 y 25 g yerba/ 0,2 L. agua

	5 g/02L	10 g/02L	15g/02L	20 g/02L	25 g/02L
segundo orden					
Valores del mejor ajuste					
CINF	9,280	18,34	27,47	36,33	44,26
K	0,0009840	0,0004790	0,0003298	0,0002561	0,0002237
Error Estd.					
CINF	0,1858	0,2905	0,5370	0,5683	0,6774
K	9,051e-005	3,471e-005	2,959e-005	1,845e-005	1,589e-005
Intervalo de confianza 95%					
CINF	8,895 to 9,665	17,74 to 18,94	26,36 to 28,59	35,15 to 37,51	42,86 to 45,67
K	0,0007963 to 0,001172	0,0004070 to 0,0005510	0,0002684 to 0,0003912	0,0002178 to 0,0002944	0,0001908 to 0,0002567
Bondad del ajuste					
Grados de libertad	22	22	22	22	22
R ²	0,9662	0,9797	0,9680	0,9792	0,9789
Suma absoluta de cuadrados	4,709	11,32	39,19	44,42	64,78
Sy.x	0,4627	0,7172	1,335	1,421	1,716
Datos					
Número de valores de X	8	8	8	8	8
Número de repeticiones de Y	3	3	3	3	3
Número de valores total	24	24	24	24	24
Número de valores perdidos	0	0	0	0	0

Tabla A.57: Análisis estadístico de los datos obtenidos por la aplicación del modelo cinético de segundo orden, para los SSEC para las relaciones sólido líquido 5; 10; 15; 20 y 25 g yerba/ 0,2 L. agua

	5 g/02L	10 g/02L	15g/02L	20 g/02L	25 g/02L
segundo orden					
Valores del mejor ajuste					
CINF	9,018	17,80	26,75	35,28	42,90
K	0,001012	0,0004956	0,0003371	0,0002647	0,0002271
Error Estd.					
CINF	0,1806	0,2840	0,5235	0,5521	0,6648
K	9,311e-005	3,618e-005	3,027e-005	1,909e-005	1,630e-005
Intervalo de confianza 95%					
CINF	8,643 to 9,392	17,21 to 18,39	25,66 to 27,84	34,13 to 36,42	41,52 to 44,27
K	0,0008189 to 0,001205	0,0004205 to 0,0005706	0,0002743 to 0,0003999	0,0002252 to 0,0003043	0,0001933 to 0,0002609
Bondad del ajuste					
Grados de libertad	22	22	22	22	22
R ²	0,9662	0,9793	0,9680	0,9791	0,9787
Suma absoluta de cuadrados	4,448	10,83	37,18	41,98	61,96
Sy.x	0,4497	0,7017	1,300	1,381	1,678
Datos					
Número de valores de X	8	8	8	8	8
Número de repeticiones de Y	3	3	3	3	3
Número de valores total	24	24	24	24	24
Número de valores perdidos	0	0	0	0	0

Tabla A.58: Análisis estadístico de los datos obtenidos por regresión no lineal para el modelo cinético de Pilosof, para la cafeína, a las temperaturas de 40, 50, 60, 70 °C.

	40 °C	50°C	60 °C	70 °C
Pilosof				
Valores del mejor ajuste				
Q	1,305	1,340	1,366	1,384
B	229,4	157,1	130,7	62,64
Error Estd.				
Q	0,02624	0,02358	0,01587	0,01538
B	16,36	10,19	5,718	3,010
Intervalo de confianza 95%				
Q	1,251 to 1,359	1,291 to 1,388	1,333 to 1,399	1,352 to 1,415
B	195,7 to 263,1	136,1 to 178,1	118,9 to 142,5	56,44 to 68,84
Bondad del ajuste				
Grados de libertad	25	25	25	25
R ²	0,9851	0,9854	0,9931	0,9909
Suma absoluta de cuadrados	0,07014	0,07219	0,03598	0,04514
Sy.x	0,05297	0,05374	0,03793	0,04249
Datos				
Número de valores de X	9	9	9	9
Número de repeticiones de Y	3	3	3	3
Número de valores total	27	27	27	27
Número de valores perdidos	0	0	0	0

Tabla A.59: Análisis estadístico de los datos obtenidos por regresión no lineal para el modelo cinético de Pilosof, para los SST, a las temperaturas de 40, 50, 60, 70 °C.

	40 °C	50°C	60 °C	70 °C
Pilosof				
Valores del mejor ajuste				
Q	39,89	41,60	42,54	43,88
B	193,2	137,7	110,9	93,37
Error Estd.				
Q	0,7894	0,7911	0,5846	0,6099
B	13,79	9,801	5,870	5,141
Intervalo de confianza 95%				
Q	38,27 to 41,52	39,97 to 43,23	41,34 to 43,75	42,63 to 45,14
B	164,8 to 221,6	117,5 to 157,9	98,82 to 123,0	82,78 to 104,0
Bondad del ajuste				
Grados de libertad	25	25	25	25
R ²	0,9838	0,9816	0,9893	0,9881
Suma absoluta de cuadrados	71,46	87,11	52,67	61,60
Sy.x	1,691	1,867	1,452	1,570
Datos				
Número de valores de X	9	9	9	9
Número de repeticiones de Y	3	3	3	3
Número de valores total	27	27	27	27
Número de valores perdidos	0	0	0	0

Tabla A.60: Análisis estadístico de los datos obtenidos por regresión no lineal para el modelo cinético de Pilosof, para los SSEC, a las temperaturas de 40, 50, 60, 70 °C.

	40 °C	50°C	60 °C	70 °C
Pilosof				
Valores del mejor ajuste				
Q	38,59	40,26	41,18	42,51
B	192,1	137,1	110,3	94,65
Error Estd.				
Q	0,7645	0,7684	0,5714	0,6039
B	13,74	9,799	5,899	5,315
Intervalo de confianza 95%				
Q	37,02 to 40,17	38,68 to 41,84	40,00 to 42,35	41,27 to 43,75
B	163,8 to 220,4	117,0 to 157,3	98,12 to 122,4	83,71 to 105,6
Bondad del ajuste				
Grados de libertad	25	25	25	25
R ²	0,9837	0,9815	0,9891	0,9877
Suma absoluta de cuadrados	67,26	82,36	50,45	60,07
Sy.x	1,640	1,815	1,421	1,550
Datos				
Número de valores de X	9	9	9	9
Número de repeticiones de Y	3	3	3	3
Número de valores total	27	27	27	27
Número de valores perdidos	0	0	0	0

Tabla A. 61: Análisis estadísticos para la regresión lineal de la ecuación $\ln(Q.B)^{-1} = \ln A - (E_a/R) \cdot 1/T$ para el modelo de Pilosof, para la cafeína, SST y SSEC para el rango de temperaturas 213 °K a 243 °K

	$(Q.B)^{-1}_{\text{Cafeína}}$	$(Q.B)^{-1}_{\text{SST}}$	$(Q.B)^{-1}_{\text{SSEC}}$
Valores del mejor ajuste			
Pendiente	-4125 ± 556,0	-2238 ± 423,3	-2175 ± 429,1
Intercepción en Y cuando X=0.0	7,421 ± 1,698	-1,758 ± 1,293	-1,918 ± 1,310
Intercepción en X-cuando Y=0.0	0,001799	-0,0007858	-0,0008820
1/pendiente	-0,0002424	-0,0004469	-0,0004598
Intervalo de confianza 95%			
Pendiente	-5364 to -2886	-3181 to -1295	-3131 to -1219
Intercepción en Y cuando X=0.0	3,637 to 11,20	-4,639 to 1,122	-4,838 to 1,001
Intercepción en X-cuando Y=0.0	0,001257 to 0,002092	-0,003584 to 0,0003540	-0,003970 to 0,0003212
Bondad del ajuste			
r ²	0,8462	0,7365	0,7198
Sy.x	0,2006	0,1527	0,1548
Es la pendiente significativamente no 0			
F	55,03	27,94	25,69
DFn, DFd	1,000, 10,00	1,000, 10,00	1,000, 10,00
P value	< 0,0001	0,0004	0,0005
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa
Datos			
Número de valores de X	4	4	4
Número de repeticiones de Y	3	3	3
Número de valores total	12	12	12
Número de valores perdidos	0	0	0

Tabla A. 62: Análisis estadísticos para la regresión lineal de la ecuación $\ln(1/B) = \ln A - (E_a/R) \cdot 1/T$ para el modelo de Pilosof, para la cafeína, SST y SSEC para el rango de temperaturas 213 °K a 243 °K

	(1/B) <i>Cafeína</i>	(1/B) <i>SST</i>	(1/B) <i>SSEC</i>
Valores del mejor ajuste			
Pendiente	-4336 ± 500,0	-2570 ± 342,7	-2512 ± 348,5
Intercepción en Y cuando X=0.0	8,365 ± 1,527	2,993 ± 1,047	2,815 ± 1,064
Intercepción en X-cuando Y=0.0	0,001929	0,001164	0,001121
1/pendiente	-0,0002306	-0,0003891	-0,0003981
Intervalo de confianza 95%			
Pendiente	-5450 to -3222	-3334 to -1807	-3288 to -1735
Intercepción en Y cuando X=0.0	4,963 to 11,77	0,6610 to 5,324	0,4432 to 5,186
Intercepción en X-cuando Y=0.0	0,001537 to 0,002162	0,0003640 to 0,001599	0,0002536 to 0,001579
Bondad del ajuste			
r ²	0,8827	0,8491	0,8386
Sy.x	0,1804	0,1236	0,1257
Es la pendiente significativamente no 0			
F	75,22	56,27	51,95
DFn, DFd	1,000, 10,00	1,000, 10,00	1,000, 10,00
P value	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa
Datos			
Número de valores de X	4	4	4
Número de repeticiones de Y	3	3	3
Número de valores total	12	12	12
Número de valores perdidos	0	0	0

