



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

**ESTUDIO DE LA SOLUBILIDAD DE LA
QUERCETINA EN AGUA BAJO RADIACIÓN POR
MICROONDAS**

Autor:

Héctor Trigueros Fernández

Tutor:

**Mato Chaín, Rafael Bartolomé
Álvarez Martín, Ana**

**Departamento de Ingeniería
Química y Tecnología del Medio
Ambiente**

Valladolid, Octubre 2016.

INDICE

RESUMEN	5
ABSTRACT	5
LISTA DE ILUSTRACIONES	7
LISTA DE TABLAS.....	9
GLOSARIO DE TÉRMINOS Y ABREVIATURAS.....	11
1. INTRODUCCIÓN	13
2. OBJETIVOS	17
3. MATERIALES Y METODOS.....	19
3.1. Materiales	19
3.2. Procedimiento experimental	19
3.2.1. Solubilidad bajo radiación por microondas.....	19
3.2.2. Solubilidad por calentamiento convencional.....	21
3.2.3. Análisis.....	22
4. RESULTADOS	25
4.1. Solubilidad de la quercetina en agua en ausencia de radiación por microondas.....	25
4.2. Solubilidad de la quercetina en agua bajo radiación por microondas.....	26
4.3. Cálculo del error asociado a la fluctuación de temperatura.....	27
4.4. Estabilidad de la quercetina	29
5. CONCLUSIONES	33
6. TRABAJOS FUTUROS.....	35
BIBLIOGRAFIA.....	37
ANEXOS	39

RESUMEN

La principal finalidad del estudio es revelar si las alteraciones sufridas por una mezcla sólido-líquido bajo radiación por microondas son debidas a variaciones en su solubilidad. Para ello se realizaron varios experimentos, a 75°C, con radiación y sin ella.

En el primer caso, la mezcla fue expuesta a radiación. Para mantener la citada temperatura, se utilizó refrigeración por aire, estableciéndose el flujo dependiendo de la potencia de trabajo (30W, 50W y 70W).

En el otro caso, sin radiación, los temperatura se alcanzó por medio de un baño termostatado.

La solubilidad fue medida por espectrofotometría. También se usó la cromatografía de líquidos (HPLC) para comprobar que no existiese degradación a esas temperaturas.

Los resultados obtenidos no permiten afirmar con seguridad que las microondas afectan a la solubilidad de la quercetina en agua. Pero si puede afirmarse, que si la radiación afecte al equilibrio sólido-líquido, la solubilidad mejoraría en un 17%.

Palabras clave: quercetina, solubilidad, espectrofotometría, microondas, temperatura.

ABSTRACT

The main purpose of the study was to reveal if there is an alteration in the solid-liquid equilibrium under microwave. To this end, experiments at 75°C, with radiation and with convective heating, have been made.

On one hand, the mixture was exposed to a continuous radiation at a temperature of 75°C. To keep that temperature, cooling air is used as refrigerant. The flow rate is set depending on the working power (30W, 50W and 70W).

On the other hand, without radiation, 75°C is reached with the help of a thermostatic bath.

The solubility is measured by spectrophotometry. Liquid chromatography (HPLC) was also used to check that there is no degradation at that temperatures.

The results do not allow to say with certainty that microwaves affects the solubility of quercetin in water. But, it is possible to affirm that if radiation affects solid-liquid radiation, solubility will be improved in a 17%.

Key words: quercetin, solubility, microwave, spectrophotometry, temperature.

LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Comparación de las cinéticas de extracción de un proceso de extracción convencional y con la adición de un pretratamiento con microondas....	13
Ilustración 2. Estructura química de la quercetina.....	14
Ilustración 3. Comparación de datos bibliográficos acerca de la solubilidad de quercetina en agua a distintas temperaturas.....	15
Ilustración 4. Matraz de fondo redondo con agitador, jeringuilla y sonda.....	20
Ilustración 5. Recta de calibrado de la quercetina.....	23
Ilustración 6. Gráfico de la concentración de quercetina disuelta frente al tiempo.....	25
Ilustración 7. Gráfica de la solubilidad de la quercetina en agua bajo radiación por microondas, en función de la energía absorbida en cada ensayo.....	27
Ilustración 8. Gráfico de los valores experimentales obtenidos de solubilidad de quercetina en agua en función de la temperatura, comparados con valores bibliográficos.....	28
Ilustración 9. Valores de concentración experimental y concentración teórica para T_{min} y T_{max} en cada experimento.....	29
Ilustración 10. Cromatograma patrón de quercetina.....	29
Ilustración 11. Cromatograma de quercetina después de un experimento con microondas a 70W.....	30
Ilustración 12. Espectro patrón de quercetina.....	30
Ilustración 13. Espectro de quercetina después de un experimento bajo radiación a 70W.....	30

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Distintos puntos de la recta de calibrado.	22
Tabla 2. Valores de solubilidad de quercetina en agua en función del tiempo.....	25
Tabla 3. Valores de la temperatura media de realización de cada experimento y concentración media obtenida de quercetina disuelta en agua.	26
Tabla 4. Valores de concentración de quercetina disuelta en agua a 60°C, 70°C y 80°C.....	28

GLOSARIO DE TÉRMINOS Y ABREVIATURAS

Abs	→	Absorbancia
C	→	Concentración
C _{disolución}	→	Concentración de la disolución
C _{eq}	→	Concentración de equilibrio
C _{espectrofotómetro}	→	Concentración medida por el espectrofotómetro
C _p _{agua}	→	Calor específico del agua
FD	→	Factor de dilución
m _{jeringuilla}	→	Masa de la jeringuilla vacía
m _{jeringuilla + QE + agua}	→	Masa de la jeringuilla llena de quercetina y agua
m _{matraz}	→	Masa del matraz vacío
m _{matraz + QE + agua + EtOH}	→	Masa del matraz lleno con la disolución y etanol
m _{QE + agua}	→	Masa de quercetina y agua
m _{QE + agua + EtOH}	→	Masa de quercetina, agua y etanol
MAE	→	Microwave assisted extraction (Extracción asistida por microondas)
P _{MW}	→	Potencia emitida por el microondas
Q _{F, in}	→	Calor de flujo convectivo de entrada
Q _{F, out}	→	Calor de flujo convectivo de salida
Q _{MW}	→	Calor aportado por el microondas
Q _{ref}	→	Calor retirado por la refrigeración
S	→	Superficie de intercambio de calor
t	→	Tiempo
t _{ref}	→	Tiempo de refrigeración
T	→	Temperatura
T ₀	→	Temperatura inicial
T _{aire}	→	Temperatura del aire
T _{exp}	→	Temperatura del experimento
T _f	→	Temperatura final
T _{ref}	→	Temperatura de referencia
U	→	Coefficiente de intercambio de calor

UV-VIS	→	Ultravioleta - Visible
V_{DM}	→	Volumen de disolución madre
V_{total}	→	Volumen total

1. INTRODUCCIÓN

Los polifenoles son metabolitos secundarios sintetizados en las plantas que juegan un papel muy importante en la protección de estas (Mustapa et al., 2015). Son compuestos antioxidantes naturales, con múltiples efectos biológicos. Su principal característica es su poder de oxidación frente a radicales libres (Pradal et al., 2016).

