INGENIERÍA DE PROCESOS EN ALIMENTOS

CFD STUDY OF TURBULENCE IN AN EXPERIMENTAL SPRAY DRYER

María José Ramírez-Rivera, Christian O. Díaz-Ovalle*, Ahuízotl de Jesús Joaquín-Ramos, Juan Gabriel Ramírez-Pimentel

Abstract

Spray drying process is a well-established method to produce powder products under low degradation, oxidation, and loss of volatile compounds. This process suffers the risk of wall deposition that modifies the quality of the powder product. The operative conditions influence this problem and might be modified to mitigate the problem. This theoretical study describes the remarkable turbulence parameters during the spray drying by testing some turbulence models. The software ANSYS Fluent ® 2024 R1 made possible these simulations based on an experimental spray dryer. The results observed the difference in using diverse turbulence models.

Resumen

El proceso de secado por aspersión es un método bien establecido para producir alimentos en polvo con poca degradación, oxidación y pérdida de compuestos volátiles. Este proceso sufre el riesgo de deposición en las paredes, lo cual modifica la calidad del producto en polvo. Las condiciones de operación influencian este problema y podrían ser modificadas para mitigarlo. Este estudio teórico describe los parámetros remarcables de turbulencia durante el secado por aspersión mediante algunos modelos de turbulencia. El software ANSYS Fluent ® 2024 R1 hace posible estas simulaciones basadas en un secador de aspersión experimental. Los muestran la diferencia en el uso de los diversos modelos de turbulencias.

Keywords: ANSYS FLUENT, Simulation, Suction pressure Palabras clave: ANSYS FLUENT. Simulación. Presión de Succión

Departamento de Ingenierías, Tecnológico Nacional de México/I. T. Roque, carretera Celaya-Juventino Rosas km 8.0 Celaya, Gto., 38124, MÉXICO. *corresponding author: <u>christian.do@roque.tecnm.mx</u>

1. Introduction

Spray drying is an important unit operation in the food industry that presents a high level of preservation in the foodstuff and consists of supplying a hot airstream upon a sprayed liquid to reach a sudden remotion of water present into the liquid droplets (Barbosa-Cánovas & Vega-Mercado, 1996), Nowadays, thousands of products come from this process whereby food engineering research has focused on the properties and nutrients of powder products (Anandharamakrishnan, 2013). Currently, the experimental spray drying equipment is a suitable option to avoid the large energy consumption of the industrial process; the experimentation has been possible in pilot plants (Kieviet et al., 1997) and small-scale equipment (Usui et al., 1985). Despite acceptable results, the hydrodynamic behavior within the small-scale spray dryers significantly influences the results (Keshani et al., 2015) and its understanding might improve the performance.

Computer simulation analysis provides relevant information on unit operations, and this has been continuously applied in spray drying (Kuriakose & Anandharamakrishnan, 2010). Particularly, the CFD technique has allowed to reach remarkable conclusions, such as: a) short drying time within the spray area (Langrish & Kockel, 2001), b) heat and mass transfer models of the drop limit the accuracy of simulations (Harvie et al., 2002), c) the required geometric dimensions are different for the type of spray system (nozzles and disc) (Huang et al., 2006) d) the Lagrangian formulation is more suitable to simulate the coalescence in sprayed droplets (Nijdam et al., 2006), e) the thermal efficiency is inversely proportional to the entropy production of the system. (Jin & Chen, 2011), and f) spray dryer optimization should consider: drying kinetics, reaction kinetics for volatile components, dryer geometry, residence time, and particle distribution (Schmitz-Schug et al., 2016). All these works demonstrate the benefit of applying CFD in spray drying (Fletcher et al., 2006).

Early CFD works described the flow patterns and complexity of simulating turbulence in spray dryers (Oakley, 1994). The application of CFD is essential to indicate the hydrodynamic effect inside the dryer on the properties of the powder product (Abouali & Ahmadi, 2012). There are several turbulence models available for CFD simulation of spray drying, some of them are: a) k-ɛ standard model represents a fully turbulent flow and considers the concept of turbulence kinetic energy by applying the Reynolds stress equation (Launder & Spalding, 1972), b) k-ɛ RNG model considers the effect of small motion scales and their contribution to turbulent diffusion and includes the eddy effect and low Re (Yakhot, 1986), c) standard k-ω model acceptably represents the transition between laminar-turbulent behavior and incorporates modifications for low Reynolds number, d) k- ω SST model effectively combines the robust and accurate formulation of the standard k- ω model in the near-wall region (Ment, 1994), and e) Reynolds stress BSL model is the most complex RANS turbulence model that takes into account the effects of streamline curvature, eddies, rotation, and rapid changes in the strain rate (Launder et al., 1975).

