

Modelamiento matemático de la extracción asistida con ultrasonido de compuestos bioactivos presentes en la cebolla (*Allium cepa* L.): revisión y análisis teórico

Mathematical modeling of ultrasound-assisted extraction of bioactive compounds from onion (*Allium cepa* L.): review and theoretical analysis

Elizabeth Gómez Córdoba



Angie Lorena Jiménez Panchalo



Vladimir Ernesto Vallejo Castillo



Universidad Mariana, Colombia

OPEN ACCESS

Recibido: 27/04/2021

Aceptado: 23/07/2021

Publicado: 10/09/2021

Correspondencia de autores:

eligomez@umariana.edu.co



Copyright 2020
by Investigación e
Innovación en Ingenierías

Resumen

Objetivo: Establecer un modelamiento matemático de la extracción asistida con ultrasonido de compuestos bioactivos presentes en la cebolla de bulbo. De esta manera tener bases sólidas para aplicar el modelo obtenido en posteriores investigaciones y procesos de obtención de compuestos bioactivos en dicha materia prima. Con este modelo se podría predecir los resultados en cuanto al rendimiento de en un tiempo establecido, para así facilitar la toma de decisiones en el proceso de extracción. **Metodología:** Se realizó una revisión bibliográfica de modelos matemáticos de la cinética de extracción asistida por ultrasonido de cebolla. A continuación, se determinaron los parámetros de cinética de extracción teóricos a partir de una referencia bibliográfica con el fin de establecer el modelo matemático más adecuado para representar la cinética de extracción. **Resultados:** A partir del análisis estadístico para todos los modelos evaluados se obtuvo valores de coeficiente de determinación (R^2) superiores a 0,98, sin embargo el modelo que presento mayor ajuste y un menor valor para la raíz del error cuadrático medio (RMSE) fue aquel que se fundamenta en la segunda ley de Fick. **Conclusiones:** La alta precisión del modelo matemático seleccionado permitió predecir con un nivel de confianza del 95 % el rendimiento de la extracción asistida por ultrasonido de la cebolla de bulbo..

Palabras clave: Cebolla de bulbo, cinética, compuestos bioactivos, extracción, modelo matemático, ultrasonido.

Abstract

Objective: A mathematical model for ultrasonic-assisted extraction of bioactive compounds from onion bulbs was established. In this way, there will an application of the model obtained in subsequent research and in process of obtaining biologically active compounds from the raw material. With this model, performance results could be predicted in a set time, in order to facilitate decision-making in extraction processes. **Methodology:** A bibliographic review of the mathematical model of onion ultrasonic-assisted extraction kinetics was carried out. The theoretical extraction kinetics parameters were determined from a bibliographic reference in order to establish the most suitable mathematical model to represent the extraction kinetics. **Results:** From the statistical analysis for all the models, coefficient of determination values (R^2) higher than 0.98 were obtained. However, the model that presented the best fit and the lowest value for the root mean square error (RMSE) was the one that is based on Fick's second law. **Conclusions:** The high precision of the selected mathematical model predicts with a 95% confidence level the yield of the ultrasound-assisted extraction of bulb onion.

Keywords: Onion bulb, kinetics, bioactive compounds, mathematical models, extraction, ultrasound..

Introducción

Colombia posee una alta biodiversidad, por lo cual es considerado el segundo país mega diverso del mundo, el cual alberga cerca del 10% de biodiversidad en el planeta [1], así pues existe un gran potencial económico en cuanto a biodiversidad agrícola, tales como frutas, hortalizas y aromáticas, los cuales pueden ser utilizados como materias primas por diversas industrias como la maderera, textil, alimentaria y química [2,3], con el fin de obtener rentabilidad a través de la generación de productos y bienes de consumo [4].

Una de las hortalizas más representativas en Colombia es la cebolla [5,6], la cual contiene un gran potencial de polifenoles y flavonoides [7], los cuales pueden ser explotados con el fin de obtener una valorización al procesar y obtener diferentes productos tales como alcoholes, almidones, aceites, etc. [4].

Los flavonoides y polifenoles son metabolitos secundarios sintetizados por las plantas, los cuales cumplen funciones como la protección contra los rayos ultravioleta (UV) patógenos en los vegetales y protección animal, por otro lado los seres humanos han utilizado dichos compuestos para fines de efectuar tratamientos y prevenir ciertas enfermedades [8,9], ya que estos se encargan de brindar protección a las células y el cuerpo evitando la oxidación por radicales libres [10,11], siendo compuestos con propiedades antioxidantes, antimicrobianas y agentes anticancerígenos [12,13], dichos compuestos se encuentran en cantidades abundantes en la dieta de productos tales como frutas, vegetales, cereales, entre otros [14,15], por lo cual se busca recuperar dichos compuestos con diversas técnicas de extracción [16,17].

La extracción es una operación unitaria de separación sólido-líquido empleada con el fin de obtener analitos de una muestra a través de un solvente determinado [18,19], en la mayoría de casos se pretende realizar extracción de compuestos bioactivos tales como polifenoles y flavonoides a partir de diferentes tipos de material vegetal [20,21]. En la actualidad se busca obtener tales compuestos a partir de material vegetal y de los desechos de los mismos, tales como cáscaras de biomásas vegetales con el fin de generar una valorización, y nuevas alternativas de aplicación [22,23], teniendo en cuenta sus grandes propiedades antioxidantes, siendo capaces de retardar o prevenir la oxidación lipídica y brindar protección contra agentes patógenos, virus, insectos y bacterias [9,16,24].

Existen diferentes tipos de extracción, entre los más utilizados se encuentra la maceración, en donde los tiempos pueden variar entre 1 hasta 20 horas [25]. El método de extracción asistida por ultrasonido es uno de los métodos más usados incluso a nivel industrial, en donde se destacan tiempos mucho más cortos [26], e igualmente un menor consumo de solventes, alcanzando un mayor rendimiento y calidad del extracto obtenido [27,28], por ende esta es una de las técnicas mayormente utilizadas ya que infiere en menores costos de extracción [19,20,29]. Por último el método de extracción Soxhlet es muy utilizado a nivel experimental, emplea fundamentalmente la evaporación del solvente y su posterior condensación con el fin de realizar un lavado sucesivo del mismo sobre la muestra sólida vegetal, para así extraer los compuestos (analitos) presentes en dicho material empleado, concentrándolos en el balón del solvente [30,31,32].

Las técnicas de extracción mencionadas anteriormente son utilizadas con diferentes tipos de muestras vegetales con el fin de obtener los compuestos orgánicos presentes en ellas [33,34]. Uno de los compuestos orgánicos con gran contenido de compuestos bioactivos es la cebolla, en la cual se establece que son ricas tanto en flavonoides como en compuestos azufrados, teniendo en su estructura una cantidad superior de flavonoides en comparación a otros vegetales [7,22,35].

Para la presente revisión bibliográfica se estableció un modelamiento matemático que pueda describir el comportamiento cinético de la extracción asistida con ultrasonido de polifenoles presentes en la cebolla de bulbo [36], con el fin de proporcionar información más detallada acerca del rendimiento de extracción de dicho vegetal [8,37]. Lo que sin duda, servirá como base para posteriores estudios o procedimientos de extracción experimental de dicho material vegetal.

Metodología

Con el fin de efectuar el respectivo trabajo de revisión bibliográfica se abordó una investigación de tipo analítica documental [38], por lo tanto se realizó la búsqueda de información en diversas fuentes confiables del ámbito científico, cuyos datos reportados en dichos estudios referentes a la temática pasaron por un proceso de filtración y se contrastaron con la información dada por diferentes autores [39]. Todo lo anterior con el propósito de determinar una estructura pertinente para la selección de un modelo matemático de compuestos bioactivos a partir de la cebolla.