Tabla A. 63: Análisis estadísticos para la regresión lineal de la ecuación $\ln(R_0) = \ln A - (E_a/R) \cdot 1/T$ para el modelo de Pilosof, para la cafeína, SST y SSEC para el rango de temperaturas 213 °K a 243 °K

	R ₀ Cafeína	R ₀ SST	R ₀ SSEC
Valores del mejor ajuste			
Pendiente	-4548 ± 451,3	-2903 ± 265,8	-2849 ± 272,1
Intercepción en Y cuando X=0.0	9,310 ± 1,378	7,744 ± 0,8119	7,547 ± 0,8310
Intercepción en X-cuando Y=0.0	0,002047	0,002668	0,002649
1/pendiente	-0,0002199	-0,0003445	-0,0003510
Intervalo de confianza 95%			
Pendiente	-5554 to -3543	-3495 to -2311	-3455 to -2243
Intercepción en Y cuando X=0.0	6,239 to 12,38	5,935 to 9,553	5,696 to 9,399
Intercepción en X-cuando Y=0.0	0,001758 to 0,002233	0,002561 to 0,002741	0,002532 to 0,002728
Bondad del ajuste			
r ²	0,9104	0,9226	0,9164
Sy.x	0,1628	0,09591	0,09818
Es la pendiente significativamente no 0			
F	101,6	119,3	109,6
DFn, DFd	1,000, 10,00	1,000, 10,00	1,000, 10,00
P value	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Desviación de cero	Significativa	Significativa	Significativa
Datos			
Número de valores de X	4	4	4
Número de repeticiones de Y	3	3	3
Número de valores total	12	12	12
Número de valores perdidos	0	0	0

Tabla A.64: Análisis estadístico de los datos obtenidos por la aplicación del modelo cinético de Pilosof, para la cafeína para las relaciones sólido líquido 5; 10; 15; 20 y 25 g yerba/ 0,2 L. agua

	5 g/02L	10 g/02L	15 g/02L	20 g/02L	25 g/02L
Pilosof					
Valores del mejor ajuste					
Q	0,2633	0,5417	0,7243	1,056	1,384
B	108,4	129,7	93,20	122,0	62,64
Error Estd.					
Q	0,005725	0,007375	0,01646	0,01815	0,01538
B	9,109	6,658	8,395	7,964	3,010
Intervalo de confianza 95%					
Q	0,2515 to 0,2751	0,5265 to 0,5569	0,6904 to 0,7582	1,019 to 1,094	1,352 to 1,415
B	89,63 to 127,2	116,0 to 143,5	75,91 to 110,5	105,6 to 138,4	56,44 to 68,84
Bondad del ajuste					
Grados de libertad	25	25	25	25	25
R ²	0,9730	0,9904	0,9685	0,9842	0,9909
Suma absoluta de cuadrados	0,005103	0,007799	0,04492	0,04863	0,04514
Sy.x	0,01429	0,01766	0,04239	0,04410	0,04249
Datos					
Número de valores de X	9	9	9	9	9
Número de repeticiones de Y	3	3	3	3	3
Número de valores total	27	27	27	27	27
Número de valores perdidos	0	0	0	0	0

Tabla A.65: Análisis estadístico de los datos obtenidos por la aplicación del modelo cinético de Pilosof, para los SST para las relaciones sólido líquido 5; 10; 15; 20 y 25 g yerba/ 0,2 L. agua.

	5 g/02L	10 g/02L	15 g/02L	20 g/02L	25 g/02L
Pilosof					
Valores del mejor ajuste					
Q	9,280	18,34	27,47	36,33	43,88
B	109,5	113,8	110,4	107,5	93,37
Error Estd.					
Q	0,1858	0,2905	0,5370	0,5683	0,6502
B	8,461	6,918	8,315	6,506	5,481
Intervalo de confianza 95%					
Q	8,895 to 9,665	17,74 to 18,94	26,36 to 28,59	35,15 to 37,51	42,54 to 45,23
B	91,95 to 127,0	99,47 to 128,2	93,12 to 127,6	93,98 to 121,0	82,00 to 104,7
Bondad del ajuste					
Grados de libertad	22	22	22	22	22
R ²	0,9662	0,9797	0,9680	0,9792	0,9790
Suma absoluta de cuadrados	4,709	11,32	39,19	44,42	61,60
Sy.x	0,4627	0,7172	1,335	1,421	1,673
Datos					
Número de valores de X	8	8	8	8	8
Número de repeticiones de Y	3	3	3	3	3
Número de valores total	24	24	24	24	24
Número de valores perdidos	0	0	0	0	0

Tabla A.66: Análisis estadístico de los datos obtenidos por la aplicación del modelo cinético de Pilosof, para los SSEC para las relaciones sólido líquido 5; 10; 15; 20 y 25 g yerba/ 0,2 L. agua

	5 g/02L	10 g/02L	15 g/02L	20 g/02L	25 g/02L
Pilosof					
Valores del mejor ajuste					
Q	9,018	17,80	26,75	35,28	42,89
B	109,6	113,4	110,9	107,1	102,7
Error Estd.					
Q	0,1694	0,2664	0,4911	0,5179	0,6236
B	7,944	6,514	7,842	6,086	5,818
Intervalo de confianza 95%					
Q	8,669 to 9,367	17,25 to 18,35	25,74 to 27,76	34,21 to 36,34	41,61 to 44,18
B	93,20 to 125,9	99,95 to 126,8	94,73 to 127,0	94,53 to 119,6	90,67 to 114,6
Bondad del ajuste					
Grados de libertad	25	25	25	25	25
R ²	0,9799	0,9875	0,9809	0,9876	0,9876
Suma absoluta de cuadrados	4,448	10,83	37,18	41,98	61,96
Sy.x	0,4218	0,6582	1,220	1,296	1,574
Datos					
Número de valores de X	9	9	9	9	9
Número de repeticiones de Y	3	3	3	3	3
Número de valores total	27	27	27	27	27
Número de valores perdidos	0	0	0	0	0

Tabla A.67: Análisis estadístico de los datos obtenidos por regresión no lineal para el modelo cinético de Patricelli, para la cafeína, a las temperaturas de 40, 50, 60, 70 °C.

	40 °C	50°C	60 °C	70 °C
dos fuentes				
Valores del mejor ajuste				
C1	0.3041	0.3616	0.6506	0.5851
K1	0.03003	0.04106	0.01520	0.04469
C2	0.9540	0.9371	0.6922	0.7689
K2	0.001462	0.001929	0.001513	0.003755
Error Estd.				
C1	0.01637	0.02007	0.05932	0.05343
K1	0.003767	0.006097	0.001887	0.008149
C2	0.01569	0.01932	0.05408	0.05138
K2	6.713e-005	0.0001146	0.0002254	0.0004952
Intervalo de confianza 95%				
C1	0.2702 to 0.3379	0.3201 to 0.4032	0.5279 to 0.7734	0.4746 to 0.6957
K1	0.02223 to 0.03782	0.02844 to 0.05367	0.01130 to 0.01910	0.02784 to 0.06155
C2	0.9216 to 0.9865	0.8971 to 0.9770	0.5803 to 0.8041	0.6626 to 0.8752
K2	0.001323 to 0.001601	0.001692 to 0.002167	0.001046 to 0.001979	0.002731 to 0.004780
Bondad del ajuste				
Grados de libertad	23	23	23	23
R ²	0.9985	0.9975	0.9953	0.9936
Suma absoluta de cuadrados	0.007221	0.01257	0.02449	0.03167
Sy.x	0.01772	0.02338	0.03263	0.03711
Runs test				
Puntos debajo de la curva	4	3	3	4
Puntos encima de la curva	4	5	5	4
Número de corridas	6	5	5	5
P	0.8857	0.7143	0.7143	0.6286
Desviación del modelo	No significativa	No significativa	No significativa	No significativa

Tabla A.68: Análisis estadístico de los datos obtenidos por regresión no lineal para el modelo cinético de Patricelli, para los SST, a las temperaturas de 40, 50, 60, 70 °C.

	40 °C	50°C	60 °C	70 °C
dos fuentes				
Valores del mejor ajuste				
C1	10.42	13.02	15.48	18.00
K1	0.03310	0.03898	0.03239	0.03177
C2	28.47	27.93	26.25	25.28
K2	0.001541	0.001834	0.002157	0.002269
Error Estd.				
C1	0.4681	0.6384	0.8426	1.101
K1	0.003674	0.005013	0.003633	0.003845
C2	0.4525	0.6148	0.7885	1.029
K2	7.000e-005	0.0001162	0.0001563	0.0002138
Intervalo de confianza 95%				
C1	9.451 to 11.39	11.69 to 14.34	13.74 to 17.23	15.72 to 20.27
K1	0.02550 to 0.04070	0.02861 to 0.04935	0.02487 to 0.03990	0.02381 to 0.03972
C2	27.53 to 29.40	26.65 to 29.20	24.62 to 27.88	23.15 to 27.41
K2	0.001397 to 0.001686	0.001594 to 0.002075	0.001834 to 0.002481	0.001826 to 0.002711
Bondad del ajuste				
Grados de libertad	23	23	23	23
R ²	0.9985	0.9973	0.9976	0.9965
Suma absoluta de cuadrados	6.570	12.63	12.01	17.95
Sy.x	0.5345	0.7411	0.7227	0.8835
Runs test				
Puntos debajo de la curva	5	4	4	5
Puntos encima de la curva	3	4	4	3
Número de corridas	5	5	5	7
P	0.7143	0.6286	0.6286	1.000
Desviación del modelo	No significativa	No significativa	No significativa	No significativa

Tabla A.69: Análisis estadístico de los datos obtenidos por regresión no lineal para el modelo cinético de Patricelli, para los SSEC, a las temperaturas de 40, 50, 60, 70 °C.