Experimental or small-scale dryers have not been fully simulated. Herein, the CFD technique is applied in a Yamato ® spray dryer to probe the different turbulence models and determine a recommended turbulence model for a small-scale spray dryer. The upcoming sections succinctly describe the application of the CFD approach.

2. Methodology

The simulation is performed in a dryer without liquid particle injection, in which the air enters at a high temperature to achieve drying. Figure 1 a) schematizes the experimental Yamato ® dryer with dimensions. An air filter was at the top and considered an ideal porous medium, with porosity equal to 0.1. The air presented ideality and constant density (1.225 kg/m³) at 147°C and extracted at -2 atm. The analysis considered the k- ϵ standard, k- ϵ RNG, standard k- ω , k- ω SST, and Reynolds stress BSL turbulence models. Table 1 contains the governing equations in a non-isothermal system with the k- ϵ standard as an example.

The solution was possible with ANSYS 2024 R2 ®. The geometry was realized in Design Modeler ® and the discretization in ANSYS ® Meshing with 1,001,593 tetrahedral elements. The mesh quality quantified the skewness parameter with a maximum value of 0.21 (values close to zero indicate good mesh quality). Figure 1 b) depicts the mesh quality profile for the proposed system. The boundary conditions applied in ANSYS FLUENT ® and solved with the SIMPLE algorithm under the second-order relaxation method.



Fig.1. Yamato ® drying system: a) dimensions and b) discretization of the system. Taken from Ramírez-Rivera et al. (2023).

I	able 1. Governing equations for the proposed GFD simulation.
Name	Equation
Conservation of mass	$\frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial \mathbf{x}_i} = 0$
Conservation of momentum	$\rho\left(\frac{\partial \mathbf{v}_{i}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{v}_{i} \mathbf{v}_{j}}{\partial \mathbf{x}_{j}}\right) = -\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{x}_{i}} + \mu \frac{\partial^{2} \mathbf{v}_{i}}{\partial \mathbf{x}_{j}^{2}} + \mathbf{g}_{i} \rho$
Turbulence kinetic energy	$\rho\left(\frac{\partial\kappa}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{v}_{i}\kappa}{\partial \mathbf{x}_{i}}\right) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_{j}}\left(\left(\boldsymbol{\mu} + \boldsymbol{\mu}_{t}\right)\frac{\partial\kappa}{\partial \mathbf{x}_{j}}\right) + 2\boldsymbol{\mu}_{t}\frac{\partial\mathbf{v}_{i}}{\partial \mathbf{x}_{j}}\left(\frac{\partial\mathbf{v}_{i}}{\partial \mathbf{x}_{j}} + \frac{\partial\mathbf{v}_{j}}{\partial \mathbf{x}_{i}}\right) - \boldsymbol{\rho}\boldsymbol{\varepsilon}$
Turbulence dissipation energy	$\rho\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial v_i \varepsilon}{\partial x_i}\right) = -\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\mu + \frac{\mu_t}{1.3}\right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right) + 2.88\mu_t \frac{\varepsilon}{\kappa} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right) - 1.92\rho \frac{\varepsilon^2}{\kappa}$
Nomenclature	<i>v</i> : velocity, x: coordinate, P: pressure, g: gravity, μ : viscosity, ρ : density, μ_t : turbulence viscosity (0.09 $\rho\kappa^2/\epsilon$), ϵ : turbulence kinetic energy, κ : turbulence dissipation rate <i>i</i> and <i>j</i> : coordinate indexes.

			-

3. Results

The results considered the hydrodynamic parameters: velocity, pressure, and turbulence kinetic energy, k. Figure 2 shows a comparison of the velocity contours at 76 m/s for the turbulence models. Both k-ɛ models presented a similar behavior due to the mathematical fundamentals, and the Reynolds stress BSL models predicted a larger zone for this velocity contour. Figure 3 contains the pressure profiles, which indicate a difference for the turbulence models. The highestpressure gradients corresponded to both k-ɛ models and the lowest pressure gradient for the Reynolds Stress BSL. All models indicated the influence of the porous filter. Figure 4 indicates a volume for k>200 m²/s² and reaches a well-view of the turbulence distribution into the spray dryer. The highest turbulence section corresponded to the upper area of the spray drver due to the feed duct and the fresh air inlet pipe, as well as the connection region of the cyclone separator. However, the standard k-ɛ model presented the highest occupied turbulence zone within the spray dryer, which is similar to Reynolds Stress BSL (a turbulence model of high precision level).