Para el desarrollo del presente estudio se llevó a cabo una serie de pasos, tales como la revisión de diferentes modelos matemáticos de cebolla en distintas especies vegetales mediante un ultrasonido, la obtención de datos teóricos de cinética de extracción asistida con ultrasonido de polifenoles de cebolla, posteriormente se realizó la modelación matemática con la respectiva estimación de parámetros cinéticos, y finalmente, el análisis estadístico para la selección del modelo matemático más adecuado para representar los datos de la cinética de extracción.

Para llevar a cabo la revisión bibliográfica se procedió a realizar un análisis detallado de los modelos matemáticos de extracción asistida por ultrasonido de compuestos bioactivos presentes en las materias primas vegetales. Para lo cual, se realizó la búsqueda detallada en las bases de datos de índole científica, las cuales proporcionaron la información requerida, tales como Redalyc, Scielo, Google académico, Dialnet, ScienceDirect, Springer link, Wiley Online Library, Francis & Taylor, ACS (American Chemical Society), etc, encontrando así artículos científicos gran prestigio. Para ello se utilizaron palabras clave alusivas al contexto tanto en español como en inglés, como el nombre científico del material vegetal (*Allium cepa L*) [40,41,42], también palabras como extracción, modelos matemáticos, cinética, difusión, entre otros. Todas las anteriores relacionados directamente con la presente investigación bibliográfica, cabe destacar que se filtró la información encontrada teniendo en cuenta en primera instancia el título y su respectivo resumen, a continuación se procedió a realizar un análisis más específico de cada documento, buscando palabras clave, como ultrasonido, extracción, compuestos bioactivos, polifenoles, flavonoides, etc., todo lo anterior haciendo referencia a la extracción asistida por ultrasonido en cualquier especie vegetal, que pueda brindar información acerca de modelos matemáticos de cinética de extracción asistida con ultrasonido.

A continuación, se efectuó la organización de la información recolectada, la cual fue clasificada con el fin de hacer más sencilla la búsqueda de parámetros específicos contenidos en cada documento, esta vez teniendo en cuenta semejanzas en cuanto al tipo de compuesto bioactivo extraído y materias primas utilizadas para cada estudio realizado.

De acuerdo a la revisión bibliográfica se determinó los modelos matemáticos más utilizados en la cinética de extracción asistida con ultrasonido de compuestos bioactivos de materiales vegetales. Los cuales se evaluaron estadísticamente, con el fin de obtener el modelo más adecuado para predecir el comportamiento cinético del proceso de extracción asistida con ultrasonido de compuestos bioactivos específicamente para la cebolla.

Para el análisis teórico de los datos de cinética de extracción se empleó diversas herramientas informáticas. En primer lugar, se utilizó el software GetData Graph Digitizer (Versión Trial) con el propósito de obtener los datos cinéticos de rendimiento de extracción expresado en concentración de polifenoles totales como miligramos de equivalente de ácido gálico por un gramo de muestra seca (mg GAE/g dw) versus tiempo (t). Estos datos se obtuvieron a partir de una gráfica de cinética de extracción asistida por ultrasonido de polifenoles de cebolla seleccionada mediante bibliografía. Esta gráfica debe tener una resolución mínima de 500 dpi (puntos por pulgada) con el fin de obtener los puntos respectivos de manera precisa [43,44]. Posteriormente, se utilizó el software MATLAB® R2014a (The MathWorks Inc., Natick, MA, USA) a través del Toolbox Curve Fitting para establecer el ajuste de cada modelo matemático a los datos obtenidos y así determinar los parámetros cinéticos asociados a cada modelo matemático (constante cinética, difusividad efectiva y el rendimiento de extracción en equilibrio). De esta forma fue posible comparar y determinar un modelamiento adecuado en cuanto a las características de la materia prima central de este estudio. Para seleccionar el modelo matemático que describe de manera más adecuada el comportamiento de la cinética de extracción, se realizó un análisis estadístico de los resultados del ajuste de cada modelo matemático. Por lo tanto, el mejor modelo matemático debería presentar el valor más alto para el coeficiente de determinación (R²) y el menor valor para raíz del error cuadrático medio (RMSE) entre todos los modelos. Adicionalmente, se determinó el porcentaje de error absoluto (% E) en la estimación de cada parámetro cinético de acuerdo a la ecuación [45,46].

$$\% E = \frac{\text{parámetro bibliografía} - \text{parámetro estimado}}{\text{parámetro bibliografía}} * 100 \quad (1)$$

Resultados y Discusión

De acuerdo a la revisión bibliográfica se encontró diversos modelos matemáticos de la cinética de extracción sólido-líquido asistida por ultrasonido en diversos materiales vegetales. A continuación, se presenta la descripción y suposiciones de cinco modelos matemáticos empleados en la cinética de extracción sólido-líquido asistida por ultrasonido.

En el estudio reportado por Katsampa, et al. [47] utilizan un modelo matemático de cinética de extracción de primer orden, para determinar el contenido de polifenoles y pigmentos de residuos de la cebolla roja como se indica en la ecuación 2.

$$Y_t = Y_s(1 - e^{-kt}) \quad (2)$$

Donde,

Y_t = rendimiento o concentración de compuestos bioactivos en cualquier tiempo (t) (*mg compuesto / g dw*).

Y_s = rendimiento o concentración de compuestos bioactivos en equilibrio (*mg compuesto / g dw*).

k = constante de extracción de primer orden (*min⁻¹*).

Las extracciones de compuestos bioactivos como polifenoles se pueden representar por modelos de difusión. Los procesos de difusión en estado transitorio son descritos empleando la segunda ley de Fick la cual se indica en la ecuación 3.

$$D_e \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial^2 x} \right) = \frac{\partial Y}{\partial t^2} \quad (3)$$

Donde,

D_e = Difusividad efectiva (m²/s)

Y = concentración del compuesto bioactivo extraído (*mg compuesto / g dw*).

x = Longitud característica de material a extraer (m)

Para llevar a cabo la aplicación de esta ley se asume principalmente que, con tamaños del material a extraer menores a 2 mm, las partículas sólidas se pueden considerar como placas planas. Con esta suposición se ha reportado un ajuste adecuado en la determinación de la difusividad efectiva en procesos difusionales de extracción sólido-líquido de diferentes compuestos bioactivos [17,48]. Adicionalmente, se asume que los compuestos solubles se difunden desde el interior de la partícula hacia el solvente, y que la D_e es constante durante la extracción [49,50,51]. La ecuación 4 muestra la solución analítica descrita por Crank para la segunda ley de Fick [52].

$$\frac{Y_t}{Y_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2}{4L^2} (t - t_0)\right) \quad (4)$$

Donde,

n = número de términos de la serie.

L = mitad de la longitud característica (0,0005 m) [47].

t_0 = tiempo inicial de extracción (min).

t = tiempo de extracción (min).