	40 °C	50°C	60 °C	70 °C
dos fuentes				
Valores del mejor ajuste				
C1	10.11	12.65	14.96	17.31
K1	0.03320	0.03893	0.03296	0.03165
C2	27.51	26.99	25.44	24.60
K2	0.001545	0.001831	0.002168	0.002252
Error Estd.				
C1	0.4612	0.6239	0.8028	1.105
K1	0.003749	0.005031	0.003697	0.003998
C2	0.4460	0.6009	0.7519	1.033
K2	7.157e-005	0.0001173	0.0001558	0.0002194
Intervalo de confianza 95%				
C1	9.160 to 11.07	11.36 to 13.94	13.30 to 16.62	15.03 to 19.60
K1	0.02545 to 0.04096	0.02852 to 0.04934	0.02531 to 0.04061	0.02338 to 0.03992
C2	26.59 to 28.43	25.75 to 28.23	23.89 to 27.00	22.46 to 26.74
K2	0.001396 to 0.001693	0.001589 to 0.002074	0.001845 to 0.002490	0.001798 to 0.002706
Bondad del ajuste				
Grados de libertad	23	23	23	23
R ²	0.9984	0.9973	0.9976	0.9963
Suma absoluta de cuadrados	6.398	12.07	11.21	18.20
Sy.x	0.5274	0.7244	0.6983	0.8896
Runs test				
Puntos debajo de la curva	5	4	4	5
Puntos encima de la curva	3	4	4	3
Número de corridas	5	5	5	7
P	0.7143	0.6286	0.6286	1.000
Desviación del modelo	No significativa	No significativa	No significativa	No significativa

Tabla A.70: Análisis estadístico de los datos obtenidos por regresión no lineal para el modelo cinético de Patricelli, para la cafeína, a las relaciones yerba mate agua 5, 10, 15, 20 y 25 g/0,2L

	5 g/02L	10 g/02L	15 g/02L	20 g/02L	25 g/02L
dos fuentes					
Valores del mejor ajuste					
C1	0.08073	0.1320	0.3003	0.3817	0.5851
K1	0.05753	0.05470	0.03644	0.02944	0.04469
C2	0.1762	0.3852	0.4254	0.6569	0.7689
K2	0.002574	0.002837	0.001941	0.001928	0.003755
Error Estd.					
C1	0.006786	0.006404	0.02879	0.03447	0.05343
K1	0.01548	0.007640	0.008418	0.005376	0.008148
C2	0.006546	0.006141	0.02732	0.03212	0.05138
K2	0.0002703	0.0001189	0.0003396	0.0002290	0.0004952
Intervalo de confianza 95%					
C1	0.06669 to 0.09477	0.1188 to 0.1453	0.2408 to 0.3599	0.3103 to 0.4530	0.4746 to 0.6957
K1	0.02551 to 0.08955	0.03889 to 0.07050	0.01902 to 0.05385	0.01832 to 0.04056	0.02784 to 0.06155
C2	0.1627 to 0.1898	0.3725 to 0.3979	0.3689 to 0.4819	0.5905 to 0.7234	0.6626 to 0.8752
K2	0.002015 to 0.003133	0.002591 to 0.003083	0.001239 to 0.002644	0.001454 to 0.002402	0.002731 to 0.004780
Bondad del ajuste					
Grados de libertad	23	23	23	23	23
R ²	0.9925	0.9987	0.9852	0.9935	0.9936
Suma absoluta de cuadrados	0.001415	0.001014	0.02104	0.02014	0.03167
Sy.x	0.007843	0.006640	0.03024	0.02959	0.03711
Runs test					
Puntos debajo de la curva	3	5	6	4	4
Puntos encima de la curva	5	3	2	4	4
Número de corridas	7	5	5	5	5
P	1.000	0.7143	1.000	0.6286	0.6286
Desviación del modelo	No significativa	No significativa	No significativa	No significativa	No significativa

Tabla A.71: Análisis estadístico de los datos obtenidos por regresión no lineal para el modelo cinético de Patricelli, para los SST, a las relaciones yerba mate agua 5, 10, 15, 20 y 25 g/0,2L

	5 g/02L	10 g/02L	15 g/02L	20 g/02L	25 g/02L
dos fuentes					
Valores del mejor ajuste					
C1	2.957	6.781	9.821	13.35	18.00
K1	0.05045	0.03124	0.03959	0.03448	0.03177
C2	6.117	11.27	17.40	22.39	25.28
K2	0.002435	0.002014	0.002011	0.002158	0.002269
Error Estd.					
C1	0.2075	0.4601	0.4114	0.7186	1.101
K1	0.01017	0.004396	0.004215	0.004036	0.003845
C2	0.1990	0.4300	0.3923	0.6747	1.029
K2	0.0002215	0.0001887	0.0001264	0.0001628	0.0002138
Intervalo de confianza 95%					
C1	2.527 to 3.386	5.829 to 7.733	8.970 to 10.67	11.86 to 14.84	15.72 to 20.27
K1	0.02940 to 0.07149	0.02214 to 0.04034	0.03087 to 0.04831	0.02613 to 0.04283	0.02381 to 0.03972
C2	5.706 to 6.529	10.38 to 12.16	16.59 to 18.21	20.99 to 23.78	23.15 to 27.41
K2	0.001977 to 0.002894	0.001624 to 0.002404	0.001750 to 0.002272	0.001821 to 0.002494	0.001826 to 0.002711
Bondad del ajuste					
Grados de libertad	23	23	23	23	23
R ²	0.9947	0.9959	0.9977	0.9972	0.9965
Suma absoluta de cuadrados	1.242	3.759	4.677	9.915	17.95
Sy.x	0.2324	0.4043	0.4509	0.6566	0.8835
Runs test					
Puntos debajo de la curva	4	3	3	4	5
Puntos encima de la curva	4	5	5	4	3
Número de corridas	5	5	6	5	7
P	0.6286	0.7143	0.9286	0.6286	1.000
Desviación del modelo	No significativa	No significativa	No significativa	No significativa	No significativa

Tabla A.72: Análisis estadístico de los datos obtenidos por regresión no lineal para el modelo cinético de Patricelli, para los SSEC, a las relaciones yerba mate agua 5, 10, 15, 20 y 25 g/0,2L

	5 g/02L	10 g/02L	15 g/02L	20 g/02L	25 g/02L
dos fuentes					
Valores del mejor ajuste					
C1	2.879	6.679	9.521	12.97	15.54
K1	0.05015	0.03063	0.03969	0.03466	0.03709
C2	5.940	10.87	16.98	21.73	26.52
K2	0.002428	0.001978	0.002013	0.002166	0.002349
Error Estd.					
C1	0.2046	0.4551	0.4019	0.6996	1.026
K1	0.01019	0.004302	0.004265	0.004081	0.005440
C2	0.1962	0.4250	0.3834	0.6571	0.9661
K2	0.0002240	0.0001897	0.0001268	0.0001641	0.0002128
Intervalo de confianza 95%					
C1	2.455 to 3.302	5.737 to 7.621	8.689 to 10.35	11.52 to 14.41	13.42 to 17.66
K1	0.02906 to 0.07123	0.02173 to 0.03953	0.03087 to 0.04852	0.02621 to 0.04310	0.02584 to 0.04835
C2	5.534 to 6.346	9.986 to 11.74	16.18 to 17.77	20.37 to 23.09	24.52 to 28.52
K2	0.001964 to 0.002891	0.001585 to 0.002370	0.001750 to 0.002275	0.001826 to 0.002505	0.001909 to 0.002789
Bondad del ajuste					
Grados de libertad	23	23	23	23	23
R ²	0.9945	0.9958	0.9977	0.9972	0.9960
Suma absoluta de cuadrados	1.205	3.647	4.477	9.431	20.01
Sy.x	0.2289	0.3982	0.4412	0.6403	0.9328
Runs test					
Puntos debajo de la curva	4	3	3	4	3
Puntos encima de la curva	4	5	5	4	5
Número de corridas	5	5	6	5	5
P	0.6286	0.7143	0.9286	0.6286	0.7143
Desviación del modelo	No significativa	No significativa	No significativa	No significativa	No significativa

Tabla A.73: Análisis estadístico de los datos obtenidos por regresión no lineal para el modelo cinético propuesto, para la cafeína, a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C

	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Valores del mejor ajuste				
CINF1	0,3966	0,4986	0,9575	1,024
B1	31,01	25,99	75,20	34,19
CINF2	0,8696	0,8139	0,4094	0,3631
K	0,001369	0,001689	0,001322	0,002141
Error Estándar				
CINF1	0,03032	0,04057	0,1060	0,09530
B1	5,805	5,397	12,60	6,303
CINF2	0,02732	0,03700	0,09498	0,08784
K	6,916e-005	0,0001150	0,0002974	0,0005586
Intervalo de Confianza del 95%				
CINF1	0,3338 to 0,4593	0,4147 to 0,5826	0,7381 to 1,177	0,8269 to 1,221
B1	19,00 to 43,02	14,82 to 37,16	49,13 to 101,3	21,15 to 47,23
CINF2	0,8131 to 0,9262	0,7373 to 0,8904	0,2129 to 0,6059	0,1813 to 0,5448
K	0,001226 to 0,001512	0,001451 to 0,001927	0,0007068 to 0,001937	0,0009853 to 0,003297
Bondad del ajuste				
Grados de libertad	23	23	23	23
R ²	0,9988	0,9981	0,9964	0,9952
Suma de cuadrados absoluta	0,005745	0,009411	0,01860	0,02404
Sy.x	0,01580	0,02023	0,02844	0,03233
Runs test				
Puntos sobre la curva	4	4	3	5
Puntos debajo de la curva	4	4	5	3
Número de corridas	6	5	6	5
P	0,8857	0,6286	0,9286	0,7143
Desviación del modelo	No significativa	No significativa	No significativa	No significativa

Tabla A.74: Análisis estadístico de los datos obtenidos por regresión no lineal para el modelo cinético propuesto, para los SST, a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C

