



INSTITUTO DE
INGENIERÍA
QUÍMICA



UNIVERSIDAD
DE LA REPUBLICA
URUGUAY

Modelado del secado de descortezado de pino y efecto en la capacidad antioxidante del extracto

Modelado del secado de descortezado de pino en lecho fijo con flujo de aire a
través y evaluación del efecto de la temperatura del aire de entrada en la
capacidad antioxidante del extracto

Gustavo José Meghirditchian Barbieri

Programa de Posgrado en Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Universidad de la República

Montevideo – Uruguay

Abril de 2023



INSTITUTO DE
INGENIERÍA
QUÍMICA



UNIVERSIDAD
DE LA REPUBLICA
URUGUAY

Modelado del secado de descortezado de pino y efecto en la capacidad antioxidante del extracto

Modelado del secado de descortezado de pino en lecho fijo con flujo de aire a través y evaluación del efecto de la temperatura del aire de entrada en la capacidad antioxidante del extracto

Gustavo José Meghirditchian Barbieri

Tesis de Maestría presentada al Programa de Posgrado en Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería de la Universidad de la República, como parte de los requisitos necesarios para la obtención del título de Magíster en Ingeniería Química.

Director:

PhD. Prof. Berta Zecchi

Director académico:

PhD. Prof. Berta Zecchi

Montevideo – Uruguay

Abril de 2023

Meghirditchian Barbieri, Gustavo José

Modelado del secado de descortezado de pino y efecto en la capacidad antioxidante del extracto

/ Gustavo José Meghirditchian Barbieri. - Montevideo: Universidad de la República, Facultad de Ingeniería, 2023.

XIV, 105 p.: il.; 29, 7cm.

Director:

Berta Zecchi

Director académico:

Berta Zecchi

Tesis de Maestría – Universidad de la República, Programa en Ingeniería Química, 2023.

Referencias bibliográficas: p. 94 – 100.

1. Modelado de secado, 2. Difusividad, 3. Descortezado de pino, 4. Capacidad antioxidante. I. Zecchi, Berta, . II. Universidad de la República, Programa de Posgrado en Ingeniería Química. III. Título.

INTEGRANTES DEL TRIBUNAL DE DEFENSA DE TESIS

Prof. Sofía Barrios

Prof. Leonardo Clavijo

Prof. José Cataldo

Montevideo – Uruguay

Abril de 2023

RESUMEN

La corteza de pino se obtiene como subproducto del proceso de aserrío de pino. Uruguay presenta un suministro potencial de 60.000 toneladas (bs) anuales de corteza de pino. Las grandes cantidades generadas y las pocas alternativas de uso hacen interesante evaluar alternativas para su valorización, dentro de las cuales se destaca la obtención de extractos fenólicos con capacidad antioxidante. Una etapa necesaria del procesamiento de la corteza de pino, previo a la extracción de los compuestos fenólicos, es el secado. Es relevante conocer la cinética de secado del descortezado para el dimensionamiento y simulación del proceso. Además, se debe evaluar si la calidad de los extractos de compuestos fenólicos se ve afectada por las condiciones de secado.

En esta tesis se estudió el secado del descortezado de pino en lecho fijo con flujo de aire a través y la influencia de la temperatura del aire de secado en el contenido fenólico y capacidad antioxidante del extracto. Se desarrolló un modelo fenomenológico para el secado del descortezado de pino en lecho fijo con flujo de aire a través, basado en los balances diferenciales de masa y energía dentro de la partícula y a lo largo de la altura de lecho. Para las condiciones de equilibrio se utilizó el modelo de Hailwood-Horrobin.

Se caracterizó el descortezado de pino, se determinaron experimentalmente las isotermas de desorción y se estimaron los parámetros del modelo de Hailwood-Horrobin, obteniéndose buenas correlaciones para el ajuste y la validación del modelo (r^2 de 0,995 y 0,997 respectivamente). Se realizaron corridas experimentales de secado a cinco temperaturas entre 35 y 85 °C en un secador piloto. El modelo de secado fue ajustado y validado satisfactoriamente (r^2 de 0,992 y 0,981 respectivamente). Como resultado del ajuste se obtuvo una difusividad efectiva del agua en la corteza (dependiente de la humedad y temperatura del descortezado) cuyo valor se encontró en el orden de otros valores reportados en bibliografía.

Para evaluar la influencia de la temperatura del aire de secado en la calidad del extracto, se realizaron extracciones del descortezado secado a diferentes temperaturas y se analizó el contenido fenólico y la capacidad antioxidante del

extracto. Se realizaron 3 replicas genuinas (secado + extracción + análisis), donde el secado se realizó a 45, 65, 85 y 105 °C hasta humedades finales en torno a 0,11 (bs). Analizados los resultados, no se encontró evidencia significativa para concluir que la temperatura de secado tiene influencia en el contenido fenólico ni en la capacidad antioxidante del extracto.

El secado del descortezado de pino con aire entre 45 y 105 °C no generó cambios significativos ni en el contenido fenólico ni en la capacidad antioxidante de los extractos obtenidos. De las temperaturas de secado ensayadas, 105 °C sería la temperatura más adecuada desde el punto de vista energético.

Palabras claves:

Modelado de secado, Difusividad, Descortezado de pino, Capacidad antioxidante.

ABSTRACT

Pine bark is obtained as a by-product of the sawmill industry. Uruguay has a potential supply of 60,000 tons (bs) per year of pine bark. Currently, it represents a problematic waste due to the large amounts generated and the few alternatives of use. Among the potential recovery alternatives, obtaining phenolic extracts with antioxidant capacity from pine bark stands out. In this process, a drying stage is mandatory. Therefore it is relevant to know the drying kinetics for process simulation and equipment sizing. In addition, influence of drying conditions on the extracts' antioxidant capacity must be assessed.

In this work, fixed-bed drying of pine bark was studied, as well as the influence of drying air temperature on the phenolic content and antioxidant capacity of the final pine bark extract. A phenomenological model for fixed-bed pine bark drying was developed, based on differential mass and energy balances within the particle and across bed height. For equilibrium conditions the Hailwood-Horrobin model was used.

Pine bark was characterized, desorption isotherms were experimentally determined and the parameters of the Hailwood-Horrobin model were fitted, obtaining good correlations for model fit and validation (r^2 of 0,995 and 0,997). Experimental drying runs were carried out at five temperatures between 35 and 85 °C in a pilot dryer. The drying model was successfully fitted and validated (r^2 of 0,992 and 0,981). As a result of parameter fitting, pine bark's moisture effective diffusivity was obtained (as a function of bark's temperature and moisture) and its value was within the order of magnitude of other values reported in the literature.

To evaluate the influence of drying air temperature on the quality of the extract, pine bark was dried at different temperatures and the resulting phenolic content and antioxidant capacity of the extract was analyzed. Three genuine replicates (drying + extraction + analysis) were performed at 45, 65, 85 and 105 °C, until final moisture content was around 0,10 (wb). There was no significant evidence to conclude that drying temperature has an influence on the phenolic content or antioxidant capacity of the extract.

Pine bark drying between 45 and 105 °C did not generate significant changes neither in the phenolic content nor in the antioxidant capacity of the obtained extracts. Among every drying temperature assayed, 105 °C would be optimal from an energy saving standpoint.

Keywords:

Drying model, Diffusivity, Pine Bark, Antioxidant Capacity.

Lista de figuras

1.1	Plantación de pino. <i>Fuente: Bergadder - Pixabay</i>	2
1.2	Corteza de pino. <i>Fuente: Producción Propia</i>	2
2.1	Aspecto del descortezado de pino.	14
2.2	Estructura general de compuestos fenólicos	15
2.3	Tamaño publicaciones Drying Technology.	17
2.4	Esquema de un secador de banda industrial con flujo de aire a través. <i>Fuente: Whengzou Chang Machinery Co.</i>	19
2.5	Esquema genérico de isoterma de desorción/sorción.	20
2.6	Esquema genérico de curva característica de secado.	23
2.7	Parametrización del lecho. <i>Fuente: Producción propia</i>	26
2.8	Esquema de extractor tipo Rotocel. <i>Fuente: Treybal (1955)</i>	34
3.1	Esquema del secador piloto de lecho fijo con flujo de aire a través.	38
3.2	Esquema conceptual del recipiente utilizado en el método gravimétrico. <i>Fuente: Producción propia</i>	41
3.3	Descortezado seco molido y tamizado. <i>Fuente: Producción propia</i>	49
4.1	Dist. del tamaño del lado de partícula, LOTE 1	55
4.2	Dist. del tamaño del lado de partícula, LOTE 2	56
4.3	Distribución de espesores de partícula para el LOTE 1	56
4.4	Distribución de espesores de partícula para el LOTE 2	57
4.5	Correlación entre los datos experimentales y teóricos para el ajuste del modelo.	59
4.6	Correlación entre los datos experimentales y teóricos para la validación del modelo.	59
4.7	Isoterma a 35 °C.	60
4.8	Isoterma a 45 °C.	60

4.9	Isoterma a 55 °C.	61
4.10	Cinéticas de secado LOTE 1.	63
4.11	Curvas características de la cinética de secado para LOTE 1	63
4.12	Correlación para el ajuste del modelo de secado.	67
4.13	Correlación para la validación del modelo de secado.	68
4.14	Curva experimental de secado vs simulada mediante el modelo.	68
4.15	Perfiles de humedad según altura de lecho y temperatura de entrada.	70
4.16	Perfil de humedad según distintos espesores de partícula a diferente alturas de lecho.	73
4.17	Gráfico de la función objetivo del óptimo energético.	74
4.18	Perfil de humedad según la altura del lecho para la temperatura óptima de secado al final del mismo.	75
4.19	Perfil de temperatura interior del descortezado.	76
4.20	Temperaturas del aire de salida experimentales en función del tiempo.	77
4.21	Temperaturas del aire de salida simuladas en función del tiempo.	78
4.22	Curvas de secado para el LOTE 2	79
4.23	Comparación de curvas de secado a 45 °C entre LOTE 1 y 2.	80
4.24	Comparación entre curvas de secado a 85 °C entre LOTE 1 y 2.	80
4.25	Curvas de secado a 45 °C simuladas variando el espesor del descortezado.	81
4.26	Curvas de secado a 85 °C simuladas variando el espesor del descortezado.	82
4.27	Distribución de tamaños para el descortezado seco molido para diferentes ensayos.	82
4.28	Distribución de tamaños para el descortezado seco molido para diferentes ensayos.	83
4.29	Resultados de contenido de fenoles totales en extracto.	84
4.30	Resultado de capacidad antioxidante FRAP en extracto.	86
1.1	Curvas de secado utilizando la humedad adimensional para el LOTE 1.	102

Lista de tablas

3.1	Actividad de agua de sales.	42
3.2	Resumen de ecuaciones utilizadas en la resolución numérica del modelo.	46
3.3	Código de referencia de ensayos.	53
4.1	Tabla de humedad inicial para cada partida de descortezado. . .	54
4.2	Valor de densidad promedio para el descortezado húmedo de ambos lotes, junto con su desviación estandar.	57
4.3	Valores ajustados de los parámetros de la isoterma.	58
4.4	Comparación bibliográfica de parámetros de isoterma.	61
4.5	Condiciones del aire de entrada para las corridas de ajuste. . . .	62
4.6	Condiciones del aire de entrada para las corridas de validación. .	62
4.7	Valores ajustados para los parámetros del modelo de secado. . .	64
4.8	Resumen para las difusividades efectivas reportadas en bibliografía.	64
4.9	Tiempo requerido hasta alcanzar una humedad de 10 % para diferentes temperaturas del aire de entrada	69
4.10	Tiempo requerido hasta alcanzar una humedad de 10 % para diferentes espesores de partícula de descortezado	71
4.11	Tiempo requerido para alcanzar una humedad de 10 % para los dos lotes ensayados.	79
1.1	Resultados de los ensayos de contenido fenólico	103
1.2	Resultados de los ensayos de capacidad antioxidante FRAP . . .	104

Tabla de contenidos

Lista de figuras	VI
Lista de tablas	VIII
Lista de símbolos	VIII
Notaciones	VIII
Lista de siglas	VIII
1 Introducción	1
1.1 Introducción General	1
1.1.1 Problemática	2
1.1.2 Solución a estudiar	3
1.1.3 Relevancia del presente trabajo	3
1.2 Antecedentes del secado de descortezado	4
1.3 Antecedentes del estudio de la influencia del secado en la capacidad antioxidante del extracto	7
1.4 Antecedentes de la extracción de descortezado de pino	10
1.5 Objetivos	11
1.5.1 Objetivos generales	11
1.5.2 Objetivos específicos	12
2 Marco Teórico	13
2.1 Corteza de pino	13
2.1.1 Composición	14
2.1.2 Compuestos fenólicos del descortezado	14
2.2 Secado	16