Teniendo en cuenta que cuando la extracción se lleva a cabo durante un corto periodo, sólo el primer término de la solución de la serie se considera significativo, lo cual se puede observar en la ecuación 5 [48,51].

$$\frac{Y_t}{Y_s} = 1 - \exp\left(-\frac{D_e \pi^2}{4L^2} (t - t_0)\right) \quad (5)$$

Por otra parte, en el estudio reportado por Khemakhem, et al. [26], en donde el modelo de cinética de extracción teniendo en cuenta la influencia de la temperatura se evaluó mediante el modelo de Naik (ecuación 6).

$$Y = \frac{Y_s * t}{B + t} \quad (6)$$

Donde,

B = tiempo de extracción necesario para alcanzar la mitad de Y_s

Adicionalmente, en el estudio realizado por Meullemiestre, et al. [53] se postula un modelo matemático con el fin de predecir la cinética de extracción de compuestos fenólicos asistida por ultrasonido del aserrín de pino marítimo, el cual se presenta en la ecuación 7.

$$\ln \frac{C_i}{C_i - C_t} = k_i * t + a \quad (7)$$

Donde,

C_t = concentración de polifenoles totales en un tiempo t (mg compuesto / g dw)

C_i = concentración final de polifenoles totales (mg compuesto / g dw)

k_i = Velocidad constante de extracción de primer orden (min^{-1})

a = Intercepto

Así mismo en el estudio hecho por Galván D'Alessandro, et al. [15] para la extracción de compuestos fenólicos y estimación de actividad antioxidante aplican la ecuación de Peleg modificada, la cual esta descrita en la ecuación 8, esta se aplica con el fin de predecir el contenido de compuestos bioactivos a partir de la Aronia melanocarpa.

$$C_t = \frac{t}{\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} t} \quad (8)$$

Donde,

k_1 = Constante de velocidad de Peleg ($min^{-1}g/mg$)

k_2 = Constante de capacidad de Peleg (g/mg)

En la Tabla 1 se puede observar los diferentes parámetros reportados por Katsampa, et al. [47], los cuales se obtuvieron a través de los modelos matemáticos de cinética de primer orden y segunda ley de Fick.

Tabla 1. Parámetros cinéticos bibliográficos para la extracción asistida con ultrasonido de polifenoles con respecto a la temperatura

Parámetros cinéticos	Temperatura °C		
	50	60	80
k (min-1)	0,021	0,0264	0,0549
De (m2/s)*10-11	3,49	4,47	9,28
Ys (mg GAE/g)	90,07	86,31	83,09

Fuente: Tomado de [47]

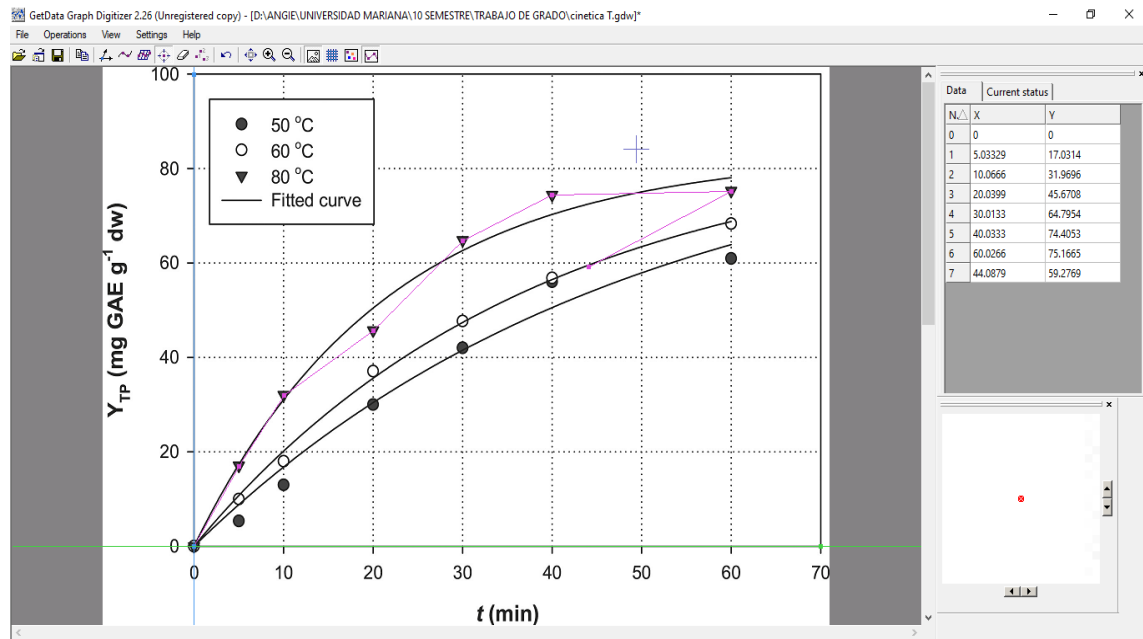
Cabe resaltar que el R^2 obtenido por Katsampa, et al. [47] con el modelamiento matemático fue de 0,97. Sin embargo, los parámetros cinéticos de la Tabla 1 fueron estimados por los autores a partir de datos experimentales empleando las ecuaciones 2 y 3.

A continuación se detallan los diferentes pasos para realizar la modelación matemática de la cinética de extracción asistida por ultrasonido de polifenoles presentes en la cebolla.

Inicialmente, se seleccionó la gráfica de cinética de extracción asistida de la cebolla a partir del artículo científico de Katsampa, et al. [47], en dicha investigación la cinética de extracción se desarrollo a tres temperaturas diferentes (Figura 1). Para obtener de forma adecuada los datos cinéticos se procedió a descargar la imagen de la cinética de extracción de la investigación mencionada directamente de la página web de la base de datos ScienceDirect, con el fin de obtener dicha imagen en alta calidad.

Posteriormente, se importó la imagen de la cinética de extracción al software GetData Graph Digitizer en el cual se digitalizó. En primer lugar se definió la escala de los ejes "X" y "Y" los cuales corresponden a las variables de tiempo (min) y rendimiento de polifenoles (mg GAE/g dw) respectivamente. A continuación, se seleccionó cuidadosamente cada punto experimental en la Figura con el fin de obtener sus coordenadas "X" y "Y", este procedimiento se realizó para la curva de cinética de extracción correspondiente a cada temperatura, tal como se muestra en la Figura 1.

Figura 1. Obtención de datos cinéticos mediante el software GetData Graph Digitizer



Fuente: Elaboración propia, adaptada de Katsampa, et al [47]

Los datos de las coordenadas "X", "Y" obtenidos mediante la digitalización de la Figura 1 se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Datos cinéticos bibliográficos de la extracción de polifenoles de la cebolla de bulbo a diferentes temperaturas

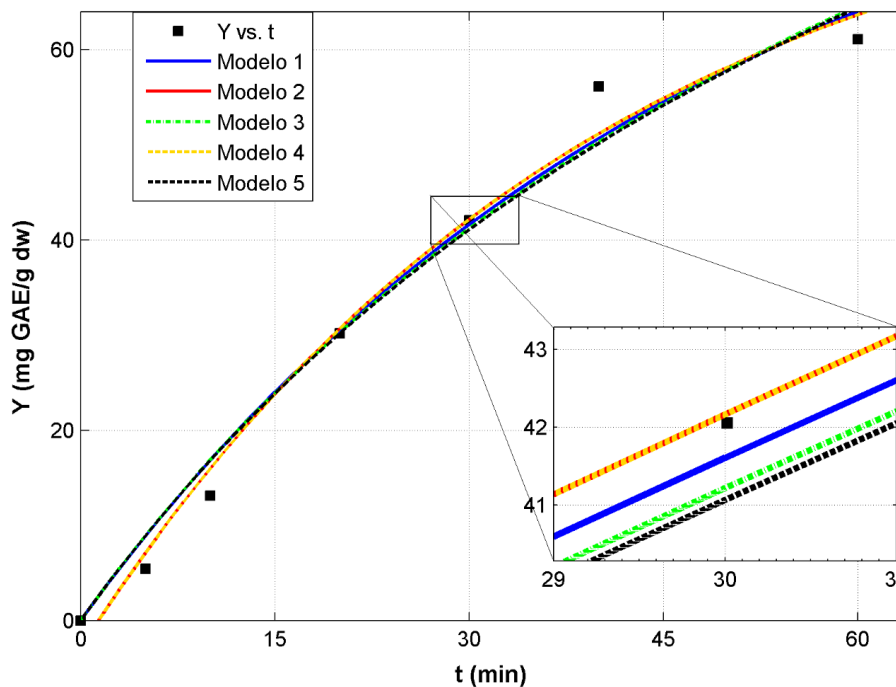
X (min)	Y (mg GAE/g dw)		
	50 °C	60 °C	80 °C
0	0	0	0
5,03329	5,42341	10,0856	17,0314
10,02	13,1304	18,078	31,9696
20,0399	30,1618	37,2027	45,6708
30,0133	42,0552	47,764	64,7954
40,0333	56,137	56,8982	74,4053
60,0266	61,0847	68,411	75,1665

Fuente: Elaboración propia, de acuerdo a la Figura 1.