La técnica tradicional usada para la separación de polifenoles es la extracción sólido-líquido. Sin embargo, esta tecnología tiene diferentes desventajas, incluyendo la gran cantidad de disolvente que se requiere, que en ocasiones puede llegar a ser tóxico y el tiempo y energía consumidos (Bouras et al., 2015).

Se ha demostrado que la extracción asistida por microondas (MAE, microwave assisted extraction) da buenos resultados, en cuanto a la reducción del tiempo de extracción y de la cantidad de disolvente a utilizar (Barba et al., 2016). Además, la extracción asistida por microondas presenta una mayor eficiencia debido a la aceleración de la velocidad inicial de extracción de los polifenoles, siendo esta entre 9 y 29 veces la obtenida con una extracción convencional (Alvarez, 2014), como puede verse en la Ilustración 1. Sin embargo, esta técnica, presenta importantes limitaciones a escala industrial. Ha sido utilizada como un pretratamiento de un proceso de extracción convencional, en vez de irradiar la muestra continuamente, hasta alcanzar una temperatura media y constante, debido a la dificultad que conlleva su implementación a gran escala.

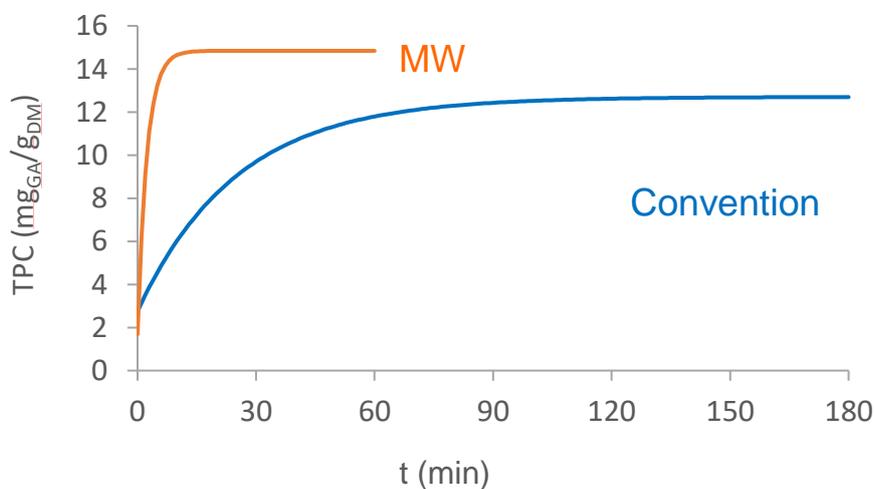


Ilustración 1. Comparación de las cinéticas de extracción de un proceso de extracción convencional y con la adición de un pretratamiento con microondas.

Al incorporar microondas a la extracción, se produce un efecto termal en la muestra al acelerarse el calentamiento de la misma. Sin embargo, comparada con la extracción convencional, manteniendo el mismo perfil de temperaturas, MAE presenta una mejora sustancial de la eficiencia del proceso, por lo que se pretende estudiar si existe un efecto atermal de la radiación que modifique el equilibrio sólido-líquido.

La elección de la quercetina como centro del estudio realizado en este trabajo, está basada en su naturaleza polifenólica, de forma que, cualquier resultado obtenido, se pueda extrapolar para explicar los resultados de compuestos con semejante estructura.

La quercetina (fórmula molecular: $C_{15}H_{10}O_7$) es un flavonoide de tipo flavonol, presente en los taninos de la uva junto con otros polifenoles, además de en muchas frutas y verduras tales como la cebolla, la manzana o la lechuga (Wang et al., 2016). Entre los flavonoides, es uno de los antioxidantes más potentes, además de presentar propiedades anticancerígenas, antiinflamatorias o efectos en la prevención de problemas cardiovasculares (Buchweitz et al., 2016). Presenta la siguiente estructura:

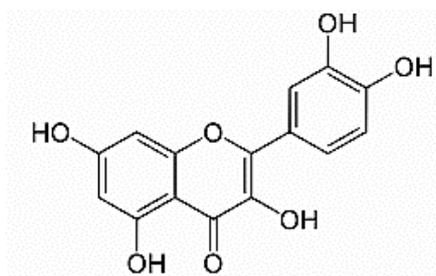


Ilustración 2. Estructura química de la quercetina.

Este estudio, pretende demostrar que el efecto atermal de la radiación por microondas sobre una mezcla sólido-líquido es debido a cambios en su solubilidad. Para ello se intentarán realizar experimentos en condiciones isotérmicas, para asegurar que estos posibles cambios son debidos únicamente a la radiación por microondas.

Estudios anteriores indican que la radiación por microondas puede afectar al equilibrio líquido-vapor de una mezcla binaria, mejorando su separación (Gao et al., 2013). Es posible, que este efecto, se deba a las diferencias en las propiedades dieléctricas de los componentes de la mezcla. Aquellos con una constante dieléctrica mayor, son capaces de convertir la energía recibida por el microondas en calor más fácilmente. Estos pueden ser calentados selectivamente produciendo así su evaporación (Werth et al., 2015).

Es sabido que la quercetina es escasamente soluble en agua a temperatura ambiente, sin embargo, las determinaciones de dicha solubilidad, varían mucho de unos autores a otros. Los valores experimentales obtenidos del logaritmo de la concentración de quercetina disuelta en agua, en unidades de mol/L, van desde -2,52 hasta -5,89 (Abraham and Acree, 2014); lo que supone un rango de más de tres unidades logarítmicas. Esta puede ser mejorada considerablemente utilizando agua supercrítica o con dióxido de carbono supercrítico combinado con etanol, siendo este uno de sus mejores disolventes (Althans et al., 2014).

Varios autores anteriormente, han realizado estudios acerca de la solubilidad de la quercetina en agua, a distintas temperaturas (Althans et al., 2014, Razmara et al., 2010, Srinivas et al., 2010). Pero los resultados obtenidos, son escasos y muy dispares, como puede observarse en la Ilustración 3.