	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Valores del mejor ajuste				
CINF1	13,95	17,56	22,74	25,73
B1	30,14	25,95	35,72	34,41
CINF2	25,28	23,84	19,59	18,10
K	0,001397	0,001586	0,001769	0,001887
Error Estándar				
CINF1	0,8352	1,231	1,341	2,126
B1	4,468	4,746	4,361	5,880
CINF2	0,7537	1,119	1,224	1,948
K	6,682e-005	0,0001166	0,0001355	0,0002417
Intervalo de Confianza del 95%				
CINF1	12,22 to 15,68	15,01 to 20,11	19,97 to 25,52	21,33 to 30,13
B1	20,89 to 39,38	16,13 to 35,77	26,69 to 44,74	22,24 to 46,58
CINF2	23,72 to 26,84	21,53 to 26,16	17,05 to 22,12	14,07 to 22,13
K	0,001258 to 0,001535	0,001345 to 0,001827	0,001489 to 0,002049	0,001387 to 0,002387
Bondad del ajuste				
Grados de libertad	23	23	23	23
R ²	0,9990	0,9980	0,9987	0,9971
Suma de cuadrados absoluta	4,398	9,544	6,275	14,88
Sy.x	0,4373	0,6442	0,5223	0,8044
Runs test				
Puntos sobre la curva	5	4	3	4
Puntos debajo de la curva	3	4	5	4
Número de corridas	5	5	5	8
P	0,7143	0,6286	0,7143	1,000
Desviación del modelo	No significativa	No significativa	No significativa	No significativa

Tabla A.75: Análisis estadístico de los datos obtenidos por regresión no lineal para el modelo cinético propuesto, para los SSEC, a las temperaturas de 40, 50, 60 y 70 °C.

	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Valores del mejor ajuste				
CINF1	13,55	17,06	21,90	24,69
B1	30,11	25,94	34,96	34,37
CINF2	24,41	23,03	19,07	17,75
K	0,001398	0,001582	0,001779	0,001885
Error Estándar				
CINF1	0,8300	1,205	1,292	2,170
B1	4,568	4,785	4,316	6,255
CINF2	0,7490	1,096	1,180	1,988
K	6,881e-005	0,0001181	0,0001359	0,0002515
Intervalo de Confianza del 95%				
CINF1	11,83 to 15,27	14,57 to 19,55	19,23 to 24,57	20,20 to 29,18
B1	20,66 to 39,56	16,04 to 35,84	26,03 to 43,89	21,43 to 47,31
CINF2	22,86 to 25,96	20,76 to 25,30	16,63 to 21,52	13,64 to 21,87
K	0,001255 to 0,001540	0,001338 to 0,001827	0,001497 to 0,002060	0,001364 to 0,002405
Bondad del ajuste				
Grados de libertad	23	23	23	23
R ²	0,9989	0,9979	0,9987	0,9968
Suma de cuadrados absoluta	4,344	9,180	5,952	15,56
Sy.x	0,4346	0,6318	0,5087	0,8224
Runs test				
Puntos sobre la curva	5	4	3	4
Puntos debajo de la curva	3	4	5	4
Número de corridas	5	5	5	8
P	0,7143	0,6286	0,7143	1,000
Desviación del modelo	No significativa	No significativa	No significativa	No significativa

Tabla A.76: Análisis estadístico de los datos obtenidos por regresión no lineal para el modelo cinético propuesto, para la cafeína, a las relaciones yerba mate agua 5, 10, 15, 20 y 25 g/0,2L

	5g/0,2L	10 g/0,2L	15g/0,2L	20g/0,2L	25g/0,2L
Valores del mejor ajuste					
CINF1	0,09259	0,1691	0,3981	0,5638	1,025
B1	10,39	15,81	26,47	39,96	34,22
CINF2	0,1649	0,3504	0,3353	0,4908	0,3627
K	0,002494	0,002654	0,001645	0,001576	0,002139
Error Estándar					
CINF1	0,01473	0,01434	0,05973	0,07009	0,09525
B1	6,924	4,021	10,11	10,03	6,304
CINF2	0,01371	0,01337	0,05440	0,06360	0,08779
K	0,0003268	0,0001336	0,0004036	0,0002569	0,0005585
Intervalo de Confianza del 95%					
CINF1	0,06211 to 0,1231	0,1395 to 0,1988	0,2746 to 0,5217	0,4188 to 0,7088	0,8275 to 1,222
B1	0,0 to 24,72	7,491 to 24,13	5,554 to 47,39	19,21 to 60,72	21,17 to 47,26
CINF2	0,1366 to 0,1933	0,3228 to 0,3781	0,2227 to 0,4478	0,3592 to 0,6224	0,1811 to 0,5443
K	0,001818 to 0,003170	0,002378 to 0,002930	0,0008102 to 0,002480	0,001044 to 0,002107	0,0009829 to 0,003294
Bondad del ajuste					
Grados de libertad	23	23	23	23	23
R ²	0,9921	0,9989	0,9854	0,9943	0,9952
Suma absoluta de cuadrados	0,001483	0,0009056	0,02077	0,01763	0,02404
Sy.x	0,008031	0,006275	0,03005	0,02768	0,03233
Runs test					
Puntos sobre la curva	3	4	4	5	5
Puntos debajo de la curva	5	4	4	3	3
Número de corridas	7	5	7	5	5
P	1,000	0,6286	0,9714	0,7143	0,7143
Desviación del modelo	No significativa	No significativa	No significativa	No significativa	No significativa

Tabla A.77: Análisis estadístico de los datos obtenidos por regresión no lineal para el modelo cinético propuesto, para los SST, a las relaciones yerba mate agua 5, 10, 15, 20 y 25 g/0,2L

	5g/0,2L	10g/0,2L	15g/0,2L	20g/0,2L	25g/0,2L
Valores del mejor ajuste					
CINF1	3,758	10,33	12,93	19,79	25,73
B1	17,00	39,83	23,99	34,59	34,41
CINF2	5,374	8,067	14,54	16,53	18,10
K	0,002207	0,001535	0,001763	0,001706	0,001887
Error Estándar					
CINF1	0,4488	0,7788	0,8518	1,298	2,126
B1	6,219	6,122	4,181	4,850	5,881
CINF2	0,4146	0,7055	0,7786	1,183	1,948
K	0,0002519	0,0001729	0,0001422	0,0001567	0,0002417
Intervalo de Confianza del 95%					
CINF1	2,830 to 4,687	8,724 to 11,95	11,17 to 14,69	17,10 to 22,47	21,33 to 30,13
B1	4,134 to 29,87	27,17 to 52,50	15,34 to 32,64	24,56 to 44,63	22,24 to 46,58
CINF2	4,516 to 6,232	6,608 to 9,527	12,93 to 16,15	14,08 to 18,97	14,07 to 22,13
K	0,001686 to 0,002728	0,001177 to 0,001893	0,001469 to 0,002057	0,001381 to 0,002030	0,001387 to 0,002387
Bondad del ajuste					
Grados de libertad	23	23	23	23	23
R ²	0,9950	0,9975	0,9979	0,9982	0,9971
Suma de cuadrados absoluta	1,158	2,279	4,252	6,540	14,88
Sy.x	0,2244	0,3148	0,4300	0,5332	0,8044
Run test					
Puntos sobre la curva	4	3	4	4	4
Puntos debajo de la curva	4	5	4	4	4
Número de corridas	5	5	6	5	8
P	0,6286	0,7143	0,8857	0,6286	1,000
Desviación del modelo	No significativa	No significativa	No significativa	No significativa	No significativa

Tabla A.78: Análisis estadístico de los datos obtenidos por regresión no lineal para el modelo cinético propuesto, para los SSEC, a las relaciones yerba mate agua 5, 10, 15, 20 y 25 g/0,2L

	5g/0,2L	10g/0,2L	15g/0,2L	20g/0,2L	25g/0,2L
Valores del mejor ajuste					
CINF1	3,674	10,16	12,53	19,22	23,19
B1	17,30	40,47	23,91	34,44	32,46
CINF2	5,203	7,731	14,21	16,04	19,53
K	0,002193	0,001499	0,001766	0,001710	0,001849
Error Estándar					
CINF1	0,4421	0,7609	0,8335	1,267	1,914
B1	6,315	6,174	4,214	4,862	5,781
CINF2	0,4083	0,6882	0,7619	1,155	1,752
K	0,0002541	0,0001736	0,0001427	0,0001582	0,0002073
Intervalo de Confianza del 95%					
CINF1	2,760 to 4,589	8,587 to 11,74	10,81 to 14,25	16,60 to 21,84	19,23 to 27,15
B1	4,237 to 30,37	27,69 to 53,24	15,19 to 32,63	24,38 to 44,50	20,50 to 44,42
CINF2	4,358 to 6,048	6,308 to 9,155	12,63 to 15,78	13,65 to 18,43	15,91 to 23,16
K	0,001667 to 0,002719	0,001140 to 0,001858	0,001471 to 0,002062	0,001383 to 0,002038	0,001420 to 0,002278
Bondad del ajuste					
Grados de libertad	23	23	23	23	23
R ²	0,9949	0,9974	0,9979	0,9982	0,9973
Suma de cuadrados absoluta	1,118	2,204	4,075	6,247	13,56
Sy.x	0,2204	0,3096	0,4209	0,5212	0,7679
Runs test					
Puntos sobre la curva	4	3	3	4	3
Puntos debajo de la curva	4	5	5	4	5
Número de corridas	5	5	6	5	5
P	0,6286	0,7143	0,9286	0,6286	0,7143
Desviación del modelo	No significativa	No significativa	No significativa	No significativa	No significativa

Tabla A. 79: Equivalencias entre las ecuaciones de los modelos de segundo orden, Pilosof et al.,(1985) y Singh Singh y Kulshretha, (1987):