Ajuste de la curva cinética con base en los modelos matemáticos seleccionados

En el Toolbox Curve Fitting del software MATLAB se ingresaron los datos de la cinética de extracción de polifenoles de cebolla obtenidos previamente con el fin de realizar el ajuste de cada modelo matemático empleando las ecuaciones 2, 3, 4, 5 y 6.

Figura 2. Modelamiento de la cinética de extracción con todos los modelos matemáticos a una temperatura de 50 °C



Fuente: Elaboración propia

El ajuste de la curva cinética de extracción de polifenoles para todos los modelos matemáticos a una temperatura de 50°C se indica en la Figura 2. En esta Figura se observa que todos los modelos matemáticos se ajustan de forma adecuada a los datos cinéticos, sin embargo los modelos 2 y 4 presentan un mejor ajuste, lo cual se confirma con los datos estadísticos que se muestran en la Tabla 3.

De la Tabla 3 se puede deducir que los modelos matemáticos que presentaron un mayor ajuste a los datos de la curva de cinética de extracción de polifenoles totales a partir de residuos de cebolla con una temperatura de 50 °C fueron los modelos 2 y 4, teniendo en cuenta que el R2 en dichos modelos fue el que más se acercó al valor de 1, asimismo el valor de RMSE fue el más bajo en ambos casos, por lo cual dichos modelos se podrían usar con un nivel de confianza superior al 95% para predecir nuevos valores de contenido de polifenoles, lo anterior se determinó ya que los valores de R2 son mayores a 0,98 en todos los casos.

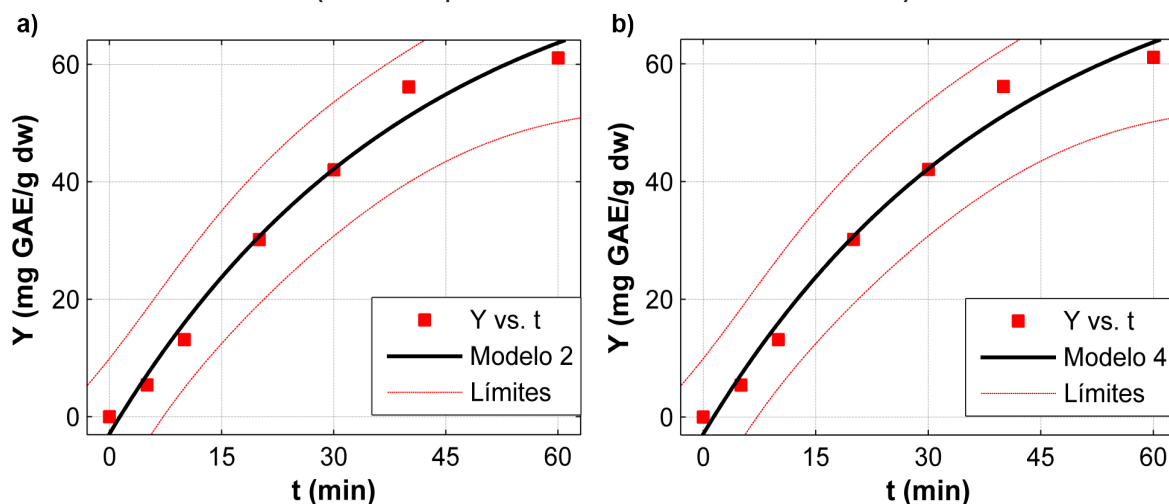
Tabla 3. Parámetros estimados para cada modelo matemático a una temperatura de extracción de 50 °C

Modelo	Parámetros estimados		R2	RMSE
1 (Ecuación 2)	Ys (mg GAE/g)	90,14	0,982	3,591
	k (min-1)	0,02064		
2 (Ecuación 3.2)	Ys (mg GAE/g)	90,14	0,982	3,590
	De (m2/s)*10-11	3,485		
3 (Ecuación 4)	Ys (mg GAE/g)	149	0,980	3,827
	B (min)	78,44		
4 (Ecuación 5)	Ci (mg GAE/g)	83,3	0,986	3,575
	ki (min-1)	0,02466		
	a (adimensional)	-0,03418		
5 (Ecuación 6)	k1 (min-1*mg/mg)	1,899	0,980	3,827
	k2 (g/mg)	149		

Fuente: Elaboración propia

Con la finalidad de especificar los límites de predicción del contenido de polifenoles para los modelos 2 y 4, se estableció de forma gráfica los límites de predicción superior e inferior a la curva de ajuste con un nivel de confianza del 95% (Figura 3). Lo cual indica que nuevos valores predichos para cada modelo se encontraran dentro de esos límites.

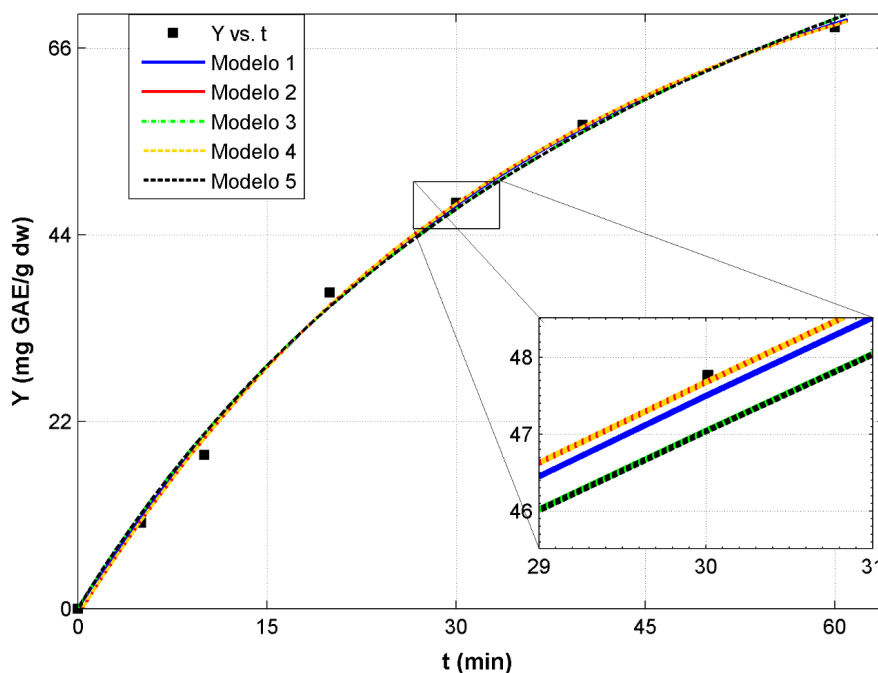
Figura 3. Curva de cinética de extracción a 50°C con límites de predicción: a) Modelo matemático por difusión segunda ley de Fick de acuerdo a la ecuación 3; b) Modelo matemático de pseudo-primer orden de acuerdo a la ecuación 5. (Límites de predicción con 95% de nivel de confianza).



Fuente: Elaboración propia

La Figura 4 muestra los diferentes ajustes de la curva cinética de extracción de polifenoles para todos los modelos matemáticos a una temperatura de 60°C. En esta Figura se aprecia que los modelos 2 y 4 presentan un mejor ajuste a los datos cinéticos, lo cual se confirma con el análisis estadístico presentado a continuación.