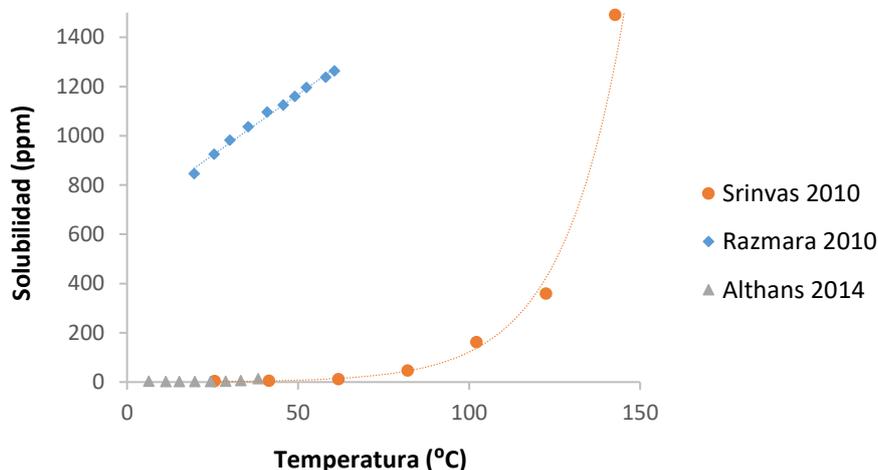


Ilustración 3. Comparación de datos bibliográficos acerca de la solubilidad de quercetina en agua a distintas temperaturas.

Anteriormente a este trabajo, se han realizado estudios con la misma intención que este, pero con ácido gálico, otro de los compuestos polifenólicos mayoritariamente presentes en los hollejos de la uva. Aquí, el principal problema del método fue una agitación constante a lo largo de todo el experimento, lo que supone que la temperatura varíe mucho, ya que, al estar la mezcla, expuesta a radiación, se crean puntos calientes dentro del matraz y la temperatura será diferente en un lugar u otro del mismo. Por esto, uno de los objetivos principales de este trabajo será la mejora de las condiciones de agitación para lograr la estabilidad térmica deseada.

2. OBJETIVOS

Los objetivos establecidos a la hora de realizar este trabajo han sido los siguientes:

- Determinar si la radiación por microondas modifica la solubilidad de la quercetina en agua.
- Mejorar el sistema de agitación de la mezcla, de forma que se consiga una estabilidad térmica aceptable.
- Desarrollar un método de medida de concentración fiable y repetitiva.

3. MATERIALES Y METODOS

3.1. Materiales

El soluto utilizado durante la realización de todo el trabajo fue Quercetina dihidratada de la casa Acros Organics. Los disolventes utilizados fueron agua MilliQ, obtenida mediante destilador Millipore, y etanol absoluto de la casa Panreac. El equipo utilizado para los experimentos bajo radiación, es un microondas CEM Discovery One System. Para los experimentos de medida de solubilidad convencional se utilizó un baño de etilenglicol diluido con agua, debido a que si se hubiese usado solamente agua, esta se evaporaría, lo que supondría una bajada de la temperatura del baño cada vez que se tuviese que reponer el agua evaporada. Para la toma de muestra, en ambos casos, se han utilizado jeringuillas de 1 ml unidas a un filtro de PVDF de 22 μm de la casa Prosis. El refrigerante utilizado para los ensayos con microondas, es aire comprimido, cuyo flujo será ajustado en función de la potencia de cada experimento, mediante el uso de una válvula manual.

Para la medición de temperatura, se utilizó un termómetro por fibra óptica, debido a que el resto de sistemas convencionales intervienen con la radiación al contener piezas metálicas.

3.2. Procedimiento experimental

3.2.1. Solubilidad bajo radiación por microondas

En los ensayos para los cuales era necesario el uso del microondas, se empezaba por encender los equipos, microondas, ordenador y fibra óptica, además de abrir el software necesario para el control de la potencia, el tiempo y la temperatura. Estos programas son: FOTEMP y synergy.exe. El primero se encarga de registrar la temperatura medida por la sonda de fibra óptica que estaba situada dentro del matraz, mientras que el segundo controlaba el tiempo y la potencia del microondas.

A continuación, se colocaba un matraz con un poco de agua dentro del microondas y se seleccionaba el método "heating up" que hace que se ajusten todos los parámetros necesarios para asegurar que, en los próximos experimentos, la radiación fuese completamente estable. Este método tiene una duración de 10 minutos, durante los cuales, se procedía al preparado de la muestra.

Para la preparación de la disolución se pesan aproximadamente 1,65 gr de quercetina, dentro del matraz de fondo redondo de 100 ml que se usará en el microondas. Aquí se añaden 75 mL de agua milliQ para su disolución. Estos valores permiten asegurar que la disolución estará sobresaturada durante todo el experimento. La sobresaturación es del 200%. La mezcla era agitada previamente para conseguir un medio lo más homogéneo posible.

Se realiza el pesado de la jeringuilla vacía, medida que se usará para calcular la concentración de quercetina disuelta en el agua.

Una vez colocados todos los instrumentos necesarios dentro del matraz con la muestra, agitador mecánico, jeringuilla con filtro y sonda, tal y como se ve en la Ilustración 4, se procede a su colocación dentro del microondas. En este punto fijaremos la potencia de trabajo y el correspondiente flujo de refrigeración para que la temperatura estacionaria alcanzada sea de 75°C.

La jeringuilla permanece dentro del matraz durante todo el experimento, con el fin de que, a la hora de la toma de muestra, esté a la misma temperatura que la disolución y así poder evitar cualquier tipo de precipitación por un cambio brusco de temperatura.



Ilustración 4. Matraz de fondo redondo con agitador, jeringuilla y sonda.

Una vez comenzado el ensayo, el software FOTEMP empezaba el registro de temperaturas, el cual, graba un valor cada 10 segundos.

Durante el transcurso del experimento, se pesa el matraz de 10 ml en el cual se va a recoger la muestra una vez transcurridas las 3 horas.