Fig. 4. Turbulence volume k>200 m²/s² for the proposed turbulence models. The ratio of this volume and the total spray dyer volume for the turbulence models is: a) κ - ϵ standar, 0.47, b) RNG, 0.15, c) standard k- ω , 0.31, d) k- ω SST, 0.45, and e) Reynolds stress BSL, 0.37.

4. Conclusions

The CFD analysis of experimental small-scale spray dryers is fundamental to understanding the formation patterns of food powders. This work simulated a Yamato \circledast dryer and demonstrated the benefit of comparing several turbulence models to elucidate the hydrodynamic behavior. The results described a typical behavior inside the spray drying chamber and indicated a diversity of turbulence kinetic values. Thus, this analysis recommended the κ - ϵ standard model for including multiphase flow.

References

- Abouali, O., & Ahmadi, G. (2012). Computer simulations of natural convection of single phase nanofluids in simple enclosures: A critical review. Applied Thermal Engineering, 36, 1-13. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2011.11.065.
- Anandharamakrishnan, C. (2013). Computational Fluid Dynamics Applications in Food Processing. Springer Verlag.
- Barbosa-Cánovas, G., & Vega-Mercado, H. (1996). Dehydration of foods. Springer-Verlag.

Fletcher, D.F., Guo, B., Harvie, D.J.E., Langrish, T.A.G., Nijdam, J.J., & Williams, J. (2006). What is important in the simulation of spray dryer performance and how do current CFD models perform? Applied Mathematical Modelling, 30(11), 1281-1292.

DOI: doi: 10.1016/j.apm.2006.03.006.

- Harvie, D.J. E., Langrish, T.A.G., & Fletcher, D.F. (2002). A computational fluid dynamics study of a tall-form spray dryer Food and Bioproducts Processing, 80(3), 163-175. DOI: 10.1205/096030802760309188.
- Huang, L. X., Kumar, K., & Mujumdar, A.S. (2006). A comparative study of a spray dryer with rotary disc atomizer and pressure nozzle using computational fluid dynamic simulations. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 45(6), 461-470. DOI: 10.1016/j.cep.2005.11.004.
- Jin, Y., & Chen, X. D. (2011). Entropy production during the drying process of milk droplets in an industrial spray dryer. International Journal of Thermal Sciences, 50(4), 615-625.

DOI: 10.1016/j.ijthermalsci.2010.10.013.

Keshani, S., Daud, W.R. W., Nourouzi, M.M., Namvar, F., & Ghasemi, M. (2015). Spray drying: An overview on wall deposition, process and modeling. Journal of Food Engineering, 146, 152-162.

DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2014.09.004.

- Kieviet, F.G., Van Raaij, J., De Moor, P.P. E.A., & Kerkhof, P.J. A.M. (1997). Measurement and Modelling of the Air Flow Pattern in a Pilot-Plant Spray Dryer. Chemical Engineering Research and Design, 75(3), 321-328. DOI: 10.1205/026387697523778.
- Kuriakose, R., & Anandharamakrishnan, C. (2010). Computational fluid dynamics (CFD) applications in spray drying of food products. Trends in Food Science & Technology, 21(8), 383-398.

DOI: 10.1016/j.tifs.2010.04.009. .

- Langrish, T.A.G., & Kockel, T.K. (2001). The assessment of a characteristic drying curve for milk powder for use in computational fluid dynamics modelling. Chemical Engineering Journal, 84(1), 69-74.
- Launder, B.E., Reece, G.J., & Rodi, W. (1975). Progress in the development of a Reynoldsstress turbulence closure. J. Fluid Mechanics, 68, 537–566.
- Launder, B.E., & Spalding, B.D. (1972). *Lectures in Mathematical Models of Turbulence*. Academic Press.