Figura 4. Modelamiento de la cinética de extracción con todos los modelos matemáticos a una temperatura de 60 °C.



Fuente: Elaboración propia

De la Tabla 4, se puede concluir que los modelos con mayor ajuste a los datos de la curva cinética para 60°C son los modelos 2 y 4, presentando ambos un R^2 mayor a 0,998 siendo este el valor el más alto de los cinco modelos evaluados, por lo cual para una temperatura de extracción de 60 °C se determinan como los modelos más adecuados, por otro lado se evidencia que el modelo 1 presenta el RMSE más bajo entre los cinco modelos, el cual también puede predecir con un valor bastante confiable dicha cinética de extracción.

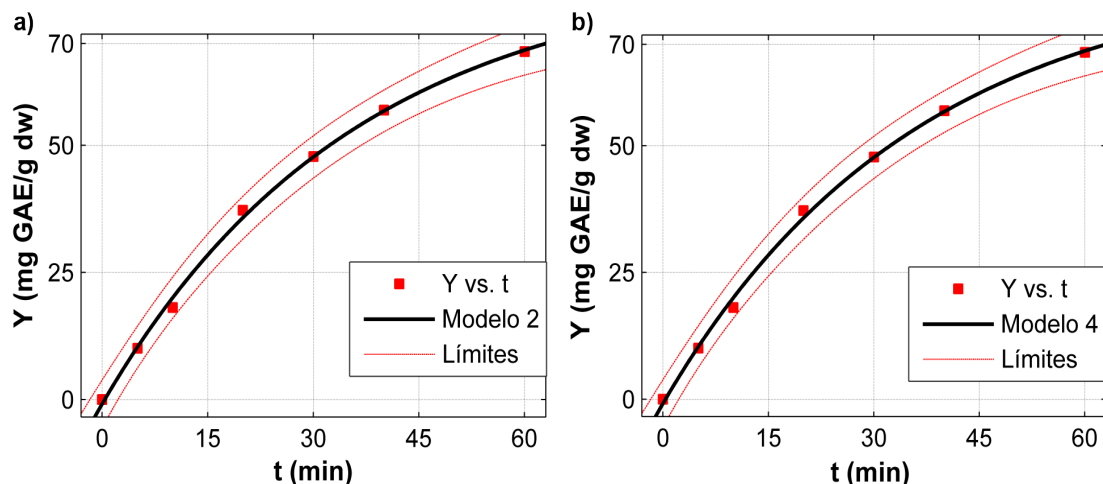
Tabla 4. Parámetros estimados para cada modelo matemático a una temperatura de extracción de 60 °C

Modelo	Parámetros estimados		R2	RMSE
1 (Ecuación 2)	Ys (mg GAE/g)	86,31	0,9980	1,25
	k (min-1)	0,02664		
2 (Ecuación 3)	Ys (mg GAE/g)	86,24	0,9982	1,261
	De (m ² /s)*10 ⁻¹¹	4,507		
3 (Ecuación 4)	Ys (mg GAE/g)	132,40	0,9969	1,56
	B (min)	54,43		
4 (Ecuación 5)	Ci (mg GAE/g)	84,80	0,9983	1,29
	k (min-1)	0,02787		
	a (adimensional)	-0,01009		
5 (Ecuación 6)	k1 (min ⁻¹ *g/mg)	2,432	0,9969	1,56
	k2 (g/mg)	132,40		

Fuente: Elaboración propia

La Figura 5 indica que los límites de predicción con un porcentaje de error del 5% para los modelos cinéticos 2 y 4 se ajustan con mayor precisión a los datos cinéticos en comparación con los límites de predicción de estos modelos a una temperatura de extracción de 50°C.

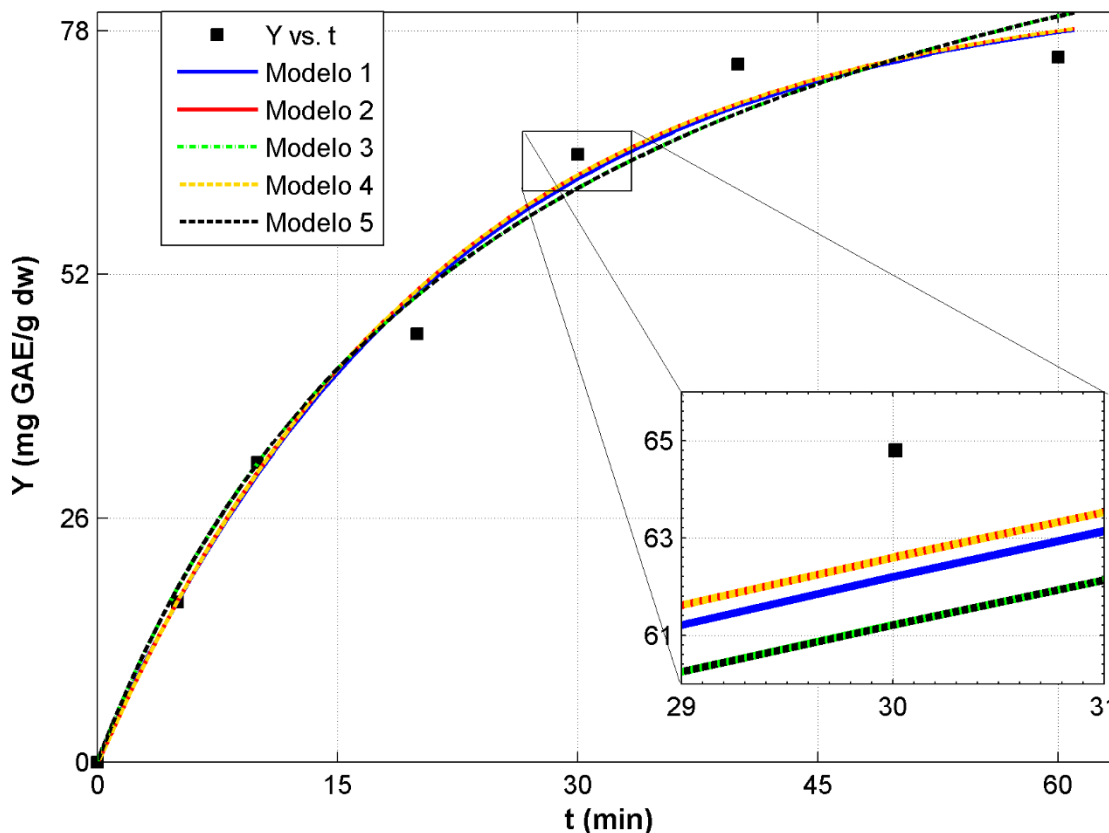
Figura 5. Curva de cinética de extracción a 60°C con límites de predicción: a) Modelo matemático por difusión segunda ley de Fick de acuerdo a la ecuación 3; b) Modelo matemático de pseudo-primero orden de acuerdo a la ecuación 5. (Límites de predicción con 95% de nivel de confianza).



Fuente: Elaboración propia

La Figura 6 indica los diferentes ajustes de la curva cinética de extracción de polifenoles para todos los modelos matemáticos a una temperatura de 80°C. En esta Figura se observa que todos los modelos presentan un ajuste adecuado a los datos cinéticos, sin embargo los modelos 2 y 4 presentan una mayor precisión en el ajuste de cada dato cinético.

Figura 6. Modelamiento de la cinética de extracción con todos los modelos matemáticos a una temperatura de 80 °C.