Modelo y ecuación			
Ecuación equivalente: $c(t) = \frac{A x t}{B + t}$	Segundo orden: $c = \frac{c_{\infty}^2 \cdot k \cdot t}{1 + c_{\infty} \cdot k \cdot t}$	Pilosof et al.,(1985): $c(t) = \frac{Q t}{B + t}$	Singh y Kulshretha, (1987): $c(t) = \frac{c_{\infty} \cdot k \cdot t}{1 + k \cdot t}$
A	c_{∞}	Q	c_{∞}
B	$\frac{1}{c_{\infty} \cdot k}$	B	$\frac{1}{k}$

VII BIBLIOGRAFIA

- Aguilera, J. M.; Structure in food engineering. Editores Welti Chanes, J.; Barbosa Cánovas, G. V.; Aguilera, J. M. Engineering and food for the 21st century, (chap. 13), Boca Raton FL, CRC Press, 2002.
- Aguilera, J. M.; Stanley, D. W.; Microstructural Principles of Food Processing and Engineering, Second Edition. Chapman & Hall Food Science Book, Aspen Publishers, Inc., 1999.
- Alikaridis, F.; Natural constituents of *Ilex* species. Journal of Ethnopharmacology, 20, (2), pp 121-144, 1987.
- Aranda, D.; Antecedentes históricos de la Yerba Mate. Miscelánea N° 13. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), Cerro Azul-Misiones, 1986 a.
- Aranda, D.; Área de distribución natural de la Yerba Mate. Miscelánea N° 14. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), Cerro Azul-Misiones, 1986 b.
- Athayde, M.L.; Schenkel, E. P.; Gosmann, G.; Guillaume D.; Triterpenoids from leaves of *Ilex Theezans* Martius ex Reiss. Acta Farmacéutica Bonaerense, 18(1), pp 49 - 52, 1999.
- Athayde, M. L.; Coelho, G. C.; Schenkel, E. P.; Caffeine and theobromine in epicuticular wax of *Ilex paraguariensis* A. St.-Hil. Phytochemistry, 55, pp 853 – 857, 2000.
- Athayde, M. L.; Schenkel, E. P.; Metilxantinas e saponinas em quatro populações de *Ilex paraguariensis* A. St. Hil., II Congresso Sul-americano da erva mate. II Reuniao Técnica da Erva Mate, Encantado – RS - Brasil. Anais do 2º Congresso Sul-americano da Erva-Mate. Pp 121 - Porto Alegre – RS, 2000.

- Athayde, M.L.; Schenkel, E. P.; Gnoatto, S. B.; Giberti, G. C.; Gosmann, G.; Guillaume D.; Triterpenes Saponins from *Ilex argentina* Leaves. *Acta Farmacéutica Bonaerense*, 20 (1), pp 13 - 16, 2001.
- Bai, Y.; Nikolov, Z. L.; Effect of processing on the recovery of recombinant β -Glucuronidase (rGUS) from transgenic canola. *Biotechnology Progress*, 17 (1), pp 168 - 174, 2001.
- Bai, Y.; Nikolov, Z. L.; Glatz, C. E.; Aqueous Extraction of β -glucuronidase from transgenic canola: kinetics and microstructure. *Biotechnology Progress*, 18, pp 1301-1305, 2002.
- Bastos, D. H. M.; Fornari, A. C.; Queiroz, Y. S.; Torres, E. A. F. S.; Bioactive Compounds Content of Chimarrão Infusions Related to the Moisture of Yerba Maté (*Ilex Paraguariensis*) Leaves, *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 49 (3), pp 399 - 404, 2006.
- Bastos, D. H. M.; Ishimotoa, E. Y.; Ortiz Marques, M.; Ferri, A. F.; Torres, E. A. F. S.; Essential oil and antioxidant activity of green mate and mate tea (*Ilex paraguariensis*) infusions. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19, pp 538 – 543, 2006.
- Berlingheri, L. D., Prat Kricum, S. D.; Evaluación de rendimientos de clones y progenies de yerba mate (*Ilex paraguariensis*, St Hill.). Informe técnico 60, Cerro Azul: Estación Experimental Agropecuaria (INTA), 17 pp, 1994.
- Bertoni, M. S.; Agenda & mentor agrícola: guía del agricultor & colono, con el calendario de todos los trabajos rurales. Puerto Bertoni, 1926.
- Bertoni, M. H.; Vigo, M. S.; Gomez, R. G.; Prat Kricum; S. D. Känzig, R. G.; Cattaneo, P.; Hojas frescas de *Ilex paraguariensis* St Hil.- I - Química general en función del grado de desarrollo (joven, intermedio y maduro) y de la época de cosecha para tres clones. *Anales Asociación Química Argentina*, 79 (6), pp 269 - 276, 1991.
- Bertoni, M. H.; Vigo, M. S.; Gomez, R. G.; Prat Kricum, S. D.; Känzig, R. G.; Cattaneo, P.; Hojas frescas de *Ilex paraguariensis* St Hil.- II - Química general en

función del grado de desarrollo (joven, intermedio y maduro) y de la época de cosecha para tres clones. Anales Asociación Química Argentina, 80 (1-3), pp 75 - 81, 1992 a.

➤ Bertoni, M. H.; Vigo, M. S.; Prat Kricum; S. D.; Känzig, R. G.; Cattaneo, P.; Hojas frescas de *Ilex paraguariensis* St Hil.- III – Influencia de las distintas etapas del proceso tradicional de elaboración de yerba mate (zapecado, secado+canchado y estacionamiento) sobre la composición de la hoja fresca. Anales Asociación Química Argentina, 80 (6), pp 493 - 501, 1992 b.

➤ Bertoni, M. H.; Vigo, M. S.; Prat Kricum, S. D.; Känzig, R. G.; Cattaneo, P.; Hojas frescas de especies de *Ilex (aquifoliaceae)* – IV – Composición general de *I. dumosa* e *I. breviscuspis* - Influencia del proceso de elaboración de “yerba mate” sobre algunos valores de la composición. Anales Asociación Química Argentina, 81 (61), pp 1 - 8, 1993.

➤ Bixby, M.; Spieler, L.; Menini, T.; Gugliucci, A.; *Ilex paraguariensis* extracts are potent inhibitors of nitrosative stress: A comparative study with green tea and wines using a protein nitration model and mammalian cell cytotoxicity. Life Sciences, 77, pp 345–358, 2005.

➤ Bortoluzzi, A. L. M.; Pasqualatto, R. P. R.; Guesser, G.; Cardozo Junior, E. L.; Donaduzi; C. M.; Mitsui, M.; Cuantificação de Metilxantinas e Compostos Fenólicos em Amostras Comerciais de Erva-Mate (*Ilex Paraguariensis* St. Hil.). 4º Congreso Sudamericano de la Yerba Mate. Posadas, Misiones Argentina, Noviembre, 2006.

➤ Bucic-Kojić A.; Planinić M.; Tomas, S.; Bilis M.; Velić D.; Study of solid-liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds. Journal of Food Engineering, 81, pp 236 – 242, 2007.

➤ Burtnik, Oscar J.; Manual del pequeño yerbatero correntino. INTA, Agencia de Extensión Rural Santo Tomé- Corrientes, 2003.

➤ Cacace J. E.; Mazza G.; Mass transfer process during extraction of phenolics compounds from milled berries. Journal of Food Engineering, 59, pp 379 – 389, 2003.

- Caso, O. H., Dotta, L. A.; Propagación clonal por enraizamiento de estacas de yerba mate (*Ilex paraguariensis*) y su promoción por 4-clororesorcinol. Revista Facultad de Agronomía, La Plata, 102(1), pp 91-95, 1997.
- Chandra, S.; Gonzalez De Mejia, E.; Polyphenolic Compounds, Antioxidant Capacity, and Quinone Reductase Activity of an Aqueous Extract of *Ardisia compressa* in Comparison to Mate (*Ilex paraguariensis*) and Green (*Camellia sinensis*) Teas, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52, pp 3583 - 3589, 2004.
- Chaves, M. G.; Maiocchi, S. G.; Sgroppo, S. C.; Avanza, J. R.; Actividad Antioxidante de la yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). Información Tecnológica, Vol. 13 (2), 2002.
- Chen, S. S.; Spiro M.; Rose – hip tea: equilibrium and kinetic study on mineral extraction. Food Chemistry, 48, pp 47 – 50, 1993.
- Close, D.; McArthur, C.; Paterson, S.; Fitzgerald, H.; Walsh, A.; Kincade, T.; Photoinhibition: A link between effects of the environment on eucalypt leaf chemistry and herbivory. Ecology, 84 (11), pp 2952-2966, 2003.
- Coelho, G. C.; Athayde, M. L.; Schenkel, E. P.; Methylxantines of *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. Var. *vestita* Loes. And var. *paraguariensis*. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, 37 (2), may/ago, 2001.
- Coelho, G. C.; Rachwal, F.G.; Dedecek, R. A; Curcio, G R; Nietsche, K; Schenkel, E. P.; Effect of light intensity on methylxanthine contents of *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. Biochemical Systematic and Ecology, 35, pp 75 -80, 2007.
- Consejo Profesional de Ingeniería de Misiones; La Ingeniería en Misiones, Editorial Universitaria- UNaM, 1995.
- Corrado, A. J.; Contribución al estudio de la Yerba Mate 2da Edición. Instituto de Botánica y Farmacología. Facultad de Ciencias Médicas de Buenos Aires, N° 20, Buenos Aires, 1915.