3 minutos antes de la conclusión del ensayo se realizaba la toma de muestra succionando con la jeringuilla a la vez que se filtra la alícuota, se retira la jeringuilla llena del matraz, se le quita el filtro y se limpia por fuera con el fin de eliminar restos de quercetina que hagan que el pesado sea irreal. Una vez limpia, se procede a su pesaje. A continuación la muestra es introducida en el matraz de 10 ml, el cual se enrasa con etanol con el fin de diluir la muestra y para que de la espectrofotometría final se obtengan valores dentro del rango de calibrado. Este etanol, se utiliza también para lavar la jeringuilla y evitar la pérdida de muestra por precipitación en la preparación de la misma. Esta dilución se podría haber realizado tanto con etanol como con agua milliQ ya que ambos disolventes poseen la misma absorbancia y la medida final va a ser la misma. Al hacerla con etanol se asegura la no precipitación

de la quercetina a temperatura ambiente, ya que su solubilidad en este disolvente, es mucho mayor que en agua.

Por último se realiza el pesado del matraz con la muestra recogida.

Todos los valores obtenidos de las distintas pesadas, son anotados con el fin de poder calcular la concentración final de quercetina disuelta en el agua.

En primer lugar se calcula la cantidad de quercetina y agua dentro de la jeringuilla para ello se usa la Ecuación 1:

$$m_{\text{jeringuilla}+QE+\text{agua}} - m_{\text{jeringuilla}} = m_{QE+\text{agua}} \quad \text{Ecuación 1}$$

A continuación se obtiene la cantidad de quercetina agua y etanol, una vez añadido este último al matraz para asegurar la total disolución de la quercetina.

$$m_{\text{matraz}+QE+\text{agua}+\text{EtOH}} - m_{\text{matraz}} = m_{QE+\text{agua}+\text{EtOH}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Una vez obtenidos estos valores, se puede proceder al cálculo del factor de dilución empleado en la adición de etanol. Como en cada ocasión el etanol añadido será distinto, para cada caso, tendremos un factor de dilución distinto que se puede calcular mediante la Ecuación 3:

$$FD = \frac{m_{QE+\text{agua}}}{m_{QE+\text{agua}+\text{EtOH}}} \quad \text{Ecuación 3}$$

Tras el análisis realizado en el espectrofotómetro y el cálculo posterior con la recta de calibrado, el valor obtenido de solubilidad de quercetina en agua, es el correspondiente a la disolución del matraz, la cual esta diluida con etanol. Por eso este valor será corregido con el factor de dilución antes obtenido, y así tendremos el valor de la concentración de quercetina disuelta al final del experimento.

$$C_{\text{disolución}} = \frac{C_{\text{espectrofotómetro}}}{FD} \quad \text{Ecuación 4}$$

3.2.2. Solubilidad por calentamiento convencional

En primer lugar se prepara la muestra, que al igual que para el caso del microondas, consiste en, 1,65 gr de quercetina y 75 ml de agua milliQ que se introducirán en un matraz Erlenmeyer de 100 ml.

A continuación se procede al pesado de la jeringuilla, que se introducirá en el matraz, junto con el filtro, dónde permanecerán a lo largo de todo el experimento para que se atemperen y así evitar la precipitación.

Una vez colocadas la jeringuilla y la sonda de fibra óptica encargada del registro de temperaturas, dentro del matraz donde se encuentra la muestra, este es introducido en el baño de etilenglicol donde permanecerá a la temperatura deseada durante el tiempo que requiera cada experimento. Durante toda la prueba, tanto el recipiente del baño como el matraz permanecerán tapados con papel de aluminio para así evitar la máxima evaporación posible.

La toma de muestra y los cálculos necesarios para obtener la concentración final de quercetina disuelta en el agua, se realizan como en el caso anterior.

3.2.3. Análisis

En primer lugar se pensó en utilizar la gravimetría a través de un secado como método de análisis. Se tomaban muestras de la misma manera que se indica anteriormente, se llevaban a un vial y a continuación se introducían en un horno a 85°C. Al ser tan baja la solubilidad de la quercetina en agua, la diferencia entre el peso del vial seco y el vial con la quercetina seca, libre de agua, era muy pequeña, del orden de milésimas de gramo, por lo que el error cometido era muy alto (de hasta un 150%). Este procedimiento no reportaba buenos resultados y por tanto fue descartado.

El método elegido finalmente para el análisis fue la espectrofotometría a una longitud de onda de 360 nm.

Se creó una recta de calibrado partiendo de 250 mL de una disolución madre con una concentración de 21,60 ppm, y por dilución, se obtuvieron los distintos puntos de la recta de calibración de concentración conocida. Se realizaron 3 medidas de cada patrón, por lo que la recta final representará la concentración en función de la absorbancia media. Las diluciones realizadas, pueden verse a continuación:

V_{DM} (ml)	V_{total} (ml)	C (ppm)	Abs. Media
5,0	5,0	21,6	1,134 ± 0,024
4,4	5,0	19,0	0,989 ± 0,018
3,8	5,0	16,4	0,843 ± 0,025
3,0	5,0	13,0	0,665 ± 0,013
2,5	5,0	10,8	0,567 ± 0,022
2,0	5,0	8,6	0,454 ± 0,016
1,2	5,0	5,2	0,289 ± 0,017
0,6	5,0	2,6	0,124 ± 0,011

Tabla 1. Distintos puntos de la recta de calibrado.

La recta de calibrado, tiene la siguiente forma:

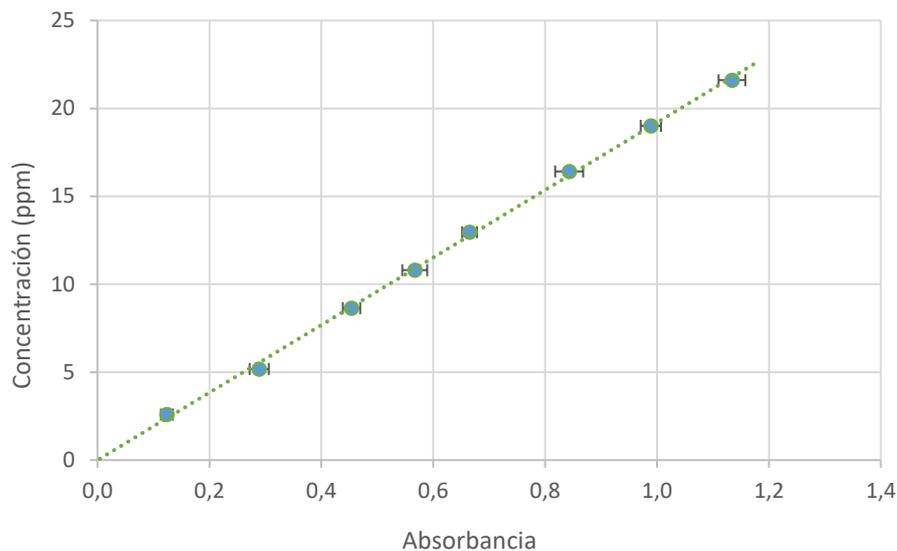


Ilustración 5. Recta de calibrado de la quercetina.