2.2.1	Definición	16
2.2.2	Introducción	16
2.2.3	Objetivos del secado	17
2.2.4	Tipos de secadores	18
2.2.5	Parámetros relevantes del secado	19
2.2.6	Mecanismos de secado	23
2.3	Modelado del secado del descortezado de pino	24
2.3.1	Balances en el descortezado	26
2.3.2	Balances en el aire	30
2.3.3	Condiciones de equilibrio en la interfase sólido-gas	32
2.4	Extracción	32
2.4.1	Definición	32
2.4.2	Introducción	32
2.4.3	Preparación del descortezado para extracción	33
2.4.4	Tecnologías de extracción sólido-líquido	33
2.4.5	Tipos de equipo para la extracción sólido-líquido convencional	34
2.4.6	Condiciones de extracción	35
3	Materiales y Métodos	37
3.1	Materia prima	37
3.2	Secador piloto de laboratorio	37
3.3	Determinaciones experimentales para el modelado de la cinética de secado	38
3.3.1	Caracterización del descortezado	38
3.3.2	Cinéticas de secado	41
3.3.3	Estimación de los parámetros del modelo de secado	43
3.4	Determinaciones experimentales para evaluar el efecto de la temperatura de secado en la capacidad antioxidante del extracto	48
3.4.1	Preparación de la muestra para la extracción de compuestos fenólicos	48
3.4.2	Extracción de compuestos fenólicos del descortezado	49
3.4.3	Determinación del contenido fenólico	50
3.4.4	Determinación de la capacidad antioxidante FRAP	51
3.4.5	Tratamiento estadístico de los datos	52

4	Discusión y Resultados	54
4.1	Caracterización del descortezado	54
4.1.1	Determinación de humedad inicial	54
4.1.2	Determinación de distribución de tamaños del descortezado	54
4.1.3	Determinación de densidad aparente	57
4.1.4	Fracción de lecho vacío	58
4.1.5	Determinación de la superficie específica de la partícula	58
4.2	Determinación de la cinética de secado	58
4.2.1	Determinación de isoterma de desorción del descortezado	58
4.2.2	Ensayos experimentales de cinética de secado para LOTE 1	61
4.2.3	Estimación de parámetros del modelo de secado	64
4.2.4	Sensibilidad del tiempo de secado con la temperatura del aire	67
4.2.5	Sensibilidad del tiempo de secado con el espesor	71
4.2.6	Determinación de la temperatura óptima desde el punto de vista energético	73
4.2.7	Temperatura del sólido	75
4.3	Estudio de la influencia de la temperatura del aire de secado en la capacidad antioxidante del extracto	78
4.3.1	Secado del descortezado	78
4.3.2	Extracción del descortezado seco	82
4.3.3	Análisis del contenido fenólico del extracto	83
4.3.4	Análisis de la capacidad antioxidante FRAP del extracto	86
4.3.5	Análisis de la influencia de la temperatura de secado en el contenido fenólico y capacidad antioxidante del extracto	88
5	Conclusiones	90
	Referencias bibliográficas	93
	Glosario	99
	Apéndices	100
	Apéndice 1 Resultados experimentales complementarios	101
	1.1 Réplicas de las curvas de secado para LOTE 1	101

1.2	Resultados Folin	102
1.3	Resultados capacidad antioxidante FRAP	103

Capítulo 1

Introducción

El presente trabajo se encuentra enmarcado en un proyecto global, cuyo desafío es el de re-valorizar algunos subproductos agroindustriales uruguayos. Dentro de dichos subproductos se encuentran el orujo de manzana, cáscara de arroz, descortezado de eucaliptus y descortezado de pino, entre otros. Para el caso particular del descortezado de pino, se estudia su procesamiento para la obtención de extractos con capacidad antioxidante; poniendo énfasis en el secado de la corteza (acondicionamiento de materia prima) y extracción de los compuestos fenólicos con capacidad antioxidante.

La motivación de este trabajo surge de esto último: estudiar el secado de la corteza y su influencia en la etapa posterior de extracción de compuestos fenólicos con capacidad antioxidante. Se busca optimizar, no solo el tiempo y eficiencia del secado, sino también la integridad del producto de interés, en este caso particular los compuestos fenólicos con capacidad antioxidante.

A continuación se realiza una introducción de manera de acercar al lector a los temas centrales relacionados con el presente trabajo, se presentan y justifican los objetivos de esta tesis .

1.1. Introducción General

La corteza de pino se obtiene como subproducto del proceso de aserrío de troncos de pino. Se estima que en el año 2020, se aserraron 348.826.300 m³ de madera de coníferas en el mundo (FAOSTAT, [2022](#)).



Figura 1.1. Plantación de pino. *Fuente:* Bergadder - Pixabay



Figura 1.2. Corteza de pino. *Fuente:* Producción Propia

En Uruguay se forestan dos tipos de pino, Ellioti y Tadea, siendo este último el mayoritario. Al año 2019, en Uruguay, se estima que se plantaron unas 160.000 ha de pino (Soust, 2019), lo que (considerando los ciclos locales de crecimiento) implica un suministro anual del orden de 3 millones de m^3 (Dieste et al. 2019). Considerando que la corteza representa aproximadamente un 5% del volumen total del tronco y que la densidad de la corteza es $380 \text{ kg}/m^3$, se estima que Uruguay presenta un suministro potencial de 60.000 toneladas (bs) anuales de corteza de pino (Xavier et al. 2021). En función de las plantaciones actuales de pino en el país se proyecta que, para el año 2030, dicho valor potencial descenderá al orden de las 20.000 toneladas (bs) (UruguayXXI, 2016).

1.1.1. Problemática

Actualmente la corteza de pino representa un residuo problemático debido a las grandes cantidades generadas y las pocas alternativas para su uso. En Uruguay las leyes gubernamentales (Uruguaya, 2019) prohíben su disposición en suelo sin tratamiento previo. El uso más común para el descortezado de pino es como combustible para la generación de energía eléctrica (Dieste et al. 2016). Dicha solución no es completamente satisfactoria debido a que: (1) En Uruguay, actualmente la rentabilidad de generar energía eléctrica a partir de biomasa se ve disminuida por la expansión local de la capacidad de generación de energía eólica; (2) El descortezado de pino contiene una alta cantidad de sales inorgánicas que reducen el punto de fusión de las cenizas, acarreando posibles problemas de corrosión en los metales del hogar de los generadores de vapor; (3) Los pinos uruguayos crecen en suelos arenosos, por lo que es común la contaminación del descortezado con arena, causando obstrucciones en las entradas de aire al hogar de los generadores de vapor por culpa de la mezcla

parcialmente fundida de corteza y arena (Melissari, 2012).

1.1.2. Solución a estudiar

En la búsqueda de valorizar este subproducto, se evalúa la alternativa del procesamiento de la corteza de pino para la obtención de extractos fenólicos con capacidad antioxidante. Dicho extracto puede utilizarse posteriormente como aditivo alimentario, cosmético, farmacéutico, entre otros (Xavier et al. 2021). Someter al descortezado de pino a una extracción presenta doble ventaja ya que no solo se obtiene un compuesto de alto valor agregado a partir del subproducto, sino que se pueden retirar de la matriz sólida (subproducto de la extracción) las arenillas y sales inorgánicas que puedan causar problemas al utilizarse como combustible (Liu et al. 2018).

1.1.3. Relevancia del presente trabajo

Por tratarse de un subproducto con alta humedad, el descortezado de pino es susceptible a la degradación por ataque microbiano. Wihersaari (2005) realizó estudios acerca del almacenamiento de productos derivados de la madera y comprobó que al almacenar a mayor humedad se tienen las mayores pérdidas de masa seca. Chips de madera con humedades de 20, 42 y 51 % (bh) presentaban pérdidas mensuales de masa seca de 0.23, 1.1 y 2.2 g/100gss. Se ha demostrado que los compuestos fenólicos son degradados por la descomposición microbiana o por el ataque microbiano, si la materia prima no es acondicionada adecuadamente (Corte-Real et al. 2021). Debido a esto el descortezado de pino debe secarse para su correcta conservación durante el almacenamiento. En general, humedades del orden de 10 % (bh) son consideradas adecuadas para evitar el ataque microbiano.

Siendo un producto natural, las características del descortezado son bastante variables con la época del año y lugar de cultivo (Jyske et al. 2020). Mediante experiencias previas se encontró que la humedad de ingreso del descortezado no es ajena a dicha variabilidad, pudiendo encontrar humedades de entre 100 % hasta 200 % (bs) (H. Holmberg y Ahtila, 2006)(Halmemies et al. 2021).

Obtener un simulador para el secado del descortezado de pino es altamente valioso debido a que los parámetros del secado pueden variar radicalmente lote a lote. Estimar el tiempo de secado necesario permite, entre otras cosas, optimi-

zar el gasto energético, mantener la calidad del producto final y optimizar los tiempos de la cadena productiva. Además, siendo el descortezado un producto combustible, conocer la temperatura del descortezado durante el secado puede ayudar a la prevención de incendios evitando la excesiva emanación de volátiles orgánicos combustibles (Pang y Mujumdar, 2010). Para obtener un simulador rápido y preciso, es imprescindible desarrollar un modelo del sistema de secado que realice las simplificaciones necesarias que no vayan en detrimento de la precisión de las respuestas de las variables de interés (ej: humedad del sólido, temperatura del aire a la salida, etc.). Lograr un modelo de rápida respuesta es valioso por su potencial aplicación en sistema de control “en línea”.

Por otra parte, la etapa de secado también tiene implicancia directa en el rendimiento del proceso global. Los extractos con capacidad antioxidante del descortezado de pino suelen ser compuestos cuya estructura está comprendida por cadenas de anillos fenólicos. Los extractos fenólicos son susceptibles a la degradación, debido a que los radicales fenólicos son altamente inestables y pueden polimerizar o formar anillos (Routa et al. 2021). A su vez, las altas temperaturas pueden producir descomposición térmica en algunos de los componentes del extracto o bien promover su liberación como volátiles orgánicos (USForestService, 1970). Para algunos tipos de maderas como Aspen y Duglasfir, se tienen registros de reacciones de oxidación apreciables a partir de los 40 °C durante el almacenamiento (Krigstin y Wetzel, 2016). Sin embargo, el comportamiento de los compuestos fenólicos del descortezado durante el secado con aire caliente no es comprendido en profundidad (Jylhä et al. 2021).

1.2. Antecedentes del secado de descortezado

En la bibliografía existen varios trabajos publicados que tratan sobre el secado de descortezado de pino en lechos fijos con flujo de aire a través. Los principales desafíos del descortezado son su heterogeneidad, forma irregular y gran distribución de tamaños. Por esta misma razón, algunos autores modelan la cinética de secado del descortezado basándose en estimaciones empíricas. H. Holmberg et al. (2011), entiende que la variabilidad intrínseca de las propiedades físicas y de composición del descortezado implica que el modelado de su secado solo sirve para obtener estimaciones gruesas de la velocidad de secado. En su trabajo se determinan experimentalmente las curvas de secado para el

secado en lecho fijo de descortezado de abedul con aire a través, obteniendo correlaciones empíricas para la cinética de secado. Se varía la altura del lecho (50, 150 y 250 mm) y la temperatura del aire de secado (50, 70, 90 y 110 °C), mientras que la velocidad del aire de secado se mantiene constante en 0.75 m/s. Se observó que, dentro del rango de variables utilizadas, predominaban distintas zonas de la curva características de secado. Tal como se explicará más adelante en la sección de *Marco Teórico*, las diferentes zonas de la curva característica de secado están relacionadas con los mecanismos de transferencia de humedad en el secado. Esto indica que para ciertas condiciones ensayadas por H. Holmberg predominaba la resistencia a la transferencia de masa en el gas y en otras donde predominaba la resistencia de transferencia de masa en el sólido.

Algunos autores profundizan “más allá” de correlaciones empíricas, incluyendo balances de masa y relaciones de equilibrio dadas por la isoterma de desorción. Huttunen et al. (2017), realiza un modelado de la cinética de secado, para el descortezado de pino en lecho fijo con aire a través, donde se divide al lecho en varias secciones en las que se resuelven balances de calor y masa. Se asume que no hay resistencia a la transferencia de humedad en el interior de la corteza, por lo que el modelo tiene como parámetro de ajuste el coeficiente volumétrico de transferencia de calor convectivo del aire. Además, en dicho modelo se contemplan tres fracciones de diferente tamaño de corteza en el lecho, teniendo en cuenta la heterogeneidad característica del descortezado. Al resolver el modelo, se describen los cambios en la temperatura y humedad del descortezado y del aire a lo largo del secado. El ajuste del modelo se realizó contra valores experimentales de pérdida de masa en el lecho, obteniéndose buenas correlaciones entre los valores predichos y los valores prácticos. Para la simulación se utilizó una lecho de altura 67 cm y diámetro 40 cm, con una velocidad de aire (medida en lecho vacío) de 0.4 m/s y se varió la temperatura del aire de ingreso entre 50 °C y 130 °C. Se obtuvieron coeficientes volumétricos de transferencia de calor de 0.9 kW/m³C para las fracciones más grandes (> 10 mm) y 2 kW/m³C para las fracciones más pequeñas (< 2 mm). Para el caso del pino, más del 70 % de la corteza total pertenecía a la fracción > 10 mm y sólo 2 % pertenecía a la fracción < 2 mm. Vale la pena remarcar que el modelo propuesto por Huttunen no da un buen ajuste bajo condiciones donde la resistencia a la transferencia de masa dentro de la corteza sea comparable o

superior a la de transferencia de masa en el gas.