- Corzo O. Bracho N.; Application of Peleg model to study mass transfer during osmotic dehydration of sardine sheets. *Journal of Food Engineering*, 75 (4), pp 535 - 541, 2006.
- Cranck, J.; *The mathematics of diffusion*. 2nd Edition, Oxford University Press, 1975.
- De Bernardi, L. A.; Prat Kricum, S. D.; *Cadena Alimentaria de la Yerba Mate: diagnóstico de la región yerbatera*. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentación, 2001.
- De Olivera, D. M.; *Cultivo de la yerba mate*. El Tiempo, 1913.
- Del Pero Martínez, M. A.; Pelotto, J. P.; Basualdo, N.; Distribution of Flavonoid Aglycones in *Ilex* Species (Aquifoliaceae). *Biochemical Systematics and Ecology*, 25 (7), pp 619 - 622, 1997.
- Elizalde, B.E.; Pilosof, A. M. R.; Bartholomai, G. B.; Empirical model for water uptake and hydration rate of food powders by sorption and Bauman methods. *Journal of Food Science*, 61 (2), pp 407 – 409, 1996.
- Esmelindro, A. A.; Dos Santos Girardi, J.; Mossi, A.; Assis Jacques, R. A.; Dariva, C. U.; Influence of Agronomic Variables on the Composition of Mate Tea Leaves (*Ilex paraguariensis*) Extracts Obtained from CO₂ Extraction at 30 °C and 175 bar. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, pp 1990 - 1995, 2004.
- Esmelindro, M.C.; Toniazzo, G.; Lopes, D.; Oliveira, D.; Dariva, C.; Effects of processing conditions on the chemical distribution of mate tea leaves extracts obtained from CO₂ extraction at high pressures. *Journal of Food Engineering*, 70, pp 588 – 592, 2005.
- Esmelindro, M. C.; Toniazzo, G.; Waczuk, A.; Dariva, C.; De Oliveira, D.; Caracterização físico-química da erva-mate: influência das etapas do processamento industrial. *Ciência e Tecnologia Alimentos*, Campinas, 22(2), pp193 - 204, 2002.

- Filip, R.; Lopez, P.; Coussio, J.; Ferraro, G.; Mate Substitutes or Adulterants: Study of Xanthine Content. *Phytotherapy Research*, 12, pp 129 – 131, 1998.
- Filip, R.; López, P.; Giberti, G.; Coussio, J.; Ferraro, G.; Phenolic compounds in seven South American *Ilex* species. *Fitoterapia*, 72, pp 774 - 778, 2001.
- Filip, R.; Lotito, S. B.; Ferraro, G.; Fraga, C. G.; Antioxidant Activity of *Ilex Paraguariensis* And Related Species. *Nutrition Research*, 20 (10), pp 1437-1446, 2000.
- Franco D.; Sineiro J.; Pinelo M.; Nuñez M.J.; Ethanol extraction of *Rosa rubiginosa* soluble substances: oil solubility equilibria and kinetics studies. *Journal of Food Engineering*, 79, pp 150-157, 2007.
- Furnus, A. C.; Cartilla del cultivo de la yerba mate, Estación Experimental de Loreto, Dirección General de Enseñanza Agrícola, Ministerio de Agricultura, República Argentina, Buenos Aires, 1926.
- Gallardo, C. R.; La Industria Yerbatera en Misiones. Oficina Nacional de Agricultura. Vol. III, N° 7, Buenos Aires, 1898.
- Garese, P.; Formación de raíces por acción hormonal. *IDIA (25.26-27)*: 10, 1950.
- Gekas, V.; Olivera, F. A. R.; Capriste, G. H. Non Fickian mass transfer in fruit tissue. Editores Welti Chanes, J.; Barbosa Cánovas, G. V.; Aguilera, J. M. *Engineering and food for the 21st century*, (chap. 13), Boca Raton FL. CRC Press, 2002.
- Giberti, G.C.; Las especies argentinas del género *Ilex* L. (*Aquifoliaceae*). *Darwiniana*, 22, pp 217–240, 1979.
- Gnoatto, S. C. B.; Schenkel, E. P.; Bassani, V. L.; HPLC Method to Assay Total Saponins in *Ilex paraguariensis* Aqueous Extract. *Journal Brazilian Chemistry Society*, 16 (4), pp 723 - 726, 2005.

- Gorjeen, M.; Turatti, K.; Medeiros, A. R.; Bufón, A.; Bonan, C. D.; Sarkis, J. J. F.; Pereira, G. S.; Aqueous extract of *Ilex paraguariensis* decreases nucleotide hydrolysis in rat blood serum. *Journal of Ethnopharmacology*, 97, pp 73 – 77, 2005.
- Gobierno de la Provincia de Misiones. Relevamiento Yerbatero, 2002.
- Gorzalezany, S.; Filip, R.; Alonso, M.del R.; Miño, J.; Ferraro, G. E; Acevedo, C.; Choleric effect and intestinal propulsion of ‘mate’ (*Ilex paraguariensis*) and its substitutes or adulterants. *Journal of Ethnopharmacology*, 75, pp 291 –294, 2001.
- Gosmann, G.; Guillaume, D.; Taketa, A. T.; Schenkel, E. P.; Triterpenoid saponins from *Ilex paraguariensis*. *Journal of Natural Products*, 58(3), pp 438 - 441, 1995.
- Gosmann, G.; Schenkel, E. P.; A New Saponin From Mate, *Ilex Paraguariensis*. *Journal of Natural Products*, 52 (6), pp 1367 - 1370, 1989.
- Grondona, E. M.; Historia de la yerba mate, *Revista Argentina de Agronomía*, Tomo 20 (2), pp 68 - 69, 1953.
- Grondona, E. M.; Historia de la yerba mate, *Revista Argentina de Agronomía*, Tomo 21 (1), pp 9 - 24, 1954.
- Gugliucci, A.; Antioxidant Effects of *Ilex Paraguariensis*: Induction of Decreased Oxidability of Human LDL in Vivo. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 224, pp 338 – 344, 1996.
- Gugliucci, A; Stahl, A. J. C.; Low density lipoprotein oxidation is inhibited by extracts of *Ilex paraguariensis*. *Biochemistry and Molecular Biology International*, 35(1), pp 47 - 56, 1995.
- Guía de Consultas Botánica II. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura (UNNE), 2005.

- Haaf, M.; *Ilex paraguariensis* St.-Hil. (mate) Variabilidad phytoquímica en el material de partida y producción. Tesis para Doctorado, Rheinischen Friedrich – Wilhelms - Universität Bonn, Bonn, 2004.
- Heinrichs, R.; Malavolta, E.; Mineral Composition of a Commercial Product From Mate-Herb (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). *Ciência Rural*, Santa Maria, 31, (5), pp781 - 785, 2001.
- Herodez, S. S.; Hadolin, M.; Skerget, M.; Knez, Z.; Solvent extraction study of antioxidants from Balm (*Melissa officinalis* L.) leaves. *Food Chemistry*, 80, pp 275 – 282, 2003.
- Ho, Y.; Harouna-Oumarou, H.A.; Fauduet, H.; Porte, C.; Kinetics and model building of leaching of water-soluble compounds of *Tilia* sapwood. *Separation and Purification Technology*, 45, pp 169–173, 2005.
- Hoffmann-Ribani, R.; Rodríguez-Amaya, D. B.; Compostos Fenólicos Em Chimarrão De Erva-Mate (*Ilex Paraguariensis* L.) Proveniente Do Paraná, Brasil. 4º Congreso Sudamericano de la Yerba Mate. Posadas, Misiones Argentina, Noviembre, 2006.
- Izco, J.; Botánica. Editorial Mc-Graw-Hill-Interamericana 1997., Madrid, Reimpresión, 2000.
- Holovatty, S.; Argüello, B.; Malec, L.; Variación Del Contenido De Polifenoles Durante El Procesamiento De Yerba Mate (*Ilex Paraguariensis*), 4º Congreso Sudamericano de la Yerba Mate, Posadas, Misiones, Argentina, Noviembre, 2006.
- Jacques, R.A.; Santos, J.G.; Dariva, C.; Oliveira, J. V.; Caramão E.B.; GC/MS characterization of mate tea leaves extracts obtained from high-pressure CO₂ extraction, *Journal of Supercritical Fluids*, 40, pp 354 – 359, 2006.
- Jaganyi, D.; Madlala, S. P.; Kinetics of coffee infusion: a comparative study on the extraction kinetics of mineral ions and caffeine from several types of medium roasted coffees. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, pp 85 - 90, 2000.

- Jaganyi, D.; Price, R. D.; Kinetics of tea infusion: effect of the manufacturing process on the rate of extraction of caffeine. *Food Chemistry*, 64, pp 27 – 31, 1999.
- Jaganyi, D.; Wheeler, P. J.; Rooibos tea: equilibrium and extraction kinetics of aspalathin. *Food Chemistry*, 83, pp 121 – 126, 2003.
- Jisaka, M.; Ohigashi, H.; Takagaki, T.; Nozaki, H.; Tada, T.; Hirota, M.; Irie, R.; Huffman, A.; Nishida, T.; Kaji, M.; Koshimizu, K.; Bitter Steroid Glycosides, verniosides A1, A2, and A3, and related B1 from a possible medicinal plant, *Vernonia amygdalina*, used by Wild Chimpanzees. *Tetrahedron*, 48, pp 625-632, 1992.
- Jisaka, M.; Ohigashi, H.; Takegawa, K.; Hirota, M.; Irie, R.; Huffman, A.; Koshimizu, K. Steroid Glucosides from *Vernonia amygdalina*, a possible Chimpanzee Medicinal Plant. *Phytochemistry*, 34, pp 409-413; 1993.
- Johnson, I.T.; in *Functional Foods: Concept to product*, Editores Gibson, G. R.; Williams, C. M.; Ed. Woodhead Publishing Limited, 2000.
- Känzig, R. G.; *Disertación en las Quintas Jornadas sobre Tecnología de la Yerba Mate*. Apóstoles, Misiones, Noviembre 1982.
- Känzig, R. G.; *Yerba Mate, 3º Curso de Capacitación en Producción*. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. Estación Experimental Agropecuaria Cerro Azul, 1997.
- Kashyap, M. C.; Agrawal, Y. C.; Ghosh, P. K.; Jayas, D.S.; Sarkar, B. C.; Sing, B. P. N.; Oil extraction rates of enzymatically hydrolyzed soybeans. *Journal of Food Engineering*, 81, pp 611-617, 2007.
- Kawakami, M.; Kobayashir, A.; Volatile Constituents of Green Mate and Roasted Mate, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 39, pp 1275 - 1279, 1991.
- Knöss, W.; Schluter, W.; Stolte, F.; Brand, K.; Gheno, L.; Mate: Control de los compuestos naturales durante el proceso. 46th Annual Congress of the. Society for Medicinal Plant Research, 1, (4), pp55 - 57, 1998.