Fuente: Elaboración propia

De acuerdo a la Tabla 5 se puede afirmar que los modelos que presentan un menor ajuste en cuanto a los datos cinéticos para una temperatura de 80 °C, son los modelos 3 y 5, ambos con un valor del R2 de 0,9847 y un RMSE de 3,9662, por tal razón se procede a aceptar los modelos 2 y 4, los cuales presentan valores menores para RMSE y un coeficiente R2 mas alto.

La Figura 7 indica que los límites de predicción con un nivel de confianza del 95% para los modelos cinéticos 2 y 4 se ajustan de forma similar a los límites de predicción de estos modelos a una temperatura de extracción de 50°C.

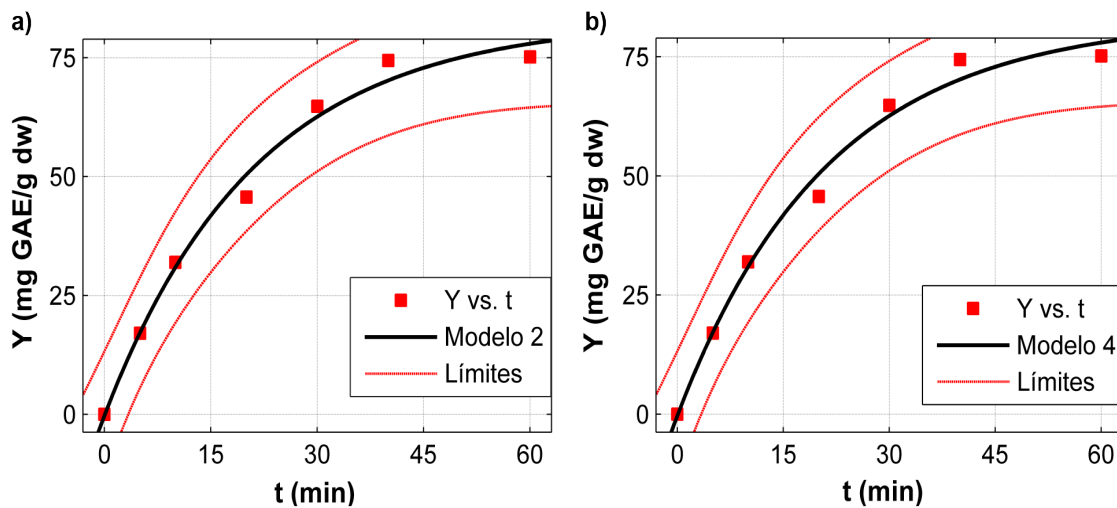
Tabla 5. Parámetros estimados para cada modelo matemático a una temperatura de extracción de 80 °C

Modelo	Parámetros estimados		R2	RMSE
1 (Ecuación 2)	Ys (mg GAE/g)	83,100	0,9894	3,2950
	k (min-1)	0,046		
2 (Ecuación 3)	Ys (mg GAE/g)	83,100	0,9895	3,679
	De (m ² /s)*10 ⁻¹¹	7,859		
3 (Ecuación 4)	Ys (mg GAE/g)	113,600	0,9847	3,9662
	B (min)	25,680		
4 (Ecuación 5)	Ci (mg GAE/g)	82,930	0,9895	3,6790
	k (min-1)	0,04699		
	a (adimensional)	-0,004092		
5 (Ecuación 6)	k1 (min ⁻¹ *g/mg)	4,423	0,9847	3,9662
	k2 (g/mg)	113,60		

Fuente: Elaboración propia

En las Tablas 3, 4 y 5 se pueden observar los parámetros para los modelos matemáticos ajustados, a partir de los cuales se puede estimar el rendimiento de la extracción en un tiempo determinado. Cada uno de ellos depende del material vegetal de estudio, de la temperatura, relación muestra-solvente y para el caso de la extracción asistida por ultrasonido de los factores como frecuencia y potencia de las ondas de ultrasonido [15,54].

Figura 7. Curva de cinética de extracción a 80°C con límites de predicción: a) Modelo matemático por difusión segunda ley de Fick de acuerdo a la ecuación 3; b) Modelo matemático de pseudo-primero orden de acuerdo a la ecuación 5. (Límites de predicción con 95% de nivel de confianza).



Fuente: Elaboración propia

De acuerdo los análisis estadísticos, los modelos matemáticos más adecuados para describir la cinética de extracción a diferentes temperaturas fueron los modelos 2 y 4, dichos modelos se basan en el proceso físico de la difusión. El segundo modelo específicamente se deriva de la segunda ley de Fick, y el cuarto modelo de la primera ley de Fick [55,56], por lo cual se puede deducir que la difusión es el principal mecanismo de transferencia de masa en las extracciones sólido-líquido y está a la vez es determinante en la curva de cinética de extracción [55].

Sin embargo, el modelo 2 fue considerado como el más adecuado para predecir los datos de cinética de extracción, teniendo en cuenta que este es el único modelo que permite estimar el valor de la difusividad efectiva (D_e), el cual es un parámetro que define la velocidad de la extracción.

Finalmente, se estimó el error porcentual de acuerdo a la ecuación 1, con respecto a los parámetros obtenidos a través del segundo modelo (ecuación 3.2) tales como Y_s y D_e , lo cual se presenta en la Tabla 6.

Tabla 6. Porcentaje de error en los parámetros estimados

Modelo matemático empleado	Parámetros					
	Y_s (mg GAE/g)			D_e (m ² /s)*10 ⁻¹¹		
	50°C	60°C	80°C	50°C	60°C	80°C
Base bibliográfica [47]	90,07	86,31	83,09	3,49	4,47	9,28
Modelo 2	90,14	86,24	83,10	3,485	4,507	7,859
Porcentaje de error (%)	0,078	0,081	0,012	0,130	0,830	15,311

Fuente: Elaboración propia

Tal como se puede observar en la Tabla 6, existen diferencias en cuanto a los datos reportados por Katsampa, et al. [47] y los datos obtenidos con el modelo matemático de la ecuación 3.2. Es importante señalar que los valores de porcentaje de error calculados para la concentración de polifenoles totales en el equilibrio (Y_s) no superan el 1 %, lo cual representa una alta correlación de este modelo con respecto a los datos bibliográficos.

En el caso del coeficiente de difusividad efectiva (D_e), se encuentran valores hasta del nivel del 15 %, de lo cual es preciso destacar que dichos valores se encuentran en el orden de $1 \cdot 10^{-11}$, al igual que los datos bibliográficos analizados, e igualmente algunos autores reportan que el coeficiente de difusión efectiva se debe encontrar en dicho orden decimal [29,36,57, 58]. Por lo tanto el modelo de la segunda ley de Fick predice de forma adecuada el contenido de polifenoles durante la cinética de extracción asistida con ultrasonido.

Es necesario aclarar que Katsampa, et al. [47] calcularon el parámetro de Y_s con base en la ecuación 2, los cuales fueron sustituidos en la ecuación 3 para estimar D_e , por el contrario en el presente estudio se estimaron dichos parámetros de forma directa.

Conclusiones

Los modelos matemáticos representan una gran herramienta en cuanto a la determinación del rendimiento teórico y para la comprensión de los mecanismos de transferencia de masa que ocurren en los procesos de extracción de compuestos bioactivos, por lo cual es de suma importancia realizar modelamientos de extracción para distintas especies vegetales con propiedades benéficas que no han sido estudiadas hasta el momento.

El modelo matemático que presento un mayor ajuste a la curva de cinética de extracción fue el que se rige por la segunda ley de Fick, por lo tanto el rendimiento de la extracción asistida por ultrasonido de cebolla de bulbo se puede predecir de forma adecuada mediante este modelo.

Con el modelamiento matemático obtenido se puede predecir con un 95 % de exactitud el comportamiento cinético de la cebolla de bulbo, no obstante, puede ser tomado como referencia para el comportamiento cinético de la cebolla de rama, ya que ambas especies presentan características similares en cuanto a su composición.