Azzouz et al. (2018), realiza un modelado fenomenológico del secado de madera de pino, contemplando la resistencia a la transferencia de masa interna. Plantea un modelo fenomenológico, considerando la transferencia de agua desde el sólido hasta el aire. Para ello resuelve ecuaciones de transferencia y balances de calor y masa. El modelo presenta como parámetro de ajuste la difusividad efectiva. Azzouz considera que la difusividad efectiva depende de la temperatura (T) y de la humedad del descortezado (X), según la Ec. 1.1 :

$$D = D_{298K} \exp\left(k_1\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right) \exp(X(AT + B)) \quad (1.1)$$

Los parámetros de la difusividad son ajustados a cinéticas de secado experimentales, realizadas en un secador convectivo con la madera en formato de tablas de 2 cm de espesor. La temperatura, humedad relativa y velocidad del aire se mantuvieron constantes durante el secado.

En la misma línea, Eitelberger y Hofstetter (2011a) realiza un modelado fenomenológico que, además de contemplar las ecuaciones de transferencia y balances de calor y masa, incluye el encogimiento del sólido. La difusividad nuevamente se modela dependiente de la humedad y temperatura del sólido. El modelo se ajusta contra ensayos experimentales de secado de varios tipos distintos de madera. Los resultados para la difusividad obtenidos son comparables con los del modelado de Azzouz para la madera de pino.

Por su parte, A. Holmberg et al. (2016) realiza ensayos a pequeña escala (chips de descortezado individuales) para medir la difusividad del agua dentro del descortezado de pino. Los resultados obtenidos por Holmberg son bastante superiores a los reportados por Azzouz y Eitelberger (2 órdenes de magnitud) a 25 °C.

Más allá del ajuste de la difusividad, la verdadera ventaja del modelado y validación de la cinética de secado radica en su capacidad de predicción para su aplicación industrial. Myllymaa et al. (2019), estudia cómo afectan los parámetros de diseño al costo del secado de chips de descortezado utilizando un secador convectivo de banda. Las variables operativas a considerar son humedades de entrada y salida del descortezado (1.3 a 0.2, 1 a 0.2 y 1.3 a 0.6, humedades en base seca), altura del lecho de descortezado (50 mm, 150 mm y

250 mm) y temperatura de entrada del aire (50 a 110 °C). Por otra parte, se considera un valor de 0.75 m/s para la velocidad del aire y 133 kg_{SS}/m³ para la densidad aparente del descortezado. Se concluye que a mayor altura de lecho (250 mm) y mayor temperatura de secado (110 °C) se obtiene el secado más económico, independientemente del cambio en la humedad del descortezado. Lo mismo se observa para los chips de madera. Además se puntualiza que el costo del precalentamiento del aire de entrada es muy significativo en el costo final del secado. Esto indica que para un costo elevado de energía térmica, puede que el óptimo económico del secador se dé a menores temperaturas de secado.

1.3. Antecedentes del estudio de la influencia del secado en la capacidad antioxidante del extracto

Vale la pena marcar que Myllymaa et al. (2019), no tiene en cuenta características de calidad del descortezado para la selección de las condiciones de secado. Esto es porque históricamente el secado del descortezado de madera tenía un enfoque para su uso como combustible. Como consecuencia se realizaban secados a altas temperaturas, sin evaluar atributos de calidad como puede ser la calidad de los extractos obtenidos. Hoy en día existen algunos trabajos publicados en lo que respecta a la evaluación del impacto de la temperatura del aire de secado en las propiedades del extracto de corteza de pino (Jylhä et al. 2021)(Routa et al. 2020).

Jylhä et al. (2021), estudió el efecto de la temperatura de secado en el contenido de taninos condensados y stilbeno del descortezado de Abeto Noruego. Allí se sometió el descortezado, previamente chipeado utilizando una malla de 25 mm x 25 mm, a secado en hornos de convección a 4 temperaturas: 40 °C, 50 °C, 60 °C y 70 °C. Periódicamente se retiraban muestras del horno para realizar cuantificaciones de humedad, total de sólidos disueltos, concentración de taninos condensados y stilbenos. Las extracciones del descortezado se realizaron con solvente acetona-agua (95:5 v/v) en ebullición. La humedad inicial reportada del descortezado es de 65 % (bh). De los ensayos de secado, se observa que para alcanzar una humedad de 10 % (bh) se precisan entre 30

a 35 hs para las temperaturas de 40 °C y 50 °C, y entre 20 a 25 hs para 60 °C y 70 °C. El contenido de taninos condensables y stilbenos presenta una disminución abrupta en las primeras horas de secado para todas las temperaturas; en las primeras 10 horas disminuyen 30 % los taninos condensados y 50 % el contenido de stilbeno. En las horas siguientes no se aprecian mayores variaciones en las concentraciones de taninos condensados y stilbeno para cada temperatura. Comparando las corridas a distinta temperatura entre sí, se aprecia una disminución significativa del contenido de taninos condensados al aumentar la temperatura, del orden de 10 % entre la corrida a 40 °C y las corridas de 60 y 70 °C (comparando a igual humedad de 10 % bh). Sin embargo, para el contenido de stilbenos no se observa una disminución significativa al comparar las corridas a distintas temperaturas. En el caso del contenido de sólidos disueltos totales, no existe disminución abrupta al inicio del secado para ninguna temperatura. Al comparar las corridas de distinta temperatura entre sí, no se observa una disminución significativa excepto por la corrida a 60 °C. Sin embargo, según los autores esto último puede haber sido resultado de una manipulación desigual durante el secado, ya que la velocidad de secado a 60 °C resultó mayor que a 70 °C. Por último, vale la pena mencionar que en la metodología experimental, antes de realizar la determinación de taninos condensados, la muestra se sometía a liofilización.

Por su parte Routa et al. (2021), estudiaron el efecto del almacenamiento en la variación de humedad, capacidad calorífica, cantidad y composición del extracto del descortezado de pino (Scots pine). El descortezado chipeado se almacenaba en pilas a la intemperie, las cuales tenían tamaños de 16.4 m x 6.2 m x 3 m (largo x ancho x alto). Se realizaban análisis periódicos a lo largo de 8 semanas, tomando diferentes muestras simultáneas de los diferentes puntos de la pila. Las extracciones del descortezado se realizaron con acetona en ebullición. El total de sólidos disueltos en el extracto disminuyó drásticamente luego de las primeras dos semanas de almacenamiento, de 9.92 a 6.87 g/100gss. Luego de 8 semanas el total de sólidos disueltos se ubicaría en 5.55 g/100gss. Dicho extracto fue analizado mediante HPLC para clasificar y cuantificar su composición. El contenido fenólico del descortezado cae drásticamente en las primeras dos semanas de almacenamiento, de 3.88 mg/gss hasta 0.30 mg/gss, medido por cromatografía de gas con detector de masa. Vale la pena marcar que la temperatura de la mayor parte de la pila de descortezado se mantuvo

en aproximadamente 60 °C durante las primeras tres semanas, disminuyendo linealmente hasta 25 °C luego de 8 semanas. Por su parte la humedad disminuyó cuasi-linealmente a lo largo del almacenamiento, desde 47.5 % hasta 31.5 % (bh). Habiendo estado expuesto a estas condiciones por un tiempo tan prolongado, seguramente la pila de descortezado haya sufrido una degradación térmica y microbiológica marcada, reflejada en su disminución de contenido fenólico y extractos totales.

En simultaneo a su estudio de corteza de pino, Routa et al. realizaron el mismo estudio para descortezado de Abeto Noruego. El total de sólidos disueltos en el extracto de la corteza disminuyó drásticamente luego de las primeras dos semanas de almacenamiento, de 11.8 a aproximadamente 8 g/100gss, manteniéndose constante en este valor por el resto del almacenamiento. Las pérdidas de masa seca durante el almacenamiento se ubicaron en 6 % mensual. Vale la pena marcar que la temperatura de la mayor parte de la pila de descortezado se mantuvo en aproximadamente 50 °C a partir de la primer semana de almacenamiento y la humedad se mantuvo relativamente constante en 55-60 % (bh).

Otros sustratos, además de los derivados de la madera, también han sido sujetos a estudio de la influencia de la temperatura del aire de secado en la capacidad antioxidante del extracto. En bibliografía se han reportado trabajos sobre orujo de uva, pimienta roja, cáscara de granada, entre otros. En dichos trabajos las conclusiones acerca de la influencia de la temperatura de secado en el contenido fenólico y capacidad antioxidante del extracto, suelen ser contradictorias: En algunos trabajos no se detectan diferencias significativas (Corte-Real et al. 2021)(Galaz et al. 2017), mientras que en otros sí (Guclu et al. (2021))(Oh et al. (2019)). Se destaca el trabajo realizado por Galaz et al. (2017), donde se somete la cáscara de granada a un secado por tambor a 100-120 °C. La alta velocidad de secado resulta en bajos tiempos de residencia en el secador (aprox. 7 min) para lograr la humedad final deseada. El contenido fenólico y la capacidad antioxidante no disminuye significativamente entre el sólido húmedo y seco.

1.4. Antecedentes de la extracción de descortezado de pino

Naturalmente que la cantidad de compuestos fenólicos con capacidad antioxidante presentes en el extracto depende del proceso en su totalidad. Es decir, depende del secado del descortezado y de su extracción. Para llevar a cabo los ensayos de extracción se consultó bibliografía para encontrar el proceso óptimo para alcanzar extraer la mayor cantidad de compuestos fenólicos con capacidad antioxidante. Existen varios trabajos publicados que estudian la extracción de compuestos fenólicos con capacidad antioxidante del pino y su corteza (Jablonsky et al. 2017)(Ajao et al. 2021)(Carlqvist et al. 2022).

A lo largo de los años se han estudiado varios métodos de extracción, desde los más convencionales (ej: extracción sólido-líquido, Soxhlet, etc.) hasta los más novedosos (ej: extracción con fluidos supercríticos, extracción asistida por microondas o ultrasonido, etc.). Se encuentran en bibliografía artículos que comparan la extracción del descortezado aplicando diferentes métodos. Sin embargo la mayoría de las aplicaciones de los métodos novedosos aún son a escala piloto, siendo la extracción convencional sólido-líquido el método utilizado como referencia para la extracción de compuestos fenólicos con capacidad antioxidante en biomasa. (Jablonsky et al. 2017)

En la extracción convencional sólido-líquido una masa de descortezado se pone en contacto íntimo con el solvente en un recipiente agitado por un tiempo. Luego el extracto se separa de la matriz sólida extraída, generalmente por filtración a vacío o gravedad (Treybal, 1955).

En lo que respecta a la selección del solvente, hay muchos factores que son relevantes. Tal como se desarrollará más adelante, los compuestos fenólicos con capacidad antioxidante presentes en la corteza generalmente son polifenoles de pesos moleculares variables (entre 300 y 3000 g/gmol). Dichos compuestos suelen ser solubles en agua, con excepción de los polifenoles de mayor peso molecular (Sieniawska y Baj, 2017). El tipo y cantidad de polifenoles extraídos depende en buena medida del solvente empleado y del método de extracción. Los solventes de extracción comúnmente utilizados son soluciones acuosas, soluciones alcalinas, así como mezclas de solventes orgánicos y agua. Se ha reportado en bibliografía que las mezclas de alcohol-agua son más eficientes

para la extracción de compuestos antioxidantes, que la utilización de cada compuesto por separado (Xavier et al. 2021). Dentro de los alcoholes más utilizados se encuentran el metanol y etanol, pero este último es preferido por su bajo costo y seguridad ya que se encuentra categorizado como GRAS (*Generally Recognized As Safe*) (FDA, 2022).

En la bibliografía existen varios trabajos publicados sobre la extracción convencional sólido-líquido de corteza de pino, utilizando como solvente mezclas de etanol-agua. En particular se resalta el trabajo de Xavier et al. (2021), que realiza un diseño de experimentos para optimizar la extracción de compuestos fenólicos con capacidad antioxidante de corteza de pino uruguayo. En dicho trabajo se encuentra que las condiciones óptimas se dan a una temperatura de 60 °C, solvente al 60 % en etanol-agua y relación sólido-líquido de 1:10 (m/m). Además en el mismo trabajo se realizan cinéticas de extracción, donde se observa que a partir de los 60 minutos prácticamente los compuestos fenólicos con capacidad antioxidante presentes en el descortezado ya se extrajeron en su totalidad. Tal como se detallará más adelante, estas serán las condiciones de extracción empleadas en el presente trabajo. Para dichas condiciones se encuentra un contenido fenólico del descortezado de pino de 50 mgGAE/gss y una capacidad antioxidante FRAP de 0.21 mmolAAE/gss.