Gracias a la ecuación que define la recta, se podrá conocer la concentración de quercetina de cada experimento en función de la absorbancia que tenga cada muestra.

$$C_{\text{spectrotómetro}} = 19,196 \cdot Abs$$

Ecuación 5

El coeficiente de correlación de estos datos es $R^2 = 0,999$.

También se han realizado análisis mediante el método de cromatografía de líquidos (HPLC) para cerciorarse de la estabilidad de la quercetina y de su no degradación a las temperaturas de trabajo. El equipo utilizado para este análisis es un módulo de separación Waters e2695 equipado con una bomba cuaternaria y un detector de diodos (DAD) Waters 2998. Los tres eluyentes utilizados son: fosfato monoamónico ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), 20% del primero y 80% de acetonitrilo y por último ácido fosfórico. Se utiliza el método de medida para compuestos polifenólicos descrito por Betes-Saura et al. (1996). Con el software Empower3, encargado de recopilar los datos durante el proceso, se identifican los distintos compuestos, comparando su tiempo de retención y el espectro UV-VIS con distintos estándares.

4. RESULTADOS

4.1. Solubilidad de la quercetina en agua en ausencia de radiación por microondas

Con el fin de determinar el tiempo en el cual se alcanza la concentración de equilibrio, y así fijar la duración de cada experimento, se realizaron 3 pruebas en el baño termostático, a 75°C, de 4 horas de duración, tomando una muestra de la disolución cada hora. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Tabla 2.

t (h)	C media (ppm)
1	73 ± 8,6
2	90 ± 15,5
3	89 ± 3,8
4	84 ± 12,1

Tabla 2. Valores de solubilidad de quercetina en agua en función del tiempo.

En la Ilustración 6 se representa gráficamente la cinética de disolución. Aquí se puede apreciar como la tendencia de esta variable es a alcanzar un valor estacionario en el tiempo. A las 3 horas de experimento ya se ha alcanzado dicho valor, por lo tanto, este será el tiempo de duración de los experimentos posteriores con el microondas.

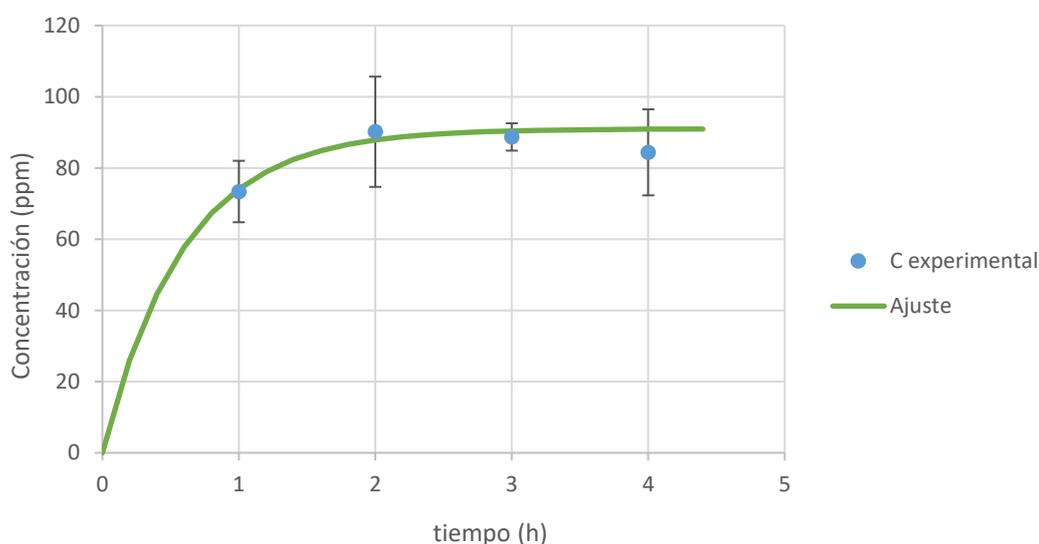


Ilustración 6. Gráfico de la concentración de quercetina disuelta frente al tiempo.

Como se puede observar en la Ilustración 6, los puntos obtenidos tienen la forma de una regresión exponencial, que sigue la siguiente ecuación:

$$C = 90,988 \cdot (1 - e^{-1,683 \cdot t}) \quad \text{Ecuación 6.}$$

Las constantes de la expresión han sido establecidas de forma que la regresión se ajuste lo mejor posible a los valores obtenidos experimentalmente.

Como se ha dicho anteriormente, los datos bibliográficos acerca de la solubilidad de la quercetina en agua a 75°C, son muy escasos y muy dispares. Esta serie de experimentos aporta un nuevo valor de dicha variable con el cual se van a comparar los resultados obtenidos en los experimentos a realizar bajo radiación por microondas. El valor de la solubilidad de la quercetina en agua a 75°C que se va a tomar como referencia va a ser el obtenido a las 3 horas de experimento, ya que este va a ser el tiempo de duración de las demás pruebas.

4.2. Solubilidad de la quercetina en agua bajo radiación por microondas

Se han realizado, a 3 potencias de trabajo distintas, 30W, 50W y 70W, 3 experimentos de cada una de ellas, de 3 horas de duración, con el fin de determinar si la radiación por microondas afecta, o no, a la solubilidad de la quercetina en agua.

Debido a las limitaciones en la refrigeración (aire a temperatura ambiente que proviene de un compresor) no se han podido experimentar potencias mayores, ya que la temperatura alcanzaría valores muy elevados y se produciría la evaporación del agua.

En la Tabla 3, se pueden apreciar los valores, tanto de la solubilidad obtenida, como de la temperatura media, obtenidos durante esta serie de experimentos.

Potencia (W)	T media (°C)	C media (ppm)
30	75,1 ± 0,4	86 ± 5
50	75,1 ± 0,4	93 ± 10
70	75,2 ± 0,4	95 ± 4

Tabla 3. Valores de la temperatura media de realización de cada experimento y concentración media obtenida de quercetina disuelta en agua.

Como se puede observar en la Ilustración 7, se observa un ligero aumento de la solubilidad a medida que aumentamos la potencia de trabajo. Sin embargo, el error asociado a cada experimento no permite afirmar con toda seguridad que la radiación por microondas mejora la solubilidad de la quercetina en agua.