Referencias bibliográficas

1. P. Quimbayo, "La biodiversidad agrícola como estrategia y crecimiento en Colombia, tres casos de estudio: la gulupa, artesanías y arazá," *Univ. Mil. Nueva Granada*, pp. 50–51, 2015.
2. K. Dimitrov, D. Pradal, P. Vauchel, B. Baouche, I. Nikov, and P. Dhulster, "Modeling and optimization of extraction and energy consumption during ultrasound-assisted Extraction of Antioxidant polyphenols from pomegranate peels," *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 38, no. 5, pp. 1–7, 2019.
3. Y. Zhou, S. Kajiyama, H. Masuhara, Y. Hosokawa, T. Kaji, and K. Fukui, "A new size and shape controlling method for producing calcium alginate beads with immobilized proteins," *J. Biomed. Sci. Eng.*, vol. 02, no. 04, pp. 287–293, 2009.
4. Gómez, "Caracterización y análisis de competitividad de la cadena de ingredientes naturales para el sector cosmético y cosméticos naturales," *SwissContact*, vol. 51, no. 1, p. 51, 2017.
5. DANE, "El cultivo de la cebolla cabezona (*Allium cepa* L.) frente a condiciones de alta humedad," *Insumos y factores Asoc. a la Prod. Agropecu.*, vol. 49, pp. 1–9, 2016.
6. J. Ovalle, "Evaluación de dos clones de cebolla de rama en la fabricación de pasta de cebolla y su comportamiento fisicoquímico en dos envases diferentes," *Univ. la Salle*, 2016.
7. A. Moreno, "Análisis del perfil de metabolitos primarios y secundarios mediante UHPLC-HRMS de la cebolla negra," *Nutr. Calid. y Segur. Aliment.*, 2017.
8. F. Gómez, J. Corral, and M. Almajano, "Estudio cinético de la extracción Sólido-Líquido de los compuestos polifenólicos del residuo del aguacate," *Univ. Politec. Cataluña*, pp. 131–138, 2013.
9. F. Herrera, D. Betancur, and M. Segura, "Compuestos bioactivos de la dieta con potencial en la prevención de patologías relacionadas con sobrepeso y obesidad; péptidos biológicamente activos," *Nutr. Hosp.*, vol. 29, no. 1, pp. 10–20, 2014.
10. D. Gupta, "Methods for determination of antioxidant capacity: A review," *Int. J. Pharm. Sci. Res.*, vol. 6, no. 2, pp. 546–566, 2015.

11. P. Kavalcová, J. Bystrická, T. Tóth, P. Trebichalský, M. Hrstková, M. Lenková, and O. Šiatkovský, "Content of total polyphenols and antioxidant activity in selected varieties of onion (*Allium cepa* L.)," *Potravinárstvo*, vol. 9, no. 1, pp. 494–500, 2015.
12. H. Ouyang, K. Hou, W. Peng, Z. Liu, and H. Deng, "Antioxidant and xanthine oxidase inhibitory activities of total polyphenols from onion," *Saudi J. Biol. Sci.*, vol. 25, no. 7, pp. 1509–1513, 2017.
13. R. R. Watson, *Polyphenols in Plants : Isolation , Purification and Extract Preparation*. London, 2014.
14. A. Mustapa, A. Martin, J. Gallego, R. Mato, and M. Cocero, "Microwave-assisted extraction of polyphenols from *Clinacanthus nutans* Lindau medicinal plant : Energy perspective and kinetics modeling," *Chem. Eng. Process.*, vol. 97, pp. 66–74, 2015.
15. L. Galván D'Alessandro, K. Dimitrov, P. Vauchel, and I. Nikov, "Kinetics of ultrasound assisted extraction of anthocyanins from *Aronia melanocarpa* (black chokeberry) wastes," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 92, no. 10, pp. 1818–1826, 2014.
16. J. Naranjo, "Evaluación de dos métodos para la obtención de extractos con actividad antioxidante a partir de gulupa (*Passiflora edulis* Sims.) con aplicación en productos mínimamente procesados," *Univ. la Salle*, 2016.
17. S. Chemat, A. Aissa, A. Boumechhour, O. Arous, and H. Ait-Amar, "Extraction mechanism of ultrasound assisted extraction and its effect on higher yielding and purity of artemisinin crystals from *Artemisia annua* L. leaves," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 34, pp. 310–316, 2017.
18. M. Bonfigli, F. Chiandoni, R. Kraft, and M. Reinheimer, "Modelado matemático, validación y análisis del proceso de extracción de antocianinas en harinas de orujos tintos a diferentes temperaturas," *Univ. Tecnológica Nac.*, no. 1, pp. 72–80, 2017.
19. C. Carrera, A. Ruiz, M. Palma, and C. Barroso, "Ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from grapes," *Anal. Chim. Acta*, vol. 732, pp. 100–104, 2012.
20. Z. Rodríguez, M. Robaina, U. Jáuregui, A. Blanco, and J. Rodríguez, "Empleo de la radiación ultrasónica para la extracción de compuestos bioactivos provenientes de fuentes naturales.," *Cenic*, vol. 45, no. January 2015, pp. 139–147, 2014.
21. V. Vallejo-Castillo, J. Muñoz-Mera, M. F. Pérez-Bustos, and A. Rodríguez-Stouvenel, "Recovery of antioxidants from papaya (*Carica papaya* L.) peel and pulp by microwave-assisted extraction," *Rev. Mex. Ing. Química*, vol. 19, no. 1, pp. 85–98, 2020.
22. A. Fajardo, Á. Arroyo, and J. Ramírez, "Extracción de flavonoides totales de la envoltura externa de cebolla roja (*Allium cepa*) Extraction of total flavonoids from the outer covering of red onion (*Allium cepa*)," 2016.
23. J. Córdoba and P. Chalapud, "Plan de negocio para el montaje de un centro de acopio para el manejo postcosecha y comercialización de cebolla junca (*Allium fistulosum* L.) en el corregimiento de Buesaquillo municipio de Pasto," *Univ. Nariño*, 2012.
24. M. Pazos, "Inhibición de la oxidación lipídica en el músculo de pescado mediante la utilización de polifenoles obtenidos a partir del bagazo de uva," *Univ. Santiago Compost.*, 2005.
25. [A. Duarte, J. Jiménez, J. Pineda, C. González, and M. García, "Extracción de sustancias bioactivas de *Pleurotus ostreatus* (Pleurotaceae) por maceración dinámica," *Acta Biológica Colomb.*, vol. 25, no. 1, pp. 61–74, 2020.
26. I. Khemakhem, M. Ahmad, E. Barraón, V. Micol, J. García, M. Ali, and M. Bouaziz, "Kinetic improvement of olive leaves ' bioactive compounds extraction by using power ultrasound in a wide temperature range," *El Selvier*, vol. 34, pp. 466–473, 2017.