Del análisis de la bibliografía resulta evidente que son varios los factores que afectan al contenido fenólico con capacidad antioxidante durante el secado. Se han reportado resultados contradictorios respecto a la influencia de la temperatura del aire de secado tuvo en el contenido fenólico y capacidad antioxidante del extracto, de aquí el interés de desarrollar esta tesis.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivos generales

Estudiar el secado del descortezado de pino en lecho fijo con flujo de aire a través, evaluando su potencial impacto en la destrucción de los compuestos fenólicos con capacidad antioxidante.

1.5.2. Objetivos específicos

- Desarrollar un modelo fenomenológico para determinar la cinética de secado del descortezado de pino.
- Obtener las cinéticas de secado a escala de laboratorio en diferentes condiciones del aire de secado para ajustar al modelo desarrollado y obtener los parámetros del modelo.
- Realizar ensayos de extracción del descortezado de pino seco obtenido en las distintas condiciones del aire de secado y cuantificar los compuestos fenólicos extraídos y su capacidad antioxidante.
- Obtener las condiciones de temperatura del aire de secado del descortezado de pino para minimizar el gasto energético en el secado y la destrucción de los compuestos fenólicos con capacidad antioxidante.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Corteza de pino

Pinus, comúnmente llamado pino, es un género de plantas pertenecientes al grupo de las coníferas. La corteza de pino es un tejido lignocelulósico situado en la periferia del tronco del pino. Se distinguen dos regiones dentro de la corteza de pino adherida al tronco: descortezado interior y exterior. Dichas regiones se diferencian entre sí por la conformación química de sus tejidos y presentan distintos espesores (interior entre 0,5 a 15 mm y exterior hasta 100 mm) (Bianchi, 2016).

El descortezado de pino obtenido en la industria es un subproducto del proceso de aserrío de troncos de pino. Se estima que la corteza acapara un 5% del volumen total del tronco de pino (Xavier et al. 2021). El descortezado de pino obtenido por aserrío suele ser bastante heterogéneo. Dado que la separación no es perfecta, es habitual encontrar pequeños trozos de madera junto a la corteza. En rasgos generales, el descortezado obtenido presenta un aspecto de espesor variable y heterogéneo, tal como se representa en la Figura 2.1.



Figura 2.1. Aspecto del descortezado de pino. En la imagen superior se muestra una partida de descortezado chipeado. En la imagen inferior se muestran chips individuales de descortezado, resaltando su heterogeneidad. *Fuente: Producción Propia*

2.1.1. Composición

El descortezado de pino presenta humedades variables, característica de su composición heterogénea, de entre 100 – 200 % (bs). La corteza de pino seca se encuentra compuesta principalmente de lignina (40-50 %), celulosa (20-30 %) y hemicelulosa (15-20 %). También contiene extractivos (15-25 %) tales como resinas, taninos, compuestos fenólicos, glucósidos, entre otros. (Fradinho et al. 2002)(Rosales-Castro et al. 2017)(Levdanskiy et al. 2021).

2.1.2. Compuestos fenólicos del descortezado

Los compuestos fenólicos presentes en el descortezado incluyen una gran variedad de monómeros, tales como flavonoides, stilbenos, lignanos (y sus respectivos glicósidos), y fenoles condensados, principalmente procianidinas. Son metabolitos secundarios alojados en los protoplastos de las células de la corteza del pino, los cuales presentan roles biológicos de protección contra herbívoros y parásitos y enlentecen los procesos de degradación. Su concentración en la corteza tiene variaciones estacionales, suele ser mayor en otoño, y también varía

con la edad del árbol (Halmemies et al. 2021)(Krigstin y Wetzel, 2016).

Los compuestos fenólicos, en general, presentan actividad antioxidante. Tal como se comentó anteriormente, comprenden un vasto grupo de compuestos de tamaño variable (masa molar entre 300 y 3000 g/gmol) cuya estructura está comprendida por cadenas de anillos fenólicos. Históricamente se clasificaban los compuestos fenólicos entre los compuestos hidrolizables (en presencia de agua caliente o enzimas tanasas) y no hidrolizables (llamados también condensados). En la categoría hidrolizables se encuentran los galotaninos y elagitaninos. En la categoría condensados se encuentran los derivados de proantocianidinas. Actualmente la clasificación se realiza según sus formulas estructurales entre 4 grupos: galotaninos, elagitaninos, taninos complejos y taninos condensados (ver Fig. 2.2).

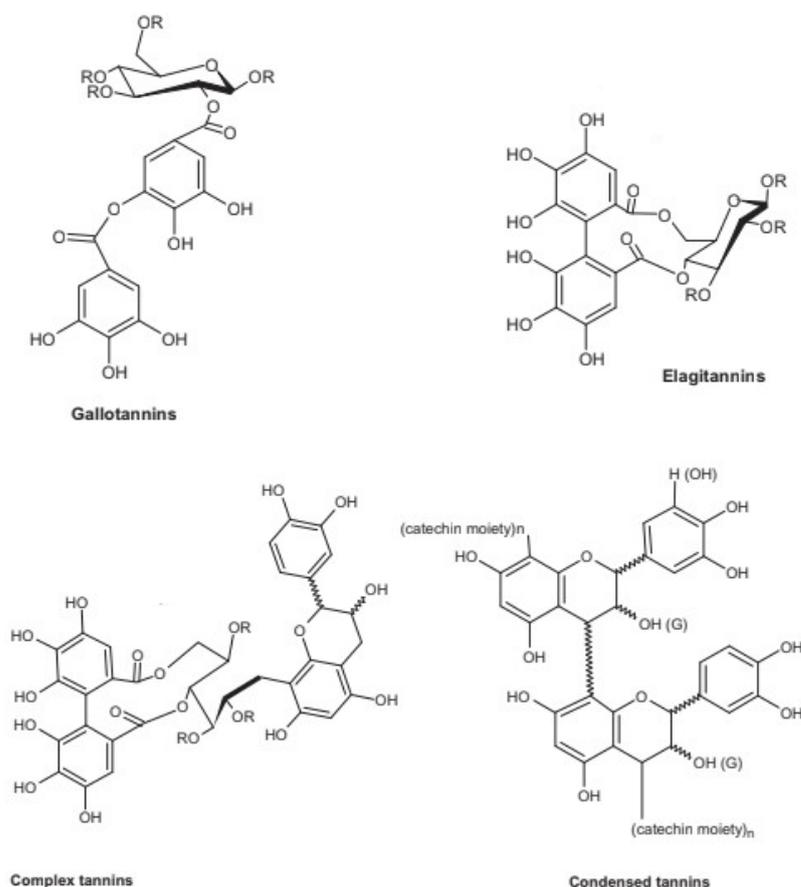


Figura 2.2. Estructura general de las 4 formulas estructurales de los compuestos fenólicos. Fuente: Sieniawska y Baj, 2017

Los compuestos fenólicos representan una pequeña fracción de la masa total del descortezado (1-5 %). A pesar de su baja concentración en la corteza, han sido foco de estudio por presentar propiedades antioxidantes y antimicrobianas que le darían un potencial alto valor de mercado (Mármol et al. 2019).

Los extractos fenólicos son altamente inestables, debido a que los radicales fenólicos pueden polimerizar o formar anillos. A su vez, las altas temperaturas pueden producir descomposición térmica en algunos de los componentes del extracto o bien promover su liberación como volátiles orgánicos(USForestService, 1970)(Krigstin y Wetzal, 2016)(Jyske et al. 2020).

2.2. Secado

2.2.1. Definición

De manera general, se puede definir al secado como una operación unitaria cuyo objetivo es separar una sustancia volátil (generalmente agua) de una matriz no volátil (sólida o líquida) mediante el uso de calor y arrastre con gas inerte (generalmente aire).

2.2.2. Introducción

El secado es una operación unitaria milenaria, sobre la cual se sigue realizando investigación extensiva hoy en día. Según Mujumdar (2006), ”(el secado) es también una de las operaciones más complejas y menos comprendidas, debido a las deficiencias y dificultades asociadas a las descripciones matemáticas de los fenómenos simultáneos (y con frecuencia acoplados y multifasicos) de transferencia de calor, materia y momento”.

El secado es una de las operaciones unitarias más intensivas en el uso de energía. Entre un 10 y 15 % del consumo energético nacional de USA, Canadá, UK y Francia se utiliza en la operación de secado (Mujumdar, 2006).

Por otra parte, existe mucha diversidad en las propiedades físicas de los distintos materiales a ser secados por lo que hay un constante desarrollo de investigación en el área. Al analizar la evolución del tamaño de las ediciones del Journal Drying Technology, de referencia internacional sobre el tema, (ver figura 2.3) se ve como persiste el interés y la investigación sobre el tema secado.

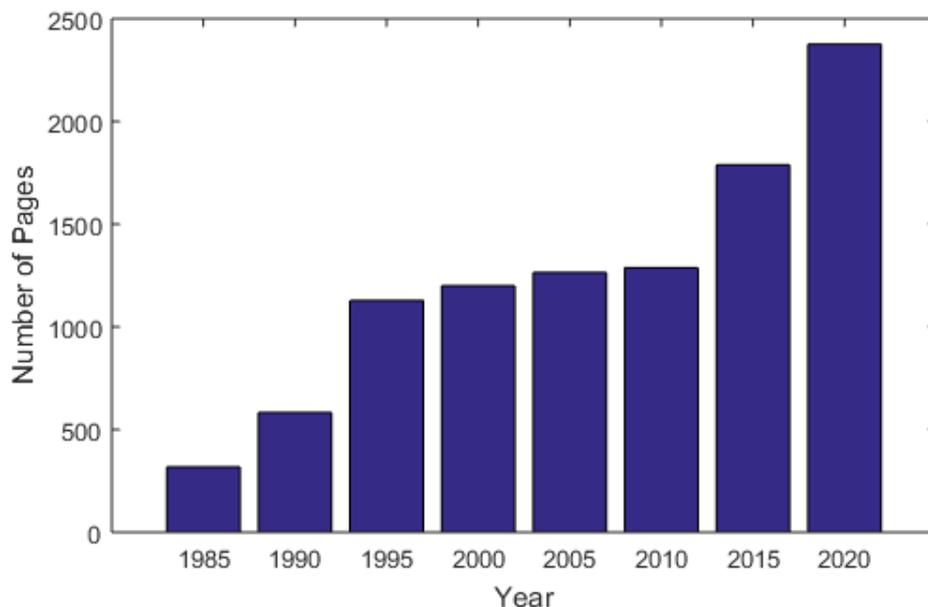


Figura 2.3. Gráfico de barras sobre el tamaño de las publicaciones del Drying Technology Journal (en ordenadas, número de páginas) según el año (en abscisas).
Fuente: Producción Propia

2.2.3. Objetivos del secado

Existen varias razones para someter a una materia prima a secado. Entre ellas se destacan (Mujumdar, 2006):

- Conservación: Disminuir el contenido de agua presente en un sólido porque disminuye su actividad de agua y por consiguiente contribuye a detener o enlentecer el crecimiento microbiano. Esta es la razón por la cual el descortezado de pino se debe someter a un secado previo a su almacenamiento.
- Transporte: El transporte de sustancias concentradas es más económico que el transporte de sustancias diluidas. Por ejemplo, obtención de clara de huevo en polvo.
- Propiedades organolépticas: Las sustancias secas adquieren nuevas propiedades que pueden resultar de preferencia por el consumidor. Por ejemplo, obtención de pasas de uva.
- Como parte del procesamiento industrial: El descortezado debe molerse para una mejor extracción y esto solo se puede realizar adecuadamente con el descortezado seco.

2.2.4. Tipos de secadores

Las materias primas a ser secadas presentan naturalezas tan diversas que existen más de 400 tipos de secadores reportados en bibliografía. Dichos secadores emplean una combinación de convección, radiación y conducción para aportar el calor necesario para evaporar la humedad del sólido. En rasgos generales, un 85 % de los secadores emplea el secado convectivo con flujo de aire caliente o gases de combustión (Mujumdar, 2006).

La selección final del secador debe contemplar el “flujo” del sólido (liquido, pasta, sólido), tiempo de residencia (segundos, minutos, horas), cantidad de agua a retirar, límites de temperatura del sólido, tamaño del sólido, etc. Siempre debe contemplarse la experiencia práctica previa (Myllymaa et al. 2019).

Pang y Mujumdar (2010) comparan el uso de tres secadores comunes en la industria (secador convectivo de banda, secador rotatorio y secador neumático) para el secado de biomasa con el fin de quemarlo para energía. Los secadores rotatorios suelen trabajar con elevadas temperaturas de gas, por lo cual no parecen ser los más adecuados para un pretratamiento previo a la extracción de compuestos fenólicos con capacidad antioxidante. Los secadores neumáticos suelen trabajar con partículas de tamaño pequeño (2-3 mm) y por tanto el descortezado húmedo debería ser molido previo a su ingreso al secador, lo que no resultaría adecuado ya que podría verse dificultado el proceso de molienda del descortezado húmedo. Además un secador neumático multietapas presenta un alto costo de instalación. Por su parte, entre los secadores analizados por Pang y Mujumdar (2010), el secador convectivo de banda es el más indicado para el secado de descortezado con baja temperatura del aire de entrada. Dependiendo de la cantidad de descortezado a procesar, podría inclusive evaluarse el secado en lecho fijo (versión discontinua del secador de banda).