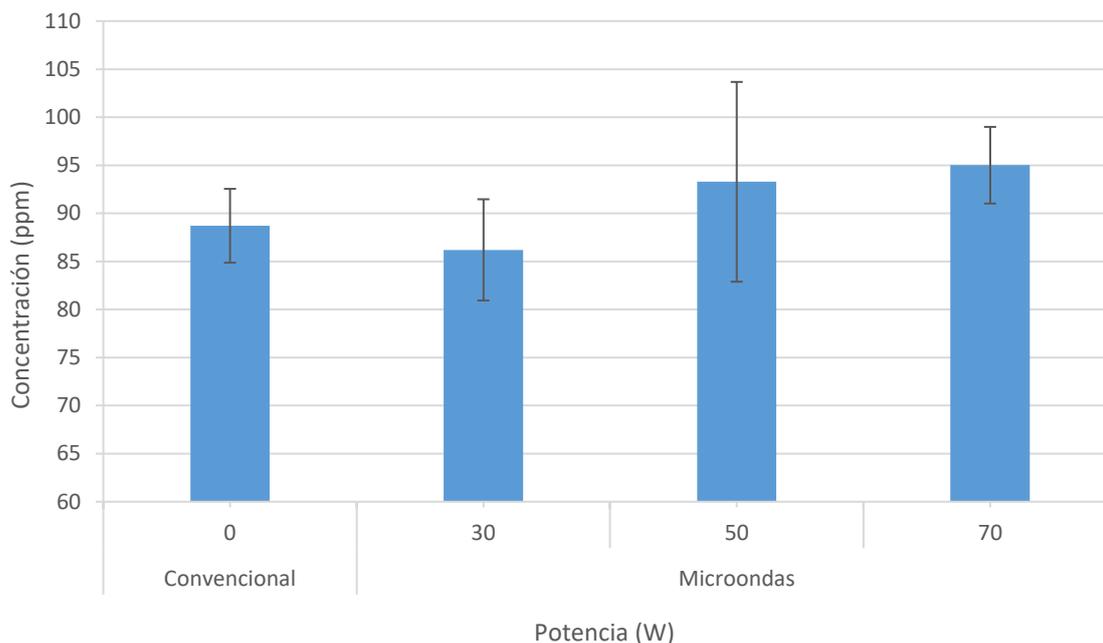


Ilustración 7. Gráfica de la solubilidad de la quercetina en agua bajo radiación por microondas, en función de la energía absorbida en cada ensayo.

En el caso de que la radiación afectase a la solubilidad de la quercetina en agua, el aumento máximo producido sería del 17%.

4.3. Cálculo del error asociado a la fluctuación de temperatura

Como se ha podido ver anteriormente, la temperatura oscila ligeramente a lo largo de todos los experimentos en los que se utiliza el microondas. Con el fin de comprobar si el error cometido en las medidas de solubilidad en estos experimentos se debe a esta variación de temperatura, se ha calculado la variación de la solubilidad de la quercetina en agua con la temperatura.

Se ha medido la concentración de quercetina disuelta a 3 temperaturas distintas, 60°C, 70°C y 80°C. Se realizó un experimento para cada temperatura y la medición se realizó al finalizar las 3 horas.

Los valores mostrados en la Tabla 4, son los obtenidos en los distintos ensayos realizados.

T (°C)	C _{eq} (ppm)
60	42,5
70	64,2
75	88,7
80	114,8

Tabla 4. Valores de concentración de quercetina disuelta en agua a 60°C, 70°C y 80°C.

Como se puede observar en la Ilustración 8, la evolución que sigue la concentración frente a la temperatura tiene forma exponencial, y está representada por la Ecuación 7. Aquí también se han comparado los valores obtenidos, con los datos bibliográficos ya existentes acerca de la solubilidad de quercetina en agua en función de la temperatura.

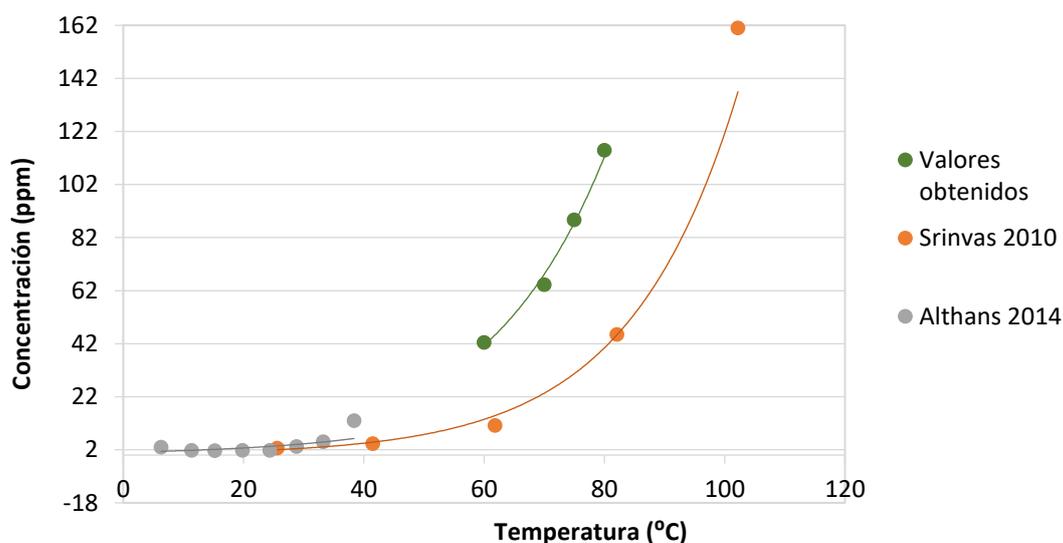


Ilustración 8. Gráfico de los valores experimentales obtenidos de solubilidad de quercetina en agua en función de la temperatura, comparados con valores bibliográficos.

$$C_{eq} = 2,0861 \cdot e^{0,0498 \cdot T}$$

Ecuación 7

El coeficiente de correlación de estos datos es $R^2=0,9912$.

En la Ilustración 9, se pueden observar los valores de la concentración experimental media junto con la incertidumbre que lleva asociada, además de los valores de la

concentración teórica para la temperatura máxima y mínima registrados a lo largo de todo el experimento.