- Kotik, B. E.; Molinería de la yerba mate. 3° Curso de Capacitación en Producción. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. Estación Experimental Agropecuaria Cerro Azul, 1997.
- Kraemer, K H.; Taketa, A. T. C.; Schenkel, E. P.; Gosmann, T. G.; Guillaume, D.; Matesaponin 5, A Highly Polar Saponin From *Ilex Paraguariensis*. *Phytochemistry*, 42 (4), pp 1119 - 1122, 1996.
- Kryvenki, M. A.; Cultivos in vitro de yerba mate. 3° Curso de Capacitación en Producción, Resúmenes. Estación Experimental Agropecuaria Cerro Azul. Centro Regional Misiones, INTA, pp 17 – 22, 1997
- Labbé, D.; Tremblay, A.; Bazinet, L.; Effect of brewing temperature and duration on green tea catechin solubilization: Basis for production of EGC and EGCG – enriched fractions. *Separation and Purification Technology*, 49, pp 1 – 9, 2006
- Larguía, A.; Misiones – Itapúa y los pioneros del Oro Verde. Editorial Corregidor, 2006.
- López, P.; Isolabella, S.; Anesini, C.; Ferraro, G.; Filip R.; Estudio Cualitativo por HPLC de los Principios Activos Presentes en los Extractos de *Ilex Paraguariensis* (Yerba Mate) en las diferentes etapas del Procesamiento Industrial. 4° Congreso Sudamericano de la Yerba Mate. Posadas, Misiones Argentina, Noviembre, 2006.
- Lunceford, N.; Gugliucci, A.; *Ilex paraguariensis* extracts inhibit AGE formation more efficiently than green tea. *Fitoterapia*, 76, pp 419 – 427, 2005.
- Madrid, E.; Argentina y Brasil: economía y comercio en los años treinta. *Ciclos en la Historia, Economía y la Sociedad*, 6 (11), p. 123-148, 1996.
- Martínez Crovetto, R.; El descubrimiento de la Yerba Mate Participar año III, pp 70 - 72. Buenos Aires, 1980 a.
- Martínez Crovetto, R.; Hernandarias y la Yerba Mate Participar año III, pp 98 - 101. Buenos Aires, 1980 b.

- Martinez Crovetto, R.; La yerba mate. Maravilla de América. Museo de Motivos Argentinos José Hernandez, 1995.
- Marx, F.; Janssens, M.J.J; Urfer, P; Scherer, R.; Caffeine and Theobromine Composition of Mate (*Ilex paraguariensis*) Leaves in Five Plantations of Misiones, Argentina. Plant Foods for Human Nutrition, 58, pp 1 – 8, 2003.
- Mazzafera, P.; Caffeine, theobromine and theophylline distribution in *Ilex paraguariensis*. Revista .Brasileira de Fisiologia Vegetal, 6(2), pp 149 - 151, 1994.
- Ministerio de Agricultura de la Nación. Dirección General de Agricultura. División de Estaciones Experimentales. Estación Experimental Loreto (Misiones). Memoria, 1934.
- Mutinelli, A.; La yerba mate argentina, su composición química y características generales. Boletín del Ministerio de Agricultura de la Nación Tomo XXXVI, (2), 1934.
- Mutinelli, A.; El estacionamiento y la conservación de la yerba mate. Almanaque del Ministerio de Agricultura. pp 301, 1937.
- Mutinelli, A.; Caracteres histológicos de la yerba mate, reconocimiento micrográfico del producto de consumo, 1983,
- Mutinelli, A.; La variación anual de la cafeína en la planta de yerba mate. *Ilex paraguariensis* St. Hil. Var. Genuina Loes. Hoy. Publicación de la Secretaría General de Extensión Universitaria- UNaM. N° 5 año 3, 1988.
- Nathanson, J.A.; Caffeine and related methylxanthines: possible naturally occurring pesticides. Science, 226 (4671), pp184-187, 1984.
- Paredes, A. M.; Valdez E. C.; Känzig R.; Comportamiento del almidón en el proceso de elaboración de yerba mate. Jornadas de Investigación Científica 1999 de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones, Noviembre, 1999.
- Paredes, A.M.; Valdez, E. C.; Känzig, R.; Variación de los hidratos de carbono durante el Zapecado. II Congreso Sul-americano da erva mate. II reunido

Técnica da erva mate, Encantado – RS - Brasil. Anais do 2º Congresso Sul-americano da Erva-Mate. Porto Alegre – RS., pp 178, 2000. a

➤ Paredes, A. M.; Valdez, E. C.; Nuñez, J.; Känzig, R.; Variación de los hidratos de carbono durante el secado de la yerba mate. II Congreso Sul-americano da erva mate. II reunido Técnica da erva mate, Encantado – RS - Brasil. Anais do 2º Congresso Sul-americano da Erva-Mate. Porto Alegre – RS., pp 182, 2000. b

➤ Patricelli, A.; Assogna A.; Casalaina A.; Emmi E.; Sodini G.; Fattori che influenzano l'estrazione dei lipidi da semidecorticati di girasole. Ricista Italiana delle sostanze grasse, 56, pp 136- 142, 1979

➤ Peckolt, T.; Botanical Medicine Monographs and Sundry. American Journal of Pharmacy, 55 (11), November, 1883.
<http://www.harvestfields.ca/HerbBooks/01/04/01/038.htm>

➤ Peleg, M.; An empirical – model for the description of moisture sorption curves. Journal of Food Science, 53(4), pp 1216-1219, 1988.

➤ Pezzuto De Andrade, F. D.; Piacente, S.; Pizza, C.; Vilegas, W.; Studies on the Constituents of a Brazilian Folk Infusion. Isolation and Structure Elucidation of New Triterpene Saponins from *Ilex amara* Leaves. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50, pp 255 - 261, 2002.

➤ Pigna, F.; Los mitos de la historia argentina, la construcción del pasado como justificación del presente. Grupo Editorial Norma, 2004.

➤ Pilosof, A. M. R.; Boquet, R.; Bartholomai, G. B.; Kinetics of water uptake by food powders. Journal of Food Science, 50, pp278 – 279, 1985.

➤ Pires, V. S.; Guillaume, D.; Gosmann, G.; Schenkel, E. P.; Saponins from *Ilex dumosa*, an Erva-mate' (*Ilex paraguariensis* Adulterating Plant). Journal of Agricultural and Food Chemistry, 45, pp1027 - 1031, 1997.

➤ Pomilio, A. B.; Trajtemberg, S.; Vitale, A. A.; High-Performance Capillary Electrophoresis Analysis of mate infusions prepared from stems and leaves of

Ilex paraguariensis using Automated Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography. *Phytochemical Analysis*, 13, pp 235 – 241, 2002.

➤ Prat Kricum, S.D.; Yerba mate: informe sobre investigaciones realizadas. *Misceláneas N° 21*, Estación Experimental Agropecuaria Cerro Azul, INTA, pp 50, 1988.

➤ Prat Kricum, S. D.; Propagación vegetativa de plantas adultas de yerba mate. *Erva-mate, biologia e cultura no cone sul*. Editora da Universidade Federal de Rio Grande do Sul, Porto Alegre, (RS), Brasil, pp 137 – 150, 1995.

➤ Price, W.E.; Tracer diffusion of caffeine in aqueous solution at 298 K. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1, (5(2)). 415-419, 1989.

➤ Price, W.E.; Spiro, M.; Kinetics and equilibria of tea infusion: Theaflavin and caffeine concentrations and partition constants in several whole teas and sieve fraction. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 36, pp 1303 – 1308, 1985 a.

➤ Price, W.E.; Spiro, M.; Kinetics and equilibria of tea infusion: Rates of extraction of theaflavin, caffeine and theobromine from several whole teas and sieve fraction. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 36, pp 1309 – 1314, 1985 b.

➤ Price, W.E.; Spitzer, J. C.; The temperature dependence of the rate of extraction of soluble constituents of black tea. *Food Chemistry*, 46, pp 133 - 136, 1993 a.

➤ Price, W.E.; Spitzer, J. C.; Variations in the amounts of individual flavonoles in a range of green teas. *Food Chemistry*, 47, pp 271- 276, 1993 b.

➤ Price, W.E.; Spitzer, J. C.; The kinetics of extraction of individual flavanoles and caffeine from Japanese green tea (SEn Cha Uji Tsuyu) as a function of temperature. *Food Chemistry*, 50, pp 19- 23, 1994.

➤ Rakocevic, M.; Medrado, M. J. S.; Lucambio, F.; Extratos De Erva-Mate (*Ilex Paraguariensis*) Verde E Tostada: Sólidos Solúveis, Fenólicos Totais E Atividade Antioxidante In Vitro. 4º Congreso Sudamericano de la Yerba Mate. Posadas, Misiones Argentina, Noviembre, 2006 a.