Para el presente trabajo se estudiará el secado del descortezado en un lecho fijo con flujo de aire a través, simulando las condiciones del secador convectivo de banda industrial.

2.2.4.1. Secador convectivo de banda

Es uno de los secadores más versátiles disponibles. El producto a secar es transportado por una cinta y el aire caliente es forzado a circular a través del lecho

de producto. Es un secador óptimo para material particulado de diámetro entre 1 – 50 mm. Los tiempos de residencia usuales de secado suelen no superar las pocas horas (Mujumdar, 2006). Estos secadores tienen la posibilidad de acoplar varios módulos, pudiendo tener distintas velocidades de banda a distintas humedades. Además de la velocidad de banda, estos secadores permiten regular el espesor del lecho, flujo de aire, temperatura de entrada del aire y recirculación. La humedad de entrada del aire puede ser regulada a través de la recirculación.

A continuación se tiene un bosquejo del secador convectivo de banda.

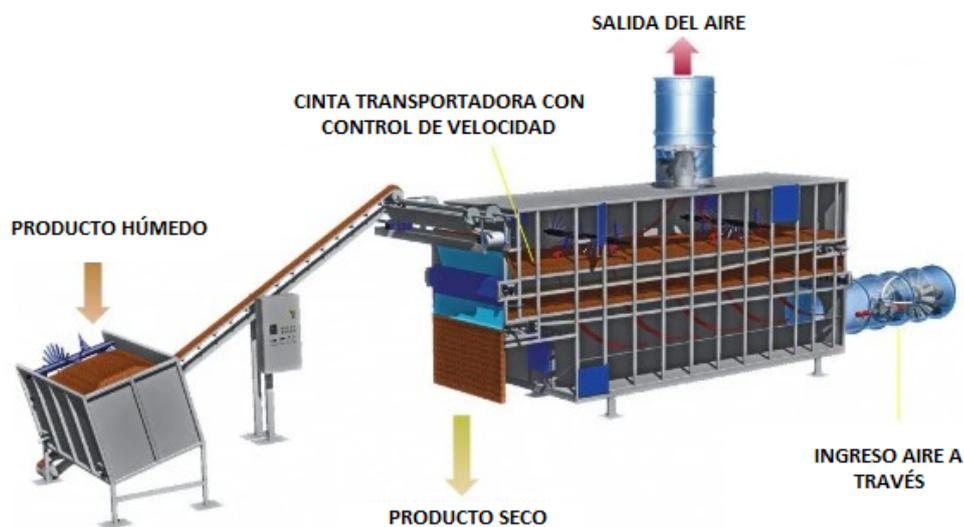


Figura 2.4. Esquema de un secador de banda industrial con flujo de aire a través.
Fuente: Whengzou Chang Machinery Co.

2.2.5. Parámetros relevantes del secado

2.2.5.1. Humedad del sólido

La cantidad de agua presente en una sustancia, se puede representar mediante la variable humedad. La humedad (en base húmeda) se define como la masa de agua por masa de sólido:

$$X_{bh} = M_{H_2O}/M_{sh} \quad (2.1)$$

La humedad (en base seca) se define como la masa de agua por masa de sólido seco y se relaciona con la humedad en base húmeda como:

$$X_{bh} = \left(1 + \frac{1}{X_{bs}}\right)^{-1} \quad (2.2)$$

2.2.5.2. Relación de equilibrio: Isotermas de desorción

La gran mayoría de los sólidos que nos rodean contienen humedad. La humedad retenida mediante enlace químico con la matriz sólida (presente en fase líquida dentro del sólido o bien atrapada dentro de los poros del mismo) ejerce una presión de vapor sobre la superficie del sólido menor a la que tendría el agua líquida pura y se denomina “humedad ligada”. La humedad en exceso a la “humedad ligada” se denomina “humedad no ligada” (Hailwood y Horrobin, 1946). Las curvas que vinculan el contenido de humedad de un sólido con su respectiva presión de vapor de equilibrio (a través de la actividad de agua) se denominan isotermas de sorción. Estas curvas naturalmente dependen del sólido y de las variables presión y temperatura (Mujumdar, 2006).

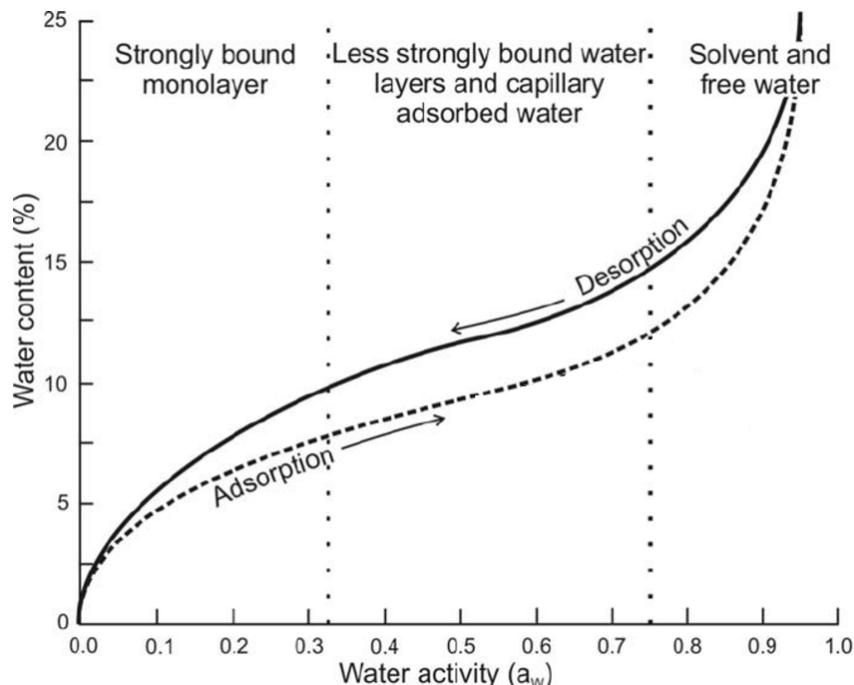


Figura 2.5. Esquema genérico de una isoterma de desorción/sorción. Se grafica en abscisas la actividad de agua y en ordenadas la humedad del sólido (% bh). Se divide el gráfico en 3 regiones según la fuerza de adhesión del agua al sólido: Humedad libre o no-ligada (Der.), Agua adsorbida capilarmente (Medio) y Monocapa adsorbida fuertemente (Izq.). Fuente: Mujumdar, 2006

A su vez, las curvas obtenidas experimentalmente pueden diferir para una misma humedad dependiendo de si el sólido alcanza el estado de equilibrio adsorbiendo o desorbiendo agua. Este fenómeno se conoce como histéresis y es debido a las microestructuras internas del sólido.

Para el proceso de secado son de interés las isothermas de desorción, ya que indican las condiciones de equilibrio que se alcanzan en la interface sólido-gas cuando se desorbe agua.

2.2.5.2.1. Modelo para las isothermas de desorción .

Existen varias correlaciones semi-empíricas en bibliografía para el cálculo de las isothermas de desorción. La correlación de Hailwood-Horrobin (Hailwood y Horrobin, 1946) es la más empleada para productos derivados de la madera.

$$X^* = \frac{18}{W} \left(\frac{K_1 a_W}{1 - K_1 a_W} + \frac{K_2 K_1 a_W}{1 + K_2 K_1 a_W} \right) \quad (2.3)$$

Donde a_W es la actividad de agua del sólido, W es el coeficiente de monocapa y K_1 y K_2 son constantes de equilibrio, dependientes de la temperatura en la interface. A estas últimas se les puede asignar un comportamiento tipo Arrhenius con la temperatura de la interface (T), quedando definidas según:

$$K_i = A_i \exp\left(\frac{-B_i}{T}\right) \quad \text{para } i = 1 \text{ o } 2 \quad (2.4)$$

Los parámetros W , A_1 , B_1 , A_2 y B_2 son característicos del producto, y en este caso se estiman por ajuste con los datos experimentales.

Por otra parte, se recuerda la definición de actividad de agua, en función de la presión de vapor de agua (P_v) y la presión de saturación de vapor de agua (P_{Sat}):

$$a_W = \frac{P_v}{P_{Sat}} \quad (2.5)$$

Para el cálculo de P_{Sat} se toma de bibliografía una variación de tipo Clausius-Clapeyron con la temperatura según:

$$P_{Sat} = \exp\left(\frac{-5208,3}{T} + 14,006\right) \quad (2.6)$$

2.2.5.3. Propiedades de la mezcla vapor/aire: Psicrometría

Tal como se mencionó anteriormente, la humedad generalmente se remueve utilizando el arrastre del aire. Resulta pertinente presentar propiedades básicas de los equilibrios entre el aire y vapor de agua.

El sistema vapor de agua-aire presenta 2 compuestos en una única fase. Por regla de las fases se tiene que, conociendo la presión, se deben fijar 2 propiedades termodinámicas para tener definidas las demás. Las propiedades más utilizadas son las siguientes:

- T, Temperatura o temperatura de bulbo seco

- Y, Humedad absoluta del aire

Se define como la proporción másica de vapor de agua (M_v) sobre aire seco (M_{as}):

$$Y = \frac{M_v}{M_{as}} \quad (2.7)$$

- HR, Humedad relativa del aire

Se define como la relación entre la presión de vapor del aire sobre la presión del vapor del aire saturado (el cual estaría en equilibrio con agua líquida):

$$HR(\%) = \frac{P_v}{P_{Sat}} 100\% \quad (2.8)$$

- v_H , Volumen húmedo del aire

Se define como el volumen total de la mezcla aire-vapor de agua (V) sobre la masa del aire seco (M_{as}):

$$v_H = \frac{V}{M_{as}} \quad (2.9)$$

- H, Entalpía del aire húmedo

La entalpía de la mezcla generalmente es expresada por unidad de masa de aire seco.

- T_{wb} , Temperatura de bulbo húmedo

En un sistema donde se evapora una masa de agua líquida hacia una corriente de aire, se estará produciendo una transferencia de masa y calor simultánea. La transferencia de masa está comandada por el potencial de humedades del lado del aire (seno e interface), mientras que la transferencia de calor está comandada por el potencial de temperaturas (seno e

interface). Para cada estado del aire (Y y T conocidos) se define la temperatura de bulbo húmedo como la temperatura del agua líquida en la que el calor transferido entre el aire y el agua líquida iguala en magnitud al requisito energético de la evaporación (no se produce variación de la temperatura del agua).

Todas estas propiedades se pueden encontrar en diagramas conocidos como diagramas psicrométricos. En ellos, fijando dos propiedades, quedan conocidas todas las demás.

2.2.6. Mecanismos de secado

A continuación, en la figura 2.6 se muestra una curva característica de secado experimental. En ella se grafica la humedad del sólido (en bs) en abscisas y la velocidad de secado en ordenadas (Mujumdar, 2006).

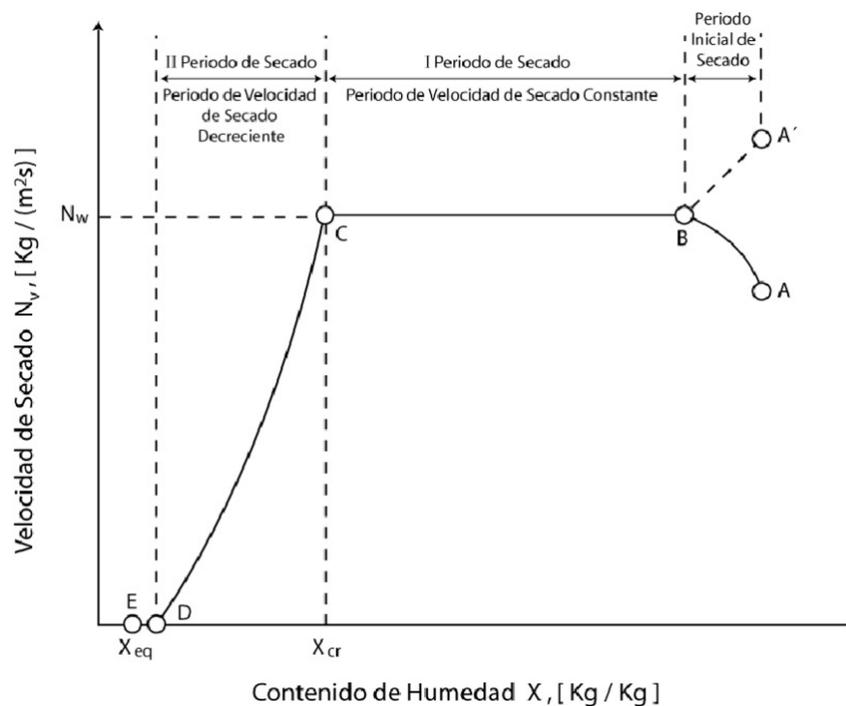


Figura 2.6. Esquema genérico del gráfico de la velocidad de secado (ordenadas) en función del contenido de humedad (abscisas). Se identifican las tres zonas de secado. Fuente: Mujumdar, 2006

Se observa un primer período en el cual se tiene una velocidad de secado constante (tramo B-C). Esto implica que el sólido contiene humedad no ligada.