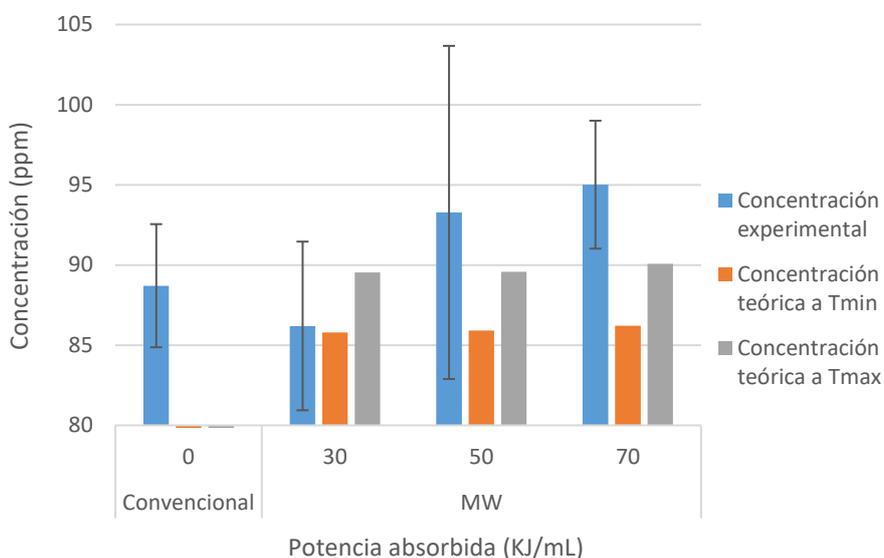


Ilustración 9. Valores de concentración experimental y concentración teórica para T_{min} y T_{max} en cada experimento.

Se puede observar como el caso en el que la potencia de trabajo es 70W, es el único en el que la incertidumbre asociada a la concentración no es debida a la oscilación de temperatura a lo largo de todo el experimento ya que los valores teóricos obtenidos a las temperaturas máxima y mínima, están fuera de esta incertidumbre.

4.4. Estabilidad de la quercetina

Se realizó una prueba de estabilidad y degradación de la quercetina. Para ello se comparó el cromatograma obtenido tras un experimento con radiación por microondas a 70W, con un cromatograma patrón de quercetina.

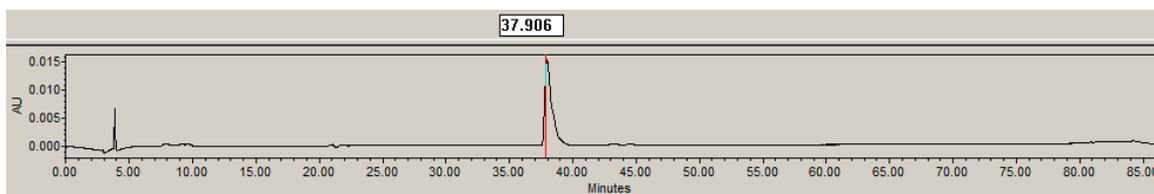


Ilustración 10. Cromatograma patrón de quercetina.

Si comparamos ambos cromatogramas (Ilustración 10 e Ilustración 11), se puede observar como en ambos casos se obtiene un pico con un tiempo de residencia de unos 38 minutos, que corresponde a la quercetina disuelta.

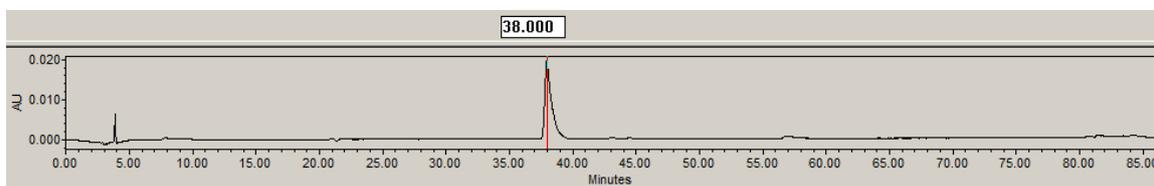


Ilustración 11. Cromatograma de quercetina después de un experimento con microondas a 70W.

Además se realizó un barrido de longitudes de onda, para poder comparar el espectro de una muestra de quercetina pura con el de la muestra obtenida tras uno de los experimentos realizados.

La Ilustración 12 corresponde al espectro patrón de quercetina pura y la Ilustración 13 al espectro de la muestra obtenida tras un ensayo bajo radiación por microondas a 70W.

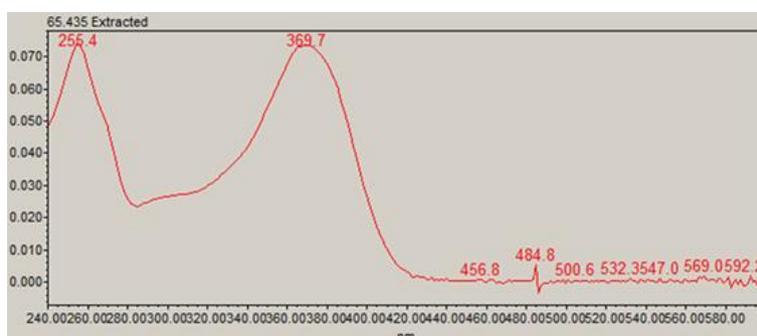


Ilustración 12. Espectro patrón de quercetina.

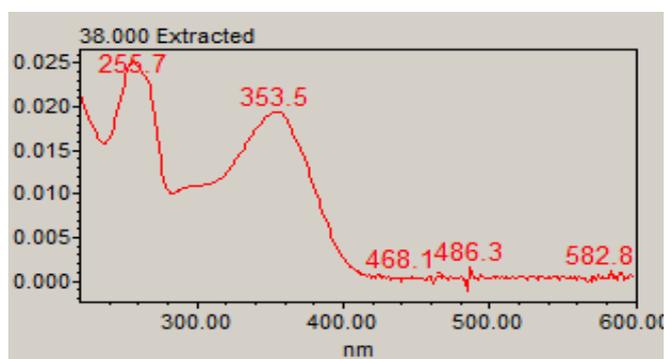


Ilustración 13. Espectro de quercetina después de un experimento bajo radiación a 70W.

Tanto en los cromatogramas, como en los espectros, las diferencias existentes entre el patrón y la muestra, son prácticamente inapreciables, por lo que se puede afirmar que la quercetina no sufre degradación a la temperatura de trabajo ni al estar sometida a radiación por microondas.

5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en los distintos experimentos realizados no permiten afirmar que el efecto atermal de la radiación por microondas incremente la solubilidad de la quercetina. Esto no es posible, debido a la elevada incertidumbre de los valores experimentales. Pero sí puede afirmarse que si la radiación incrementase la solubilidad de la quercetina en agua, este incremento sería del 17%.