- Ment, F.R. (1994). Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications. AIAA Journal., 32, 1598–1605.
- Nijdam, J.J., Guo, B., Fletcher, D.F., & Langrish, T.A.G. (2006). Lagrangian and Eulerian models for simulating turbulent dispersion and coalescence of droplets within a spray. Applied Mathematical Modelling, 30(11), 1196-1211. DOI: 10.1016/j.apm.2006.02.001.
- Oakley, D.E. (1994). Scale-up of spray dryers with the aid of computational fluid dynamics. Drying Technology, 12(1-2), 217-233. DOI: 10.1080/07373939408959954.
- Ramírez-Rivera, M.J., Díaz-Ovalle, C.O., Joaquín-Ramos, A.d.J., & Ramírez-Pimentel, J.G. (2023). Análisis CFD de un secador de aspersión experimental. Revista Tecnológica CEA, 20(1), 45-50.
- Schmitz-Schug, I., Kulozik, U., & Foerst, P. (2016). Modeling spray drying of dairy products – Impact of drying kinetics, reaction kinetics and spray drying conditions on lysine loss. Chemical Engineering Science, 141, 315-329. DOI: 10.1016/j.ces.2015.11.008].
- Usui, H., Sano, Y., Yanagimoto, Y., & Yamasaki, Y. (1985). Turbulent flow in a spray drying chamber. Journal of Chemical Engineering of Japan, 18(3), 243-247. DOI: 10.1252/jcej.18.243.
- Yakhot, V.O., S.A. (1986). Renormalization group analysis of turbulence basic theory. Journal of Scientific Computing, 1, 1–51.

INGENIERÍA DE PROCESOS EN ALIMENTOS

EXTRACCIÓN DE POLIFENOLES Y FLAVANOLES DE CACAO (*THEOBROMA CACAO*) NATURAL

Fabiola Herrera-Enciso¹*, Omar A. Casique-Zavala¹, Erika Ramos-Ojeda¹, Christian O. Díaz-Ovalle¹

Resumen

Este proyecto presenta una investigación experimental con un diseño factorial 23 como herramienta empleada en la mejora del proceso de extracción de polifenoles y flavanoles de cacao (Theobroma cacao) natural. El desarrollo se centra en el área de extracción de una empresa productora de antioxidantes vegetales de la región. La determinación de los niveles fue obtenida a partir de experimentación preliminar en el laboratorio y datos bibliográficos. Los factores determinados fueron: concentración de ácido ascórbico/cítrico, temperatura y tiempo de extracción. El método de Folin-Ciocalteu de acuerdo con Makkart, fue el utilizado para la determinación de los polifenoles. En razón de los experimentos unifactoriales en el laboratorio, los niveles de los factores trabajados fueron ácido ascórbico/ácido cítrico (g/g) 10/4 y 5/2, temperatura 27 y 30 °C, y tiempo 1 y 4 horas. Es utilizado el análisis matemático para determinar los valores en la frontera que optimizan el proceso, así como el criterio de la segunda derivada para varias variables con el fin de encontrar los valores máximos y mínimos de la función que predice la variable respuesta.

Palabras clave:

Diseño factorial, extracción de polifenoles, flavanoles, cacao.

Abstract

This project presents an experimental investigation with a 23 factorial design as a tool used to improve the extraction process of polyphenols and flavanols from natural cocoa (Theobroma cacao). The development focuses on the extraction area of a company that produces plant antioxidants in the region. The determination of the levels was obtained from preliminary experimentation in the laboratory and bibliographic data. The factors determined were: concentration of ascorbic/citric acid, temperature and extraction time. The Folin-Ciocalteu method according to Makkart was used for the determination of polyphenols. Due to the single-factor experiments in the laboratory, the levels of the factors used were ascorbic acid/citric acid (g/g) 10/4 and 5/2, temperature 27 and 30 °C, and time 1 and 4 hours. Mathematical analysis is used to determine the values on the boundary that optimize the process, as well as the second derivative criterion for several variables in order to find the maximum and minimum values of the function that predicts the response variable.

Key words

Factorial design, extraction of polyphenols, flavanol, cocoa.

¹Departamento de Ingenierías, Tecnológico Nacional de México/I.T. de Roque, carretera Celaya-Juventino Rosas Km 8.0, Celaya Guanajuato, C.P. 38124, México. *correo de contacto: fabiola.he@roque.tecnm.mx

1. Introducción

La demanda de polifenoles en la formulación de alimentos funcionales, como agente antioxidante, ha generado numerosas investigaciones con el objetivo de alcanzar procesos de producción cada vez más rentables. Los polifenoles más abundantes son los flavonoides, cuyos subgrupos principales son: dihidroflavonas, antocianidinas, flavan-3-ol y flavanoles monoméricos y poliméricos (catequinas, leucoantocianidinas y proantocianidinas) (Valencia-Avilés et al., 2017).