- Rakocevic, M.; Medrado, M. J. S.; Lucambio, F.; Valduga, T. A.; Influência do Sexo, da Sombra e da Idade de Folhas no Sabor do Chimarrão. 4º Congreso Sudamericano de la Yerba Mate. Posadas, Misiones Argentina, Noviembre, 2006 b.
- Rakotondramasy-Rabesiaka, L.; Havet J. L.; Porte, C.; Fauduet, H.; Solid-Liquid extraction of protopina from *Fimaria officinalis* L. – Analysis determination, kinetics reaction and model building. Separation and Purification Technology, 54, pp 253 – 261, 2007.
- Ramallo, L. A.; Smorcewski, M.; Valdez, E. C.; Paredes, A. M.; Schmalko, M. E.; Contenido nutricional de las yerba mate en tres formas diferente de consumo. La Alimentación Latinoamericana, 225, pp 48 - 52, 1998.
- Reginatto, F.H.; Athayde, M.L.; Gosmann, G.; Schenkel, E.P.; Methylxanthines Accumulation in *Ilex* Species - Caffeine and Theobromine in Erva-Mate (*Ilex paraguariensis*) and Other *Ilex* Species. Journal of Brazilian Chemistry Society, 10 (6), pp 443 - 446, 1999.
- Rey , H. Y., Burtnik, O. J., Sansberro, P.A.; Mroginski, L. A.; Medios de cultivo para el establecimiento de explantos de la yerba mate (*Ilex paraguariensis*). Turrialba, 41(3), pp 306 – 310, 1991.
- Ricco, R. A.; Wagner, M. L.; Giberti, C.; Gruñí, A. A.; Antocianos foliares de *Ilex paraguariensis* St. Hil. Acta Farmacéutica Bonaerense, 14, (2), 1995.
- Romero, C. R.; Jorge, N. L.; Gómez Vara, M E.; Análisis de los componentes volátiles de la yerba mate por Head Space Análisis en el proceso de maduración rápida. Universidad Nacional del Nordeste, Comunicaciones Científicas y Tecnológicas, 2005.
- Schenkel, E. P.; Athayde M.L.; Giberti G. C.; Guillaume, D.; A new saponin from *Ilex argentina*. Acta Farmacéutica Bonaerense, 14 (1), pp 5 - 10, 1995.
- Schenkel, E. P.; Gosmann, G.; Montanha, J. A.; Heizman B.M.; Athayde, M.L.; Taketa, A. T. C.; Pires, V. S.; Guillaume, D.; Saponins from mate (*ilex paraguariensis*) and other South American *Ilex* species: Ten years research on *Ilex*

saponins. *Ciência e Cultura, Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science*, 49(5/6), Sep / oct., 1997.

➤ Scherer, P.; Urfer, P.; Mayol, M.R.; Belingheri, L.D.; Marx, F.; Janssens, M.J.J.; Inheritance studies of caffeine and theobromine content of Mate (*Ilex paraguariensis*) in Misiones, Argentina. *Euphytica*, 126, pp 203 - 210, 2002.

➤ Schinella, G. R.; Troiani, G.; Dávila, V.; de Buschiazzo, P. M., Tournier, H. A.; Antioxidant Effects of an Aqueous Extract of *Ilex paraguariensis*. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 269, pp 357 – 360, 2000.

➤ Schinella, G.; Fantinelli, J. C.; Mosca, S. M.; Cardioprotective effects of *Ilex paraguariensis* extract: evidence for a nitric oxide-dependent Mechanism, *Clinical Nutrition*, 24, pp 360 – 366, 2005.

➤ Schneider, E.; Scherer, R.; Urfer, P.; Janssens, M. J. J.; Análisis Químico-Sensorial de Diferentes Muestras De Yerba Mate Argentina Orientado Al Mercado Alemán. 4º Congreso Sudamericano de la Yerba Mate, Posadas, Misiones, Argentina, Noviembre, 2006.

➤ Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentación. Guía par la aplicación de buenas prácticas de manufactura en yerba mate, Febrero, 2006.

➤ Senol, A.; Aydin, A.; Solid-liquid extraction of caffeine from tea waste using battery type extractor: Process optimization. *Journal of Food Engineering*, 75 (4), pp565 - 573, 2006.

➤ Singh B. P.N., Kulshretha S. P.; Kinetics of water sorption by soybean and pigeonpea grains; *Journal of Food Science*, 52 (6), pp 1538 – 1544, 1987.

➤ Smith, A. J.; Thomas, D. L.; The infusion of coffee solubles into water: effect of particle size and temperature. http://www.chemsoc.org/ExemplarChem/entries/2003/loughborough_coffee/images/TechnicalReport.pdf, 2003.

➤ So, G. C., MacDonald, D.G.; Kinetics of oil extraction from canola (rapeseed). *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 65, pp 80-86, 1986.

- Spiro, M.; Modeling the aqueous Extraction Substances from ground roasted coffee. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 61, pp 371– 373, 1993.
- Spiro, M.; Chen, S. S.; Rose hip tea: equilibrium and kinetic study of L ascorbic acid extraction. *Food Chemistry*, 48, pp 39 – 45, 1993
- Spiro, M.; Chong, Y. Y.; The kinetics and mechanism of caffeine infusion from coffee: the temperature variation of hindrance factor. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 74, pp 416 -420, 1997.
- Spiro, M.; Hunter, J. E, The kinetics and mechanism of caffeine infusion from coffee: the effect of roasting. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 36, pp 871 - 876, 1985.
- Spiro, M; Jaganyi, D.; Broom, M.C.; Kinetics and equilibria of tea infusion. Part 9. The rates and temperatures coefficients of caffeine extraction from Chun Mee and black Assam Bukial teas. *Food Chemistry*, 45, pp 333-335, 1992.
- Spiro, M.; Jago, D. S.; Kinetics and equilibria of tea infusion. Part 3. Rotating-disc experiments interpreted by a steady-state model. *Journal of Chemical Society, Faraday Transaction*, 1, pp 295-305, 1982.
- Spiro, M.; Lam, P. L. L.; Kinetics and equilibria of tea infusion – Part 12. Equilibrium and kinetic study of mineral ion extraction from black Assam Bukial and green Chun Mee teas. *Food Chemistry*, 54, pp 393 -396, 1995.
- Spiro, M.; Selwood, R.M.; The kinetics and mechanism of caffeine infusion from coffe: the effect of particle size. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 35, pp 915-924, 1984.
- Spiro, M.; Siddique S.; Kinetics and equilibria of tea infusions. Analysis and partition constants of theaflavins, thearrubigins, and caffeine in Koonsong Broken Pekoe. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 32, pp 1027 – 1032, 1981.
- Spiro, M.; Toumi, R. Kandiah, M.; The kinetics and mechanism of caffeine infusion from coffee: the hindrance factor in intra-bean diffusion. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 46, pp 349 – 356, 1989.

- Stapley, A. G. F.; Modelling the kinetics of tea and coffee infusion. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82, pp 1661 – 1671, 2002.
- Taketa, A. T. C.; Breitmaiera, E. y Schenkel, E. P.; Triterpenes and Triterpenoidal Glycosides from the Fruits of *Ilex paraguariensis* (Maté), *Journal of Brazilian Chemistry Society*, 15 (2), pp 205 - 211, 2004.
- Taketa, A. T. C.; Gnoatto, S. C. B; Gosmann, G.; Pires, V. S; Schenkel, E. P., Guillaume D.; Triterpenoids from Brazilian *Ilex* Species and Their in Vitro Antitrypanosomal. Activity, *Journal of Natural Products*, 67, pp 1697 -1700. 2004.
- Taketa, A. T. C.; Schmittmann-Schlagera, T.; Guillaume, D.; Gosmann, G.N; Schenkel, E. P.; Triterpenoid glycosides and a triterpene from *Ilex brevicuspis*, *Phytochemistry*, 53, pp 901 – 904, 2000.
- Tarabanoff, J.; Composición química de las cenizas de la Yerba (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) Informe de la Estación Experimental de Loreto- Ministerio de Agricultura. Loreto, 1935.
- Tarabanoff, J.; Composición química de las cenizas de la Yerba Mate argentina. *Revista Argentina de Agronomía*. Tomo 6 (3), pp 155 – 178. 8 1939.
- Tarabanoff, J.; Composición química de la yerba mate relacionada con el ciclo vegetativo de la planta. *Memoria de la Estación Experimental Loreto (Misiones)*, pp 121 - 146. 1940.
- Tarabanoff, J.; La extracción de la cafeína de la yerba mate. *Memoria de la Estación Experimental Loreto (Misiones)*, pp 121-146. 1942.
- Tenorio Sanz, M. D.; Torija Isasa, M. E.; Elementos minerales de la yerba mate (*Ilex paraguariensis*). *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*. Vol. XLI, (3), 1991.
- Treybal, R. E., *Operaciones de transferencia de masa*, 2ª edición. Mc Graw Hill, 1981.

- U.S. Department of Agriculture, USDA; Database for the Flavonoids Content of Selected Foods, Nutrient Data Laboratory, Food Composition Laboratory, Beltsville Human Nutrition Research Center. Agricultural Research Service, 2003.
- Wang, L.; Weller, C.L.; Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science & Technology*, 17 (6), pp 300-312, 2006.
- Wolski Borille, Â. M.; Relação entre compostos fitoquímicos e o nitrogênio em morfotipos de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.), Dissertação obtenção do grau de mestre em Agronomia-Área de Concentração “Ciência do Solo” do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, 2004.
- Wongkittipong, R.; Prat L.; Damronglerd, S.; Gourdon, C.; Solid-Liquid extraction of andrographolide from plants-experimental study, kinetics reaction model, *Separation and Purification Technology*, 40, pp 147-154, 2004.
- Wróbel, K.; Wróbel, K.; Colunga Urbina, E. M.; Determination of total aluminum, chromium, copper, iron, manganese, and nickel and their fractions leached to the infusions of black tea, green tea, *Hibiscus sabdariffa*, and *Ilex paraguariensis* (Mate) by ETA-AAS; *Biological Trace Element Research*, 78, 1-3, pp 271 – 280, 2000.
- Zaroni, B.; Pagliarini, E.; Peri, C.; Modelling the aqueous Extraction Substances from ground roasted coffee. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 58, pp 275 – 279, 1992.
- Zuloaga, F. O., Morrone, O.; Catálogo de las Plantas Vasculares de la República Argentina II. *Monogr. Syst. Bot. Missouri Bot. Gard.*, 74, pp 495-500,1999.