El principal problema que ha surgido a lo largo de todo el estudio, ha sido la oscilación de la temperatura en los experimentos sometidos a radiación, sosteniendo la posibilidad de que hayan sido producidos por el cambio en la temperatura del aire de refrigeración, ya que este procede de un tanque exterior, abastecido por un compresor.

6. TRABAJOS FUTUROS

Aunque se ha mejorado respecto a trabajos anteriores, se sigue trabajando en conseguir una mejor estabilidad térmica, para que los resultados sean concluyentes.

No se ha podido comparar la velocidad con la que el soluto llega alcanza su concentración del estado estacionario con y sin radiación. Sería de interés comprobar si las microondas son capaces de reducir la velocidad con la que el soluto se disuelve y alcanza su concentración estacionaria.

BIBLIOGRAFIA

- ABRAHAM, M. H. & ACREE, W. E. 2014. On the solubility of quercetin. *Journal of Molecular Liquids*, 197, 157-159.
- ALTHANS, D., SCHRADER, P. & ENDERS, S. 2014. Solubilisation of quercetin: Comparison of hyperbranched polymer and hydrogel. *Journal of Molecular Liquids*, 196, 86-93.
- ALVAREZ, A. 2014. *High Pressure Processes Group (2014) Kinetic Analysis of microwave assisted extraction of polyphenols from grape pomace* [Online]. Available: <http://hpp.uva.es/kinetic-analysis-of-microwave-assisted-extraction-of-polyphenols-from-grape-pomace/> [Accessed 29/08/2016].
- BARBA, F. J., ZHU, Z., KOUBAA, M., SANT'ANA, A. S. & ORLIEN, V. 2016. Green alternative methods for the extraction of antioxidant bioactive compounds from winery wastes and by-products: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 49, 96-109.
- BETE ´S-SAURA, C. N., ANDRE ´S-LACUEVA, C. & LAMUELA-RAVENTO ´S, R. M. 1996. Phenolics in White Free Run Juices and Wines from Penede`s by High-Performance Liquid Chromatography: Changes during Vinification. *J. Agric. Food Chemistry*, 44, 3040-3046.
- BOURAS, M., CHADNI, M., BARBA, F. J., GRIMI, N., BALS, O. & VOROBIEV, E. 2015. Optimization of microwave-assisted extraction of polyphenols from Quercus bark. *Industrial Crops and Products*, 77, 590-601.
- BUCHWEITZ, M., KROON, P. A., RICH, G. T. & WILDE, P. J. 2016. Quercetin solubilisation in bile salts: A comparison with sodium dodecyl sulphate. *Food Chem*, 211, 356-64.
- GAO, X., LI, X., ZHANG, J., SUN, J. & LI, H. 2013. Influence of a microwave irradiation field on vapor-liquid equilibrium. *Chemical Engineering Science*, 90, 213-220.
- MUSTAPA, A. N., MARTIN, A., GALLEGRO, J. R., MATO, R. B. & COCERO, M. J. 2015. Microwave-assisted extraction of polyphenols from Clinacanthus nutans Lindau medicinal plant: Energy perspective and kinetics modeling. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 97, 66-74.
- PRADAL, D., VAUCHEL, P., DECOSSIN, S., DHULSTER, P. & DIMITROV, K. 2016. Kinetics of ultrasound-assisted extraction of antioxidant polyphenols from food by-products: Extraction and energy consumption optimization. *Ultrason Sonochem*, 32, 137-46.
- RAZMARA, R. S., DANESHFAR, A. & SAHRAEI, R. 2010. Solubility of Quercetin in Water + Methanol and Water + Ethanol from (292.8 to 333.8) K. *Journal of Chemical Engineering*, 55, 3934-3936.

- SRINIVAS, K., KING, J. W., HOWARD, L. R. & MONRAD, J. K. 2010. Solubility and solution thermodynamic properties of quercetin and quercetin dihydrate in subcritical water. *Journal of Food Engineering*, 100, 208-218.
- WANG, W., SUN, C., MAO, L., MA, P., LIU, F., YANG, J. & GAO, Y. 2016. The biological activities, chemical stability, metabolism and delivery systems of quercetin: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 56, 21-38.
- WERTH, K., LUTZE, P., KISS, A. A., STANKIEWICZ, A. I., STEFANIDIS, G. D. & GÓRAK, A. 2015. A systematic investigation of microwave-assisted reactive distillation: Influence of microwaves on separation and reaction. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 93, 87-97.

ANEXOS

Anexo 1. Procedimiento seguido en el cálculo de la concentración final de quercetina disuelta en agua.

Experimento	Potencia (W)	Abs	m jeringuilla (g)	m jeringuilla+QE+agua (g)	m matraz (g)	m matraz+QE+agua+EtOH (g)
CONV 1	-	0,474	4,3875	9,3814	10,8452	18,1223
CONV 2	-	0,646	4,3154	5,5224	13,7866	21,9918
CONV 3	-	0,662	4,3044	5,4505	14,833	23,022
MW 1	30	0,518	2,8128	3,8081	17,4952	25,5646
MW 2	30	0,543	2,8376	3,8095	15,8906	24,0024
MW 3	30	0,518	2,8391	3,7251	14,478	22,592
MW 4	50	0,718	2,839	3,9087	13,8085	21,9231
MW 5	50	0,573	2,8017	3,8685	14,1272	22,279
MW 6	50	0,423	2,8877	3,5987	14,3063	22,3019
MW 7	70	0,615	2,8297	3,8682	13,9494	22,0666
MW 8	70	0,655	2,8349	3,8608	14,4848	22,6119
MW 9	70	0,628	2,8536	3,9066	14,4748	22,6174

Experimento	Potencia (W)	m QE+agua (g)	m QE+agua+EtOH (g)	FD Et	C espectrofotómetro (ppm)	C disolución (ppm)
CONV 1	-	4,9939	7,2771	0,0999	9,096534	91
CONV 2	-	1,207	8,2052	0,1471	12,397386	84
CONV 3	-	1,1461	8,189	0,1400	12,704442	91
MW 1	30	0,9953	8,0694	0,1233	9,940938	81
MW 2	30	0,9719	8,1118	0,1198	10,420713	87
MW 3	30	0,886	8,114	0,1092	9,940938	91
MW 4	50	1,0697	8,1146	0,1318	13,779138	105
MW 5	50	1,0668	8,1518	0,1309	10,996443	84
MW 6	50	0,711	7,9956	0,0889	8,117793	91
MW 7	70	1,0385	8,1172	0,1279	11,802465	92
MW 8	70	1,0259	8,1271	0,1262	12,570105	100
MW 9	70	1,053	8,1426	0,1293	12,051948	93