El cacao en polvo, producto obtenido del haba de cacao (*Theobroma cacao*) tras eliminar la grasa y moler hasta un tamaño de partícula muy fino, es rico en polifenoles (12 a 18% en peso), de los que los flavonoides son los componentes mayoritarios, entre los que se encuentran proantocianidinas (58-65%), catequinas (29-38%) y antocianidinas (1,7-4%) (Portillo, 2017).

Los métodos de extracción de polifenoles más conocidos son a partir de vegetales con extracción mediante solventes como: agua acidificada, etanol, metanol y acetona (Navarro-Hoyos et al., 2018). Las principales variables que afectan la extracción son relación soluto: solvente (p/V; peso (g) y Volumen (mL)), pH, temperatura, tipo de solvente y tiempo de extracción. Es recomendable no sobrepasar una temperatura de 60°C para evitar la degradación térmica (Shirmohammadli et al.,2018). El pH entre 6.1-6.5 no tiene evidencia de de cambios considerables en la extracción (Cáceres et al.,2023), no así entre 4 y 5 (Toro-Uribe et al. 2014, Villamizar-Jaimes & López-Giraldo , 2017).

Para la extracción de polifenoles a nivel laboratorio, se utilizó polvo de cacao natural proporcionado por la empresa, se trabajó con una relación soluto: solvente 1:10 (p/V; peso (g) y Volumen (mL)), respectivamente) y metanol: agua 80:20 (V: V; es decir mL: mL) (Dailey y Vuong, 2015). En la tabla 1 se muestran las variables y los valores de los niveles alto v baio de las corridas experimentales (Gutiérrez et al., 2009). Muestras de 1g. El primer paso que se realizó fue la cuantificación de polifenoles y flavanoles en polvo de cacao natural; se procedió a retirar la humedad y se calculó el porcentaje de sólidos; en base a este peso se obtuvo el % de polifenoles y % de flavanoles, la técnica de determinación fue el método de Folin-Ciocalteu de acuerdo con Makkart. El ensavo Folin-Ciocalteu es empleado como medida del contenido en compuestos fenólicos totales en productos vegetales. Se basa en que los compuestos fenólicos reaccionan con el reactivo de Folin-Ciocalteu, a pH básico, dando lugar a una coloración azul susceptible de ser determinada espectrofotométricamente a 765 nm. El % de flavanoles fue calculado con la cuantificación de categuinas y xantinas presentes en las muestras de cacao por medio de análisis de cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC). Se usó un cromatógrafo de líquido marca Agilent serie 1200 modelo VL, utilizando un detector de arreglo de diodos (DAD) a una longitud de onda de 280nm. La separación cromatográfica se optimizó modificando las fases estacionaria y móvil, además de la temperatura de la columna (Quintero, 2012).

El orden de las corridas y el promedio de las 2 réplicas de las variables respuesta; polifenoles y flavanoles son presentadas en la tabla 2.

10.47

8.21

0.87

0.47

2. Metodología

ABA

BAA

Tabla 1. Niveles evaluados en el diseño de experimentos.						
Factor	Ácido Ascórbico /ácido Cítrico g/g		Temperatura (°C)		Tiempo de extracción (horas)	
Nivel	Bajo	Alto	Bajo	Alto	Bajo	Alto
Valor	5/2	10/4	27	37	1	4

	Tabla 2. Factores y niveles del diseño factorial. Fuente propia.						
Identificación	ácido Ascórbico	Temperatura	Tiempo de	Polifenoles (g)	Flavanoles (g)		
	/ácido Cítrico g/g	(°C)	extracción (horas)				
BBB	5/2	27	1	2.35	0.32		
ABB	10/4	27	1	3.79	0.41		
BAB	5/2	37	1	3.2	0.63		
AAB	10/4	37	1	4.32	0.41		
BBA	5/2	27	4	9.22	0.26		

4

4

Revista de Ingeniería en Industrias Alimentarias, Volumen 1, Número 2-B, Julio-Diciembre de 2024 Reserva de derechos al uso exclusivo No. 04-2023-122017411500-102 ISSN: en trámite | www.revistaiia.mx

27

37

10/4

5/2

AAA 10/4	37	4	12.9	1.99
----------	----	---	------	------

3. Resultados

Revista de

Para el cálculo de los efectos se utiliza el algoritmo Box, Hunter y Hunter (Bartés et al. 1998), los valores obtenidos de los efectos de interacción generan el modelo de regresión lineal para polifenoles (1) v flavanoles (2).