El mecanismo principal por el cual se remueve la humedad “no ligada” se conoce como vaporización. La vaporización ocurre al pasar un flujo de aire caliente en contacto con el sólido, donde la humedad se transfiere por gradiente de concentración de vapor de agua en el aire. La difusión del vapor de agua a través de la interfaz humedad-aire es la etapa controlante de la velocidad de secado. Una vez que la humedad “superficial” es removida, el agua interior del sólido debe ser transportada por capilaridad hacia la superficie y se alcanza el final del primer periodo de velocidad de secado constante.

En el segundo periodo de secado (tramo C-D), la velocidad de secado cae linealmente con respecto a la humedad. Aquí se continúa removiendo humedad transportada por capilaridad hacia la superficie, pero comienzan a aparecer zonas secas en la superficie del sólido. Se comienza también a evaporar humedad “no ligada”.

En el tercer periodo de secado (tramo D-E), la velocidad de secado es controlada por la difusión del agua desde el interior del sólido hacia la superficie. La velocidad de secado cae más lentamente que en el periodo anterior, hasta alcanzar la humedad de equilibrio (X_{eq} en el diagrama.).

2.3. Modelado del secado del descortezado de pino

Como fuera mencionado anteriormente, se propone el secado del descortezado utilizando un secador convectivo de banda. En dicho secador el descortezado húmedo ingresa por un extremo de la cinta y se mueve a lo largo de la misma a medida de que el aire caliente lo atraviesa. Este sistema, el cual operaría en estado estacionario, presenta un sistema análogo que es el secado en lecho fijo con aire a través. Para modelar el secado del descortezado dentro del secador convectivo de banda, se estudiará el secado del descortezado en un secador piloto de lecho fijo con flujo de aire a través. En este secador se carga al inicio una cantidad de descortezado húmedo y se lo seca mediante el pasaje de aire caliente a través. Este proceso es no estacionario ya que la humedad del descortezado varía con el tiempo para todo punto del lecho. En la sección *Materiales y Métodos* se detalla un esquema del secador piloto del laboratorio utilizado (Fig. 3.1).

Para modelar el secado del descortezado en lecho fijo con flujo de aire a través, se desarrolla un modelado fenomenológico. En dicho modelado se contemplan los transportes simultáneos de calor y masa. Se realizan balances de masa y energía para cada fase, sólido (corteza) y gas (aire), y se plantean las ecuaciones de transferencia correspondientes. A continuación se enumeran los supuestos simplificadores del modelo que permiten disminuir la complejidad de su resolución sin introducir errores significativos (de Mattos et al. 2022):

1. El descortezado se modela como un prisma rectangular de cara cuadrada de lado L_p y pequeño espesor E , siendo $L_p \gg E$.
2. No se produce encogimiento del descortezado a lo largo del secado y por tanto no varía ni la altura del lecho ni la fracción vacía del mismo.
3. El transporte de humedad dentro del sólido se asemeja a un fenómeno difusivo unidireccional según el espesor, de acuerdo con la Ley de Fick.
4. La transferencia interna de calor, producto de gradientes de temperatura internos al descortezado, se da únicamente por conducción unidireccional según el espesor.
5. La evaporación de humedad del sólido se da únicamente a través de las superficies más grandes del descortezado (las caras cuadradas de lado L_p). En dicha superficie se asume que la humedad del sólido y la humedad en la interfase del aire se encuentran en equilibrio.
6. El aire atraviesa el lecho con un perfil de flujo tipo pistón. Como se trabajará con lechos porosos de poco espesor, se desprecia la pérdida de carga del aire al atravesar el lecho, cuya presión se asume igual a 1 atmósfera.
7. Se desprecian pérdidas de calor al ambiente ya que el secador se encuentra aislado térmicamente.

A continuación se desarrollan las ecuaciones utilizadas en el modelo. Para su parametrización en función de las simplificaciones anteriormente mencionadas, basta con definir las siguientes 3 variables:

- x : Coordenada espacial del espesor de la partícula
- z : Coordenada espacial de la altura del lecho
- t : Tiempo

En la figura 2.7 se muestra un esquema de cómo se parametriza el lecho.

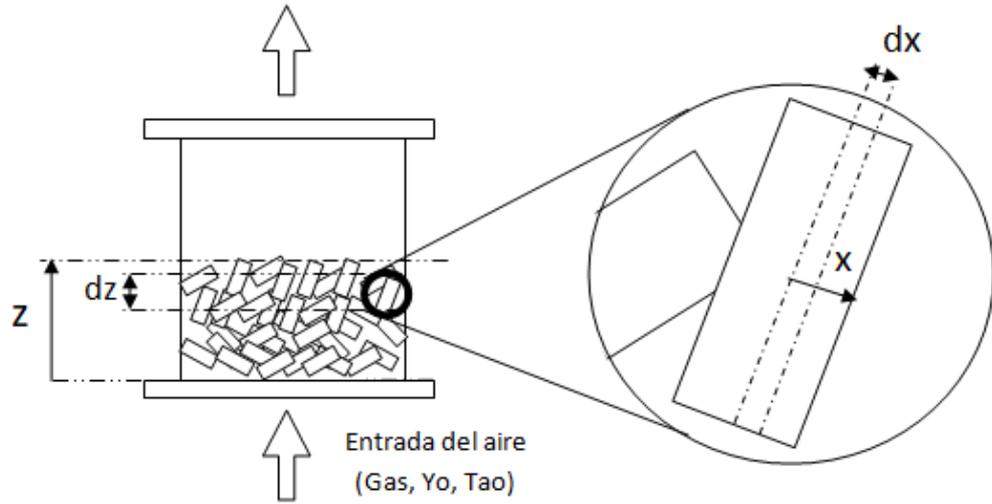


Figura 2.7. Parametrización del lecho. *Fuente: Producción propia*

En particular, por la simetría de la partícula de descortezado considerada, se toma el punto $x = 0$ para el centro de la partícula. Por tanto $x \in [0, E/2]$. Siendo el punto $x = E/2$ el borde de la partícula (siendo E el espesor de la misma).

Por su parte $z \in [0, Z]$, donde $z = 0$ hace referencia a la base del lecho (por donde ingresa el aire caliente) y Z es la altura total del lecho.

2.3.1. Balances en el descortezado

Dado que la transferencia de calor y masa dentro del descortezado se modela como unidireccional según el espesor, el volumen de control tomado para realizar los balances dentro del descortezado es asimilable a una placa infinita de espesor dx .

2.3.1.1. Balance de masa

En función de los supuestos anteriormente descritos, el balance de masa resultante para un diferencial interno del descortezado es:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{d^2(D_{ef}X)}{dx^2} \quad (2.10)$$

Donde $X = f(x, z, t)$ es la humedad (en base seca) puntual de sólido y D_{ef}

es la difusividad efectiva del agua en el sólido. La difusividad efectiva tiene en cuenta los efectos de la tortuosidad y porosidad del sólido. A esta se le asigna una variación de tipo Arrhenius con respecto a la temperatura puntual del sólido (T_s) (Azzouz et al. 2018). También se contempla la variación de la difusividad efectiva con la humedad puntual del sólido (X), según Ec. 2.11.

$$D_{ef} = D_{298K} \exp\left(k_1\left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{298}\right) + k_2X\right) \quad (2.11)$$

De esta manera, para el cálculo de la difusividad efectiva se deben estimar los parámetros constantes D_{298K} , k_1 y k_2 . Estos parámetros se obtienen mediante ajuste a los datos experimentales obtenidos para las cinéticas de secado del descortezado a distintas temperaturas.

Para resolver la ecuación 2.10 se definen las siguientes condiciones de frontera:

Centro de partícula: $x = 0$

Por simetría axial se debe anular la derivada de la humedad puntual del sólido en el centro:

$$\frac{dX}{dx}\Big|_{x=0,t} = 0 \quad (2.12)$$

Borde de partícula: $x = E/2$

Por continuidad, toda la masa de agua que alcanza la interfase del lado del sólido es evaporada al aire:

$$-\rho_{ss} \frac{d(D_{ef}X)}{dx}\Big|_{x=E/2,t} = k_y(Y^* - Y) \quad (2.13)$$

Donde ρ_{ss} es la densidad del sólido seco, k_y el coeficiente pelicular de transferencia de masa entre la superficie del sólido y seno del aire, Y la humedad del aire en el seno e Y^* la humedad del aire en la interfase sólido-gas.

El coeficiente k_y se calcula a partir de la definición del número adimensional de Sherwood (Sh):

$$k_y = Sh \frac{D_{AB}}{L_C v_H} \quad (2.14)$$

Donde:

- D_{AB} es la difusividad de vapor de agua en aire. A partir de datos repor-

tados en Perry (1999) se ajusta la siguiente funcionalidad con la temperatura del aire ($T_a(K)$):

$$D_{AB}[m^2/s] = 1,176 \times 10^{-8} T_a^{1,75} \quad (2.15)$$

- Sh es el número adimensional de Sherwood, calculado según correlación para flujo convectivo a través de lecho fijo propuesta por Petrovic y Thodos (1953):

$$90 < Re < 4000 : \quad Sh = \frac{0,357}{\varepsilon} Re^{0,345} Sc^{1/3} \quad (2.16)$$

Donde:

- Re es el número adimensional de Reynolds, calculado según:

$$Re = \frac{G_{as}(1+Y)L_C}{\mu} \quad (2.17)$$

- G_{as} es el flujo gravimétrico del aire seco, calculado a partir de la velocidad del aire (u) y su volumen húmedo (v_H):

$$G_{as} = \frac{u}{v_H} \quad (2.18)$$

- μ es la viscosidad del aire, interpolada a partir de datos reportados en bibliografía (Perry, 1999) según la temperatura del aire ($T_a, (K)$), como:

$$\mu[Pa.s] = 4,48 \times 10^{-8} T_a + 5,13 \times 10^{-6} \quad (2.19)$$

- L_c es la longitud característica (Petrovic y Thodos, 1953), calculada en función de la superficie de la partícula ($S_p(m^2)$) como:

$$L_C [m] = 0,567 S_p^{0,5} \quad (2.20)$$

- Sc es el número adimensional de Schmidt, calculado según la definición:

$$Sc = \frac{\mu}{D_{AB} v_H} (1+Y) \quad (2.21)$$

- El volumen húmedo (v_H) se calcula asumiendo que la mezcla aire-vapor se comporta como un gas ideal bajo las condiciones de trabajo

$(T_a(K))$:

$$v_H [\text{m}^3/\text{kg}] = \left(\frac{1}{28,86} + \frac{Y}{18} \right) \frac{8,315 T_a}{101325} \quad (2.22)$$

2.3.1.2. Balance de energía

En función de los supuestos simplificadores expuestos anteriormente, el transporte de energía dentro del sólido se da por conducción térmica (transferencia de calor) y por flujo el asociado a la difusión del agua dentro del sólido (ver Ec. 2.23).

$$C_{sh} \frac{dT_s}{dt} = \frac{d(D_{ef}X)}{dx} c_l \frac{dT_s}{dx} + \frac{k}{\rho_{ss}} \frac{d^2 T_s}{dx^2} \quad (2.23)$$

Donde C_{sh} es la capacidad calorífica del sólido húmedo (base seca), c_l es la capacidad calorífica del agua, k es la conductividad térmica del sólido, ρ_{ss} es la densidad del sólido en base seca y $T_s = f(x, z, t)$ la temperatura puntual del sólido.

La capacidad calorífica del sólido húmedo (base seca) se calcula según:

$$C_{sh} = c_{ss}X + c_l \quad (2.24)$$

Donde c_{ss} es la capacidad calorífica del sólido seco, tomada de bibliografía como 0,347 kJ/(kg K) (Steinhagen, 1977) y c_l es la capacidad calorífica del agua igual a 4,184 kJ/(kg K).

Para la conductividad térmica de la corteza (k), se toma una variación lineal con respecto a la temperatura $T_s(K)$, en el rango de temperaturas de los experimentos (Steinhagen, 1977):

$$k [\text{W}/(\text{m K})] = (1 \times 10^{-6})(T_s - 273) + 1,7 \times 10^{-4} \quad (2.25)$$

Para resolver la ecuación 2.23 se definen las siguientes condiciones de frontera:
Centro de partícula: $x = 0$

El perfil de temperaturas es simétrico dentro del sólido. Por simetría axial se debe anular la derivada de la temperatura puntual del sólido en el centro:

$$\left. \frac{dT_s}{dx} \right|_{x=0,t} = 0 \quad (2.26)$$

Borde de partícula: $x = E/2$

Por continuidad, no existe acumulación de energía en la interfase. Todo el calor transferido por la convección desde el aire, se reparte en evaporar el agua en la interfase y transmitirse por conducción en el sólido:

$$-k \frac{dT_s}{dx} \Big|_{x=E/2,t} = k_y(Y^* - Y)\lambda_{T_s^*} - h_c(T_a - T_s^*) \quad (2.27)$$

Donde $\lambda_{T_s^*}$ es el calor de vaporización del agua a la temperatura de interfase (T_s^*), T_a la temperatura en el seno del aire y h_c el coeficiente pelicular de transferencia de calor entre la superficie del sólido y el seno del aire.