27. A. Jovanović, V. Đorđević, G. Zdunić, D. Pljevljakušić, K. Šavikin, D. Gođevac, and B. Bugarski, "Optimization of the extraction process of polyphenols from *Thymus serpyllum* L. herb using maceration, heat- and ultrasound-assisted techniques," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 179, pp. 369–380, 2017.
28. V. Vallejo-Castillo, A. Rodríguez-Stouvenel, R. Martínez, and C. Bernal, "Development of alginate-pectin microcapsules by the extrusion for encapsulation and controlled release of polyphenols from papaya (*Carica papaya* L.)," *J. Food Biochem.*, vol. 44, no. 9, pp. 1–17, 2020.
29. S. S. Petrović, J. Ivanović, S. Milovanović, and I. Žižović, "Comparative analyses of the diffusion coefficients from thyme for different extraction processes," *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 77, no. 6, pp. 799–813, 2012.
30. C. Martínez and V. Rey, "Optimización de la extracción sólido-líquido asistida por ultrasonidos para la descontaminación de suelos," *Univ. Vigo*, 2015.
31. M. Luque and F. Priego, "Soxhlet extraction: Past and present panacea," *J. Chromatogr. A*, vol. 1217, no. 16, pp. 2383–2389, 2010.
32. A. Andrade and P. Giraldo, "Determinación de actividad antioxidante y antimicrobiana de hojas y flores de la especie vegetal *Chromolaena scabra*," *Univ. Ciencias Apl. y Ambient.*, pp. 1–98, 2018.
33. N. Rahmana, A. Gigih, S. Machmudah, and S. Winardi, "Recovery of valuable compounds from palm-pressed fiber by using supercritical CO₂ assisted by ethanol: modeling and optimization," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 55, no. 17, pp. 3126–3139, 2020.
34. H. Flores, C. León, M. Estarrón, and I. Orozco, "Optimización del proceso de extracción de sustancias antioxidantes a partir del orégano Mexicano (*Lippia graveolens* HBK) utilizando la metodología de superficie de respuesta (MSR)," *Rev. Mex. Ing. Quim.*, vol. 15, no. 3, pp. 773–785, 2016.
35. M. Collado and M. López, "Determination of bioactive compounds in ten cultivars of onions from Aragón and Castilla y León" *Dep. Biotechnol. Food Sci.*, vol. 1194, pp. 1019–1024, 2018.
36. E. Karacabey, G. Mazza, L. Bayındırlı, and N. Artık, "Extraction of bioactive compounds from milled grape canes (*Vitis vinifera*) using a pressurized low-polarity water extractor," *Food Bioprocess Technol.*, vol. 5, no. 1, pp. 359–371, 2012.
37. C. Ochoa and A. Ayala, "Modelos Matemáticos De Transferencia De Masa En Deshidratación Osmótica Mathematical Models of Mass Transfer in Osmotic Dehydration Modelos Matemáticos De Transferencia De Masa En Deshidratación Osmótica," *Cienc. y Tecnol. Aliment.*, vol. 4, no. 5, pp. 330–342, 2005.
38. M. Rojas, "Tipos de investigación científica: Una simplificación de la complicada incoherente nomenclatura y clasificación," *Rev. Electron. Vet.*, vol. 16, no. 1, pp. 1–14, 2015.
39. R. Morales, R. Rivera, R. Chee, J. Rodríguez, E. Ramos, J. Guevara, and C. Cava, "Manual de Monografías," *Univ. San Martín Porres*, p. 16, 2016.
40. H. Zarza, C. Enciso, and F. González, "Características morfológicas y cualitativas de variedades de cebolla en tres épocas de trasplante," vol. 17, no. 1, pp. 36–45, 2015.
41. L. Batista, C. Moretti, L. Mansur, P. Gonçalves, and C. Oliveira, "Caracterizacão física e química de duas cultivares de cebola sob refrigeração," vol. 35, pp. 261–273, 2012.
42. V. Viera, N. Piovesan, J. Rodrigues, R. Mello, R. Prestes, R. Santos, R. Vaucher, T. Hautrive, and E. Kubota, "Extraction of phenolic compounds and evaluation of the antioxidant and antimicrobial capacity of red onion skin (*Allium cepa* L.)," *Int. Food Res. J.*, vol. 24, no. 3, pp. 990–999, 2017.

43. B. Jurado, I. Aparcana, L. Villarreal, E. Ramos, M. Calixto, P. Hurtado, and K. Acosta, "Evaluación del contenido de polifenoles totales y la capacidad antioxidante de los extractos etanólicos de los frutos de aguaymanto (*Physalis peruviana* L.) de diferentes lugares del Perú", *Rev. la Soc. Química del Perú*, vol. 82, no. 3, pp. 272–279, 2016.
44. Editorial Universidad del Norte, "Manual de normas y estilo," *Universidad del Norte*. 2017.
45. Z. Chen, R. Bertin, and G. Frolidi, "EC50 estimation of antioxidant activity in DPPH* assay using several statistical programs", *Food Chem.*, vol. 138, no. 1, pp. 414–420, 2013.
46. D. Naviglio, A. Formato, and M. Gallo, "Comparison Between 2 Methods of Solid-Liquid Extraction for the Production of Cinchona calisaya Elixir: An Experimental Kinetics and Numerical Modeling Approach", *J. Food Sci.*, vol. 79, no. 9, pp. E1704–E1712, 2014.
47. P. Katsampa, E. Valsamedou, S. Grigorakis, and D. P. Makris, "A green ultrasound-assisted extraction process for the recovery of antioxidant polyphenols and pigments from onion solid wastes using Box-Behnken experimental design and kinetics", *Ind. Crops Prod.*, vol. 77, pp. 535–543, 2015.
48. A. R. Linares, S. L. Hase, M. L. Vergara, and S. L. Resnik, "Modeling yerba mate aqueous extraction kinetics: Influence of temperature," *J. Food Eng.*, vol. 97, no. 4, pp. 471–477, 2010.
49. W. P. da Silva, J. S. Nunes, J. P. Gomes, A. C. de Araújo, and C. M. D. P. S. e Silva, "Description of jambolan (*Syzygium cumini* (L.)) anthocyanin extraction kinetics at different stirring frequencies of the medium using diffusion models," *Heat Mass Transf. und Stoffuebertragung*, vol. 54, no. 11, pp. 3275–3285, 2018.
50. C. E. Ochoa-Velasco, H. Ruíz-Espinosa, K. Estévez-Sánchez, and I. I. Ruiz-López, "A sequential method to estimate equilibrium Point and diffusion coefficients of bioactive compounds during solid-liquid extraction", *Food Bioprod. Process.*, vol. 116, pp. 219–226, 2019.
51. H. Asl and M. Khajenoori, "Subcritical Water Extraction," in *Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling*, H. Nakajima, Ed. InTech, 2013, p. 556.
52. J. Crank, *The mathematics of diffusion*. New York: Oxford Univ. Press., 1975.
53. A. Meullemiestre, E. Petitcolas, Z. Maache-Rezzoug, F. Chemat, and S. A. Rezzoug, "Impact of ultrasound on solid-liquid extraction of phenolic compounds from maritime pine sawdust waste. Kinetics, optimization and large scale experiments," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 28, pp. 230–239, 2016.
54. A. Baião, C. Arroio, P. Santos, G. Barbero, C. Rezende, and J. Martínez, "Ultrasound-assisted extraction of bioactive compounds from dedo de moça pepper (*Capsicum baccatum* L.): effects on the vegetable matrix and mathematical modeling," *J. Food Eng.*, 2016.
55. V. Sant'Anna, A. Brandelli, L. D. F. Marczak, and I. C. Tessaro, "Kinetic modeling of total polyphenol extraction from grape marc and characterization of the extracts," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 100, pp. 82–87, 2012.
56. M. Spiro and J. E. Hunter, "The kinetics and mechanism of caffeine infusion from coffee: The effect of roasting", *J. Sci. Food Agric.*, vol. 36, no. 9, pp. 871–876, 1984.
57. D. D. López Juvinao y M. M. Salazar Morrón, "Evaluación de impacto ambiental en la mina artesanal de arcilla, Santa Cruz en el municipio de Manaure, la Guajira", *Investigación e Innovación en Ingenierías*, vol. 4, n.º 2, pp. 8-23, 2016. DOI: <https://doi.org/10.17081/invinno.4.2.2486>
58. D. Amendola, D. M. De Faveri, and G. Spigno, "Grape marc phenolics: Extraction kinetics, quality and stability of extracts", *J. Food Eng.*, vol. 97, no. 3, pp. 384–392, 2010.