y = -9.66 + 1.150A + 0.304B + 7.41C - 0.0315AB - 0.0315B - 0.0315AB - 0.035B - 0.035B - 0.035B -0.689AC - 0.1873BC - 0.02507ABC(1)

y = -2.439 + 0.37A + 0.1060B + 0.995C - 0.000B + 0.0000B + 0.000B +0.01433*AB* - 0.1849*AC* - 0.044*BC* - 0.00813*ABC* (2)

Considerando los efectos más alejados de 0 de las expresiones 1 y 2, se obtiene el gradiente:

 $\nabla(y_0)^T = (1.15 - 0.689C, 0.304, 7.41 - 0.689A)$ (3)

 $\nabla(y_0)^T = (0.37 - 0.1849C, 0.1060, 0.995 - 0.1060, 0.995)$ 0.1849*B*) (4)

Para $\nabla(y_0)^T = (0)$, se genera el sistema de ecuaciones para 3:

$$1.15 - 0.689C = 0$$

$$0.304 = 0$$

$$7.41 - 0.689A = 0$$

Y para (4):

0.37 - 0.1849C = 00.1060 = 0

$$0.1000 = 0$$

 $0.995 - 0.1849B = 0$

En ambos sistemas no se presentan puntos de inflexión ni críticos.

El efecto estandarizado es presentado a partir de los diagramas de Pareto de la figura 1.



Fig. 1. Diagrama de Pareto para efectos principales. Factor A correspondiente a acidez, B a temperatura y C tiempo de extracción.

4. Conclusiones

Los resultados de los efectos estudiados pueden ser trascendentes al momento de considerar el escalamiento del proceso, en razón del costo de producción, ya que los valores de mayor extracción se obtienen con los niveles altos. El conocimiento de la cinética de extracción para este producto en particular favorecería considerablemente la toma de decisiones. Los resultados muestran un comportamiento favorable en la extracción a la par de los polifenoles y los

flavanoles, ya que estos últimos no muestran descomposición o alteración con la acidez y temperatura dentro de los rangos trabajados.

Referencias

Cáceres-Roa, S.A., López-Giraldo, L.J., & Muvdi-Nova, C.J. (2023). Extracción de polifenoles: una comparación a partir de cáscara de cacao

húmeda vs cáscara de cacao secada. Ingeniería y competitividad, 25(2).

- Dailey, A. & Vuong, V. (2015). Effect of Extraction Solvents on Recovery of Bioactive Compounds and Antioxidant Properties from Macadamia (Macadamia Tetraphylla) Skin Waste. Food Science & Technology, 1115646, 10.
- Gutiérrez, G.P., Díaz C.L., & Guzmán S.M., (2009). Elementos de diseño de experimentos, México: Astra Ediciones.
- Navarro-Hoyos, M., Alvarado-Corella, D., Moreira-González, I., Arnaez-Serrano, E., & Monagas-Juan, M. (2018). Polyphenolic composition and antioxidant activity of aqueous and ethanolic extracts from *Uncaria tomentosa* bark and leaves. Antioxidants. 7(5):65.
- Portillo, L.D. (2017). Efecto del procesado en el contenido y perfil de polifenoles de cacao.
- Prat, B.A., Tort-Martorell, L., Xavier, G.C. & Pere, P.F., (1998). Control y Mejora de la Calidad, Ediciones UPC.

Shirmohammadli, Y., Efhamisisi, D., & Pizzi, A. (2018). Tannins as sustainable raw material for green chemistry: A review. Industrial Crops and Products. 126:316 – 332.

DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.10.034.

- Toro-Uribe, S., Estupiñan, R., López-Giraldo, L. J. (2014). Cocoa husk as a source of natural phenolic antioxidants: comparison of polyphenols and antioxidant activity in Theobroma cacao beans and husk. Rev. Facultad Nacional de Agronomía. 67(2):664 -668.
- Valencia-Avilés, E., Ignacio-Figueroa, I., Sosa-Martínez, E., Bartolomé-Camacho, M.C., Martínez-Flores, H.E., & García-Pérez, M. E. (2017). Polifenoles: propiedades antioxidantes y toxicológicas. Revista de la Facultad de Ciencias Químicas, (16), 15-29.
- Villamizar-Jaimes, A. & López-Giraldo, L.J. (2017). Cáscara de cacao fuente de polifenoles y fibra: simulación de una planta piloto para su extracción. 22(1):75-83.