El valor de λ_{T_s} se calcula según la siguiente correlación (con T_s^* en (K)), tomada a partir de datos termodinámicos para el vapor de agua:

$$\lambda_{T_s}[\text{kg/kJ}] = 2441,7 - 2,3(T_s^* - 298) \quad (2.28)$$

El valor de h_c se calcula mediante la relación de Lewis (1962), la cual lo relaciona con el coeficiente de transferencia de masa k_y según:

$$h_c = C_s k_y \quad (2.29)$$

Donde C_s es la capacidad calorífica del aire húmedo, calculada como:

$$C_s[\text{kJ}/(\text{kg K})] = 1 + 1,88Y \quad (2.30)$$

2.3.2. Balances en el aire

Los siguientes balances son planteados para una altura diferencial dz en una altura de lecho z .

2.3.2.1. Balance de masa

El balance de masa de agua en el diferencial dz del lecho se plantea según la Ec. 2.31. La transferencia de agua entre el sólido y el aire de secado con el sólido se modela como un fenómeno convectivo, representado por el término

$k_y a(Y^* - Y)$.

$$\frac{1}{v_H} \varepsilon \frac{dY}{dt} = -G_{as} \frac{dY}{dz} + k_y a(Y^* - Y) \quad (2.31)$$

Donde ε es la fracción de lecho vacío y a es la superficie específica (determinadas experimentalmente, ver capítulo *Materiales y Métodos*).

La superficie específica se calcula como:

$$a = \frac{S_p}{V_{Lecho}} = (1 - \varepsilon) 2 \left(\frac{1}{E} + \frac{2}{L_p} \right) \quad (2.32)$$

Donde E es el espesor de la partícula y L_p es el lado de la base cuadrada del descortezado.

2.3.2.2. Balance de energía

En la ecuación 2.33 se presenta el balance de energía para el aire en el diferencial dz del lecho. La transferencia de calor entre el aire y el descortezado se modela como un fenómeno convectivo entre la superficie del sólido y el seno del aire, representado bajo el término $h_c a(T_a - T_s^*)$. Como se mencionara anteriormente, se desprecian las pérdidas de energía al ambiente.

$$\frac{1}{v_H} \varepsilon \frac{dH}{dt} = -G_{as} \frac{dH}{dz} + k_y a(Y^* - Y) H_{v,T_s^*} - h_c a(T_a - T_s^*) \quad (2.33)$$

Donde H es la entalpía del aire y H_{v,T_s^*} es la entalpía del vapor de agua a la temperatura de la interfase (T_s^*).

Alternativamente, se puede reescribir dicha ecuación para obtener una ecuación diferencial que involucre directamente a la temperatura del aire, sustituyendo la definición de la entalpía del aire:

$$H_{v,T_a} = c_{as}(T_a - T_{ref}) + Y[\lambda_{T_{ref}} + c_v(T_a - T_{ref})] \quad (2.34)$$

Donde T_{ref} son las temperaturas de referencia para aire y agua respectivamente y $\lambda_{T_{ref}}$ es el calor de vaporización a la temperatura de referencia del agua. Como resultado se obtiene la siguiente ecuación diferencial donde aparece explícitamente la derivada temporal de la temperatura del aire ($\frac{dT_a}{dt}$). Dicha expresión está en función de las variables temperatura del aire (T_a), tempera-

tura del sólido de interfase (T_s^*), humedad en el seno del aire (Y) y humedad en la interfase del aire (Y^*), según la Ec. 2.35:

$$\frac{C_s}{v_H} \varepsilon \frac{dT_a}{dt} = -G_{as} C_s \frac{dT_a}{dz} + k_y a (Y^* - Y) c_v (T_s^* - T_a) - h_c a (T_a - T_s^*) \quad (2.35)$$

2.3.3. Condiciones de equilibrio en la interfase sólido-gas

La humedad del aire en la interfase sólido-gas (Y^*) estará en equilibrio con las condiciones del sólido en el borde de las partículas (de Mattos et al. 2022). Por ello, Y^* depende de la temperatura y humedad del sólido en el borde (X^*). Las curvas que vinculan Y^* vs X^* , para distintas temperaturas, se denominan isotermas de desorción. Como ya fuera mencionado anteriormente, en el presente trabajo se trabajará con el modelo según Hailwood-Horrobin (ver Ec. 2.3). Dicho modelo vincula a_W vs X^* , pero se puede utilizar la definición de a_W para obtener el valor de Y^* a partir de Ec. 2.36.

$$Y^* = \frac{P_v}{1 - P_v} \frac{18}{28,86} = \frac{a_W P_{sat}}{1 - (a_W P_{sat})} \frac{18}{28,86} \quad (2.36)$$

2.4. Extracción

2.4.1. Definición

Es una operación unitaria que permite la separación de un soluto, presente en una matriz sólida, mediante el contacto íntimo con una fase líquida (solvente de extracción). El soluto difunde desde la matriz sólida hacia la fase líquida, la cual será separada del sólido posteriormente por filtración, decantación o algún otro método de separación físico. A esta solución conformada por soluto y solvente se le denomina extracto. El extracto normalmente se somete a tratamientos posteriores para concentrarlo en el soluto o separar el soluto del solvente (Treybal, 1955).

2.4.2. Introducción

En la industria de procesos biológicos y alimenticios, muchos productos se separan de su estructura natural original por medio de una extracción sólido-

líquido. Existen varias tecnologías de extracción desarrolladas, así como equipamientos y pre tratamientos. A la hora de elegir un método de extracción y solvente, se deben considerar las propiedades del sólido, soluto, eficiencia, velocidad de extracción, toxicidad y compatibilidad medioambiental y costo (Geankopolis, 2006).

2.4.3. Preparación del descortezado para extracción

El pretratamiento del sólido depende mucho de cómo se encuentra distribuido el soluto en el mismo. En el caso del descortezado de pino, el soluto (compuestos fenólicos) está distribuido homogéneamente dentro de la matriz sólida. Como fuera mencionado anteriormente, se encuentra alojado en los protoplastos de las células de la corteza del pino. Esto implica que el solvente de extracción debe difundir hacia el interior del sólido para ponerse en contacto y disolver los compuestos fenólicos con capacidad antioxidante (afines al solvente), para luego difundir hacia el extracto o solvente de extracción. Para extraer productos farmacéuticos de hojas tallos y raíces, el secado del material antes de la extracción ayuda a romper las paredes celulares (Geankopolis, 2006). Además, es común encontrar en bibliografía que se triture y muele el descortezado (Treybal, 1955) para aumentar la velocidad de extracción, pues de esta manera se aumenta la superficie expuesta y, en consecuencia, se incrementa el intercambio de masa.

2.4.4. Tecnologías de extracción sólido-líquido

La cantidad y naturaleza del extracto obtenido depende en gran forma del método de extracción. El método de extracción sólido-líquido convencional consiste en la maceración del sólido triturado con un solvente líquido, generalmente bajo agitación y calentamiento. A lo largo de los años se han desarrollado nuevos métodos de extracción, partiendo desde la extracción convencional sólido-líquido hasta la extracción asistida por ultrasonido (UAE), extracción con fluido supercrítico (SEF), extracción presurizada (PLE), extracción asistida por microondas (MAE), entre otros. Los métodos más novedosos suelen ser más eficientes, amigables con el medioambiente, rápidos u obtienen mayores cantidades de extracto en condiciones menos agresivas, pero generalmente son más procesos más costosos o requieren de equipamiento de elevado costo (Carlqvist et al. 2022); por lo que han permanecido mayormente en estudios a

escala piloto. Generalmente el método de extracción sólido-líquido convencional permanece como referencia y es uno de los más empleados en la industria por su robustez y simplicidad. En el presente estudio se emplea este método para extraer los compuestos fenólicos con capacidad antioxidante del descortezado de pino.

2.4.5. Tipos de equipo para la extracción sólido-líquido convencional

Existen varios equipos reportados en bibliografía para la extracción sólido-líquido convencional. Históricamente (y aún en la actualidad) se utilizan lechos fijos para la extracción de taninos del descortezado. El descortezado se coloca dentro de un tanque formando un lecho fijo por el cual percola el solvente. Se pueden utilizar tanques en serie, realizando extracciones en contracorriente, de acuerdo con la disposición “Shank” (Treybal, 1955). Como alternativa, se pueden realizar extracciones en continuo mediante equipos como el Rotocel. En este equipo el descortezado se carga por un extremo, formando un lecho fijo el cual rota mientras es rociado con el solvente de extracción en contracorriente (ver Fig. 2.8).

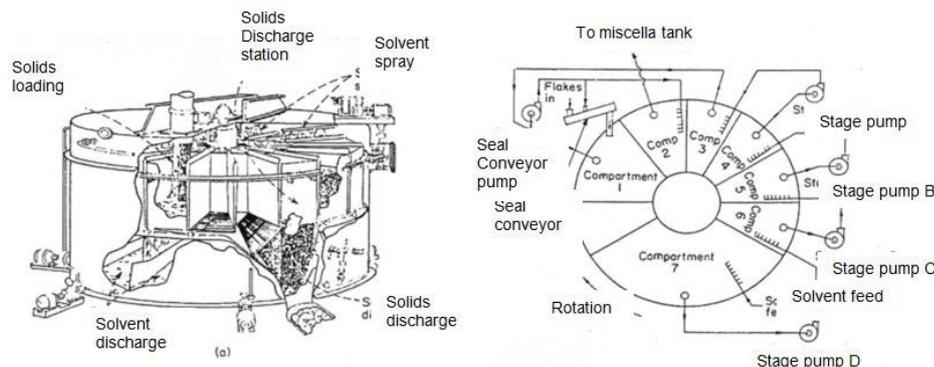


Figura 2.8. Esquema de extractor tipo Rotocel. *Fuente: Treybal (1955)*

Por otra parte, cuando el sólido es molido hasta tamaños del orden de 100 micras puede permanecer en suspensión en el solvente mediante agitación. De esta manera, se puede llevar a cabo la extracción en contracorriente, colocando tanques agitados en serie con sedimentadores o espesadores. La ventaja de la extracción mediante solvente agitado (comparando con la percolación a través

de un lecho fijo) es su menor resistencia a la transferencia de masa en la capa del solvente y consecuente mayor velocidad de extracción (Geankopolis, 2006).

Dado que uno de los objetivos del presente trabajo es evaluar la influencia de la temperatura del aire de secado en la capacidad antioxidante del extracto, se realizarán extracciones con solvente en exceso en un recipiente agitado. De esta manera se tiene la mayor velocidad de extracción y se alcanzan condiciones de equilibrio rápidamente.

2.4.6. Condiciones de extracción

Las condiciones de extracción tienen incidencia directa en los resultados obtenidos de extracción sólido-líquido. Para el caso de la extracción convencional sólido-líquido de compuestos fenólicos con capacidad antioxidante del descortezado de pino, se han reportado en bibliografía diversos estudios (Xavier et al. 2021)(Vázquez et al. 2001)(Jablonsky et al. 2017) de condiciones óptimas y solventes de extracción.

En cuanto a la selección del solvente, idealmente se deberían reunir las siguientes características (Geankopolis, 2006):

- Selectivo: Separa preferentemente al soluto de interés, aumentando su proporción en la solución extracto respecto a los demás solutos presentes originalmente en el sólido
- Recuperable: Fácilmente recuperable para concentración del soluto de interés en el extracto. Por ejemplo, en caso de que se separe por destilación, el solvente idealmente debe presentar bajo punto de ebullición y calor de vaporización.
- Alto coeficiente de partición: A mayor coeficiente de partición se requiere una menor relación líquido-sólido para lograr la misma concentración final de soluto en el extracto.
- Alta capacidad: Logra grandes concentraciones de soluto sin que éste precipite.
- No debería ser tóxico, reactivo ni dañar al medio ambiente.
- Bajo costo y fácil suministro.

No existe un solvente que cumpla con todas las características mencionadas anteriormente y por tanto varios autores estudian el uso de distintos tipos

de solventes (tales como metanol, agua e hidróxido de sódio, entre otros) o mezclas de solventes (tales como ácido acético-agua o etanol-agua, a diferentes concentraciones) (Venkatesan et al. [2019](#))(Vázquez et al. [2012](#))(Xavier et al. [2021](#)).

Para el presente trabajo, se seleccionó el solvente y condiciones de extracción basados en el trabajo de Xavier et al. ([2021](#)), que realiza un diseño de experimentos para optimizar la extracción de compuestos fenólicos con capacidad antioxidante de corteza de pino uruguayo (mezcla de especies Tadea y Ellioti). La extracción óptima se obtuvo para el descortezado seco, previamente molido, con un solvente caliente (60 °C) de etanol-agua (60 %) en recipiente agitado. El detalle de las condiciones de extracción se lista más adelante, en el capítulo de *Materiales y Métodos*.

Capítulo 3

Materiales y Métodos

3.1. Materia prima

Se utilizaron dos lotes de descortezado de pino provenientes de 2 aserraderos uruguayos: Lumin (LOTE 1) y Dank (LOTE 2). El LOTE 1 fue utilizado para la determinación de la cinética de secado, el LOTE 2 fue utilizado para la evaluación de la influencia de la temperatura de secado en la capacidad antioxidante del extracto. Ambos lotes eran una mezcla de corteza interna y externa y contenían también pequeños trozos de madera. Cada lote tenía un tamaño de aproximadamente 10 Kg. Los lotes fueron almacenados en cámara frigorífica a 4 °C en ausencia de luz. Previo a cada uso, la muestra de descortezado era chipeada manualmente (ver debajo distribución de tamaños).

3.2. Secador piloto de laboratorio

Las experiencias de secado fueron realizadas en un secador de lecho fijo como el que se ilustra en la figura 3.1. El mismo cuenta con un sistema de calentamiento de aire, mediante resistencias eléctricas, con control automático de temperatura. Por otra parte, permite variar manualmente las revoluciones de giro del ventilador para ajustar el flujo de aire. La humedad absoluta del aire que ingresa al lecho no puede controlarse y coincide con la del ambiente del laboratorio.

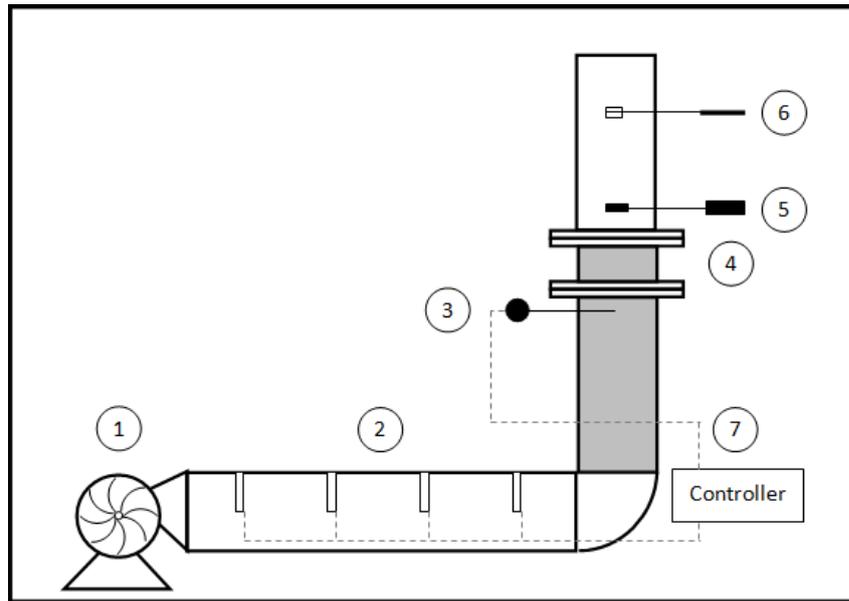


Figura 3.1. Esquema del secador de lecho fijo con flujo de aire a través. Se numeran los siguientes componentes: 1 - Ventilador con variador de frecuencia, 2 - Resistencias electricas para precalentar el aire, 3 - Termocupla PT100, 4 - Lecho de sección cilíndrica, 5 - Puerto para colocar termohigrómetro, 6 - Puerto para colocar anemómetro y 7 - Controlador PID que recibe la señal de la termocupla PT100 y actua sobre las resistencias eléctricas para mantener el Set Point deseado. Fuente: Producción propia

3.3. Determinaciones experimentales para el modelado de la cinética de secado

3.3.1. Caracterización del descortezado

3.3.1.1. Determinación de la humedad del sólido

Se realiza la determinación bajo el estándar ASTM D 4442 para derivados de biomasa. El método determina la humedad por pesada en estufa. Se pesa el descortezado (Balanza de precisión OHAUS, $m \pm 0.01$ g) y se lo coloca en estufa a 103°C hasta peso constante (entre medidas sucesivas de 3 horas). Este último valor es el de sólido seco. La diferencia con el valor inicial es la masa de agua originalmente presente en la muestra. Se calcula la humedad según la definición (ver Ecs. 2.1 y 2.2).

En el presente trabajo, el valor de la mása de sólido seco (M_{ss}) de cada partida de descortezado se determina a partir de su humedad final (luego de secar,

X_f). Esto debido a que se tiene menor error al determinar la humedad en una muestra seca. Una vez determinada la masa de sólido seco se calcula la humedad a cualquier tiempo (X_t), utilizando el valor de la masa del lecho en dicho tiempo (M_t) y la masa de sólido seco, según Ec. 3.1:

$$X_t(bs) = \frac{M_t - M_{ss}}{M_{ss}} \quad (3.1)$$

3.3.1.2. Determinación de distribución de tamaños del descortezado

Se realizó una distribución de tamaños para el descortezado chipeado (previo al secado) y para el descortezado molido (previo a la extracción). Para el caso del descortezado chipeado también se determinó la distribución de espesores.

3.3.1.2.1. Descortezado chipeado

Asumiendo que la mayoría del descortezado presenta una geometría prismática de sección cuadrada, se puede determinar el largo del lado de la sección del descortezado (L_p) a partir de la ponderación másica de las fracciones tamizadas a diferentes tamaños (ver Ec. 3.2).

$$L_p = \sum_i w_i \frac{tam_i + tam_{i+1}}{2} \quad (3.2)$$

Donde w_i es la fracción másica de descortezado entre los tamices de tamaño tam_i y tam_{i+1} .

Para realizar el tamizado, se tomaron 3 muestras de aprox 160 g de descortezado y se lo tamizó empleando tamices de 1", 7/8", 5/8" y 0,187" durante 15 minutos en una zaranda automática.

La determinación del espesor del descortezado también se realizó mediante ponderación másica. Una muestra representativa de unos 70 g de descortezado se separó según tamaño de espesor entre 2, 4, 6, 8, 10 y 12 mm, empleando un calibre. El cálculo del espesor promedio (E) se calcula a partir de la ecuación 3.3, de la misma forma que para el calculo de L_p .

$$E_p = \sum_i w_i \frac{tam_i + tam_{i+1}}{2} \quad (3.3)$$

Donde w_i es la fracción másica de descortezado categorizada entre los espesores de tamaño tam_i y tam_{i+1} .

3.3.1.2.2. Descortezado molido

Luego de secarse, cada lote de descortezado es molido en procesadora para su posterior extracción. Una vez molido, el descortezado se tamiza, durante 15 minutos en zaranda automática, para obtener la fracción entre 1000 y 250 μm . También se realizó una distribución de tamaños según ponderación másica de cada fracción (Balanza analítica METTLER, $m \pm 0,0001$ g), empleando los tamices de 1000, 840, 590 y 250 μm .

3.3.1.3. Determinación de densidad aparente

Se realizó la determinación bajo el estándar específico para derivados de madera ASTM D 2395 – 07, según el método B (seleccionado de acuerdo a las características físicas del descortezado).

El método implica la medida de volumen por inmersión en agua del descortezado húmedo (de manera que no haya adsorción de más agua). Luego se determina su masa seca. Es un procedimiento particularmente adaptable a sólidos con forma irregular.

3.3.1.4. Determinación de fracción vacía del lecho

Se realizó la determinación bajo el estándar ASTM E873-82, para lechos fijos particulados derivados de biomasa. El método implica pesar (Balanza de precisión OHAUS, $m \pm 0,01$ g) el descortezado seco (M_{ss} , sin humedad previamente secado en estufa a 103 °C) que llena un recipiente de volumen conocido (V_R). Conociendo la densidad aparente del descortezado seco (ρ_{ss}), se calcula la fracción vacía según Ec. 3.4:

$$\varepsilon = 1 - \frac{M_{ss}}{\rho_{ss}V_R} \quad (3.4)$$

3.3.1.5. Determinación de la superficie específica

Una vez medidos la fracción vacía del lecho (ε), el espesor promedio del chip de descortezado (E) y el lado de la base del chip de descortezado (L_p), se procede

a calcular la superficie específica de acuerdo a la Ec. 2.32.

3.3.1.6. Determinación de isoterma de desorción del descortezado

Se empleó el método estático gravimétrico para determinar la isoterma de desorción del descortezado de pino a temperaturas distintas: 35, 45 y 55 °C.

El método consiste en mantener muestras de descortezado de pino bajo distintas condiciones ambiente de actividades de agua constantes y conocidas. Una vez que la muestra de descortezado alcanza el equilibrio con su entorno, se mide la humedad del descortezado (siguiendo el método 3.3.1.1) y se obtiene un punto de la curva a_W vs X^* .

Para fijar la actividad de agua del ambiente se utilizan recipientes herméticos donde se vierte una solución salina saturada y se coloca una muestra del descortezado suspendida, sin hacer contacto con la solución (tal como se observa en la Fig. 3.2). Se emplearon 7 recipientes herméticos, cada uno con una solución saturada y su respectiva actividad de agua (ver tabla 3.1) determinada mediante medición directa de actividad de agua (AQUALAB).



Figura 3.2. Esquema conceptual del recipiente utilizado en el método gravimétrico.
Fuente: Producción propia

Para fijar la temperatura del ambiente se introducen los recipientes cerrados dentro de una estufa termostatazada a la temperatura correspondiente.

3.3.2. Cinéticas de secado

Para determinar la cinética de secado se realizaron corridas experimentales a 5 temperaturas distintas. La temperatura del aire de entrada se fijó constante a lo largo de cada corrida, y se realizaron duplicados para cada temperatura: 35, 45, 55, 75 y 85 °C. La velocidad del aire se fijó constante, para todas las

Tabla 3.1. Valores de actividad de agua (a_W) de equilibrio para las diferentes sales saturadas utilizadas, evaluadas a las temperaturas de ensayo

Sal	a_W a 35 °C	a_W a 45 °C	a_W a 55 °C
LiCl	0,113	0,112	0,112
CH ₃ COOK	0,212	0,203	0,194
MgCl ₂	0,321	0,316	0,311
K ₂ CO ₃	0,432	0,432	0,432
KI	0,670	0,652	0,637
NaCl	0,749	0,749	0,748
KCl	0,830	0,816	0,804

corridas, en 1 m/s de acuerdo con valores prácticos razonables (Myllymaa et al. 2019)(H. Holmberg et al. 2011). Las corridas experimentales se utilizaron para estimar los parámetros del modelo y validarlo. Los duplicados obtenidos a 35, 45 y 75 °C se utilizaron para ajustar el modelo, mientras que los duplicados obtenidos a 55 y 85 °C se utilizaron para validarlo.

Para asegurar que las condiciones de ingreso del aire se mantuvieran estables desde el inicio de cada experiencia, se utilizó un lecho piloto idéntico al de la prueba para la puesta en marcha del secador. La frecuencia del ventilador fue controlada durante todos los ensayos para obtener velocidades de aire en el orden de 1 m/s, medido con anemómetro (Velocicheck, $\pm 0,1$ m/s). Este valor, así como la selección de temperaturas para el aire de entrada y altura de lecho, fue elegido considerando valores comúnmente alcanzados en la práctica industrial (Myllymaa et al. 2019)(Mujumdar, 2006)(Pang y Mujumdar, 2010).

En todas las experiencias de determinación de cinética, el lecho fue cargado con descortezado húmedo hasta una altura de 10 cm. Se registró la masa inicial (que se mantuvo en el orden de los 400 g) y se colocó el lecho en el secador piloto, dando inicio al ensayo propiamente dicho. Periódicamente se registró la masa del lecho (Balanza de precisión OHAUS, $m \pm 0,01$ g) y demás variables operativas, humedad relativa y temperatura del ambiente, temperatura del aire de entrada al lecho, velocidad del aire y humedad relativa y temperatura del aire de salida (Termohigrómetro manual VAISALA HM77, HR $\pm 0,01$ % y T $\pm 0,01$ °C). La experiencia se dio por finalizada una vez que no se registraran diferencias en el peso del lecho entre dos medidas consecutivas en 30 minutos.

Finalizada la experiencia, se le realizó una determinación de humedad al des-

cortezado seco, para conocer su humedad final. Con este dato y los valores de masa registrados a lo largo de la corrida, se determinaron las humedades (bs) del lecho para cada tiempo de secado (utilizando Ec. 3.1) y la curva de secado a cada temperatura.

3.3.3. Estimación de los parámetros del modelo de secado

3.3.3.1. Ajuste y validación del modelo de isotermas de desorción

Para el ajuste del modelo de la isoterma de desorción (Ec. 2.3 y 2.4) se tomaron los datos experimentales de las isotermas de desorción a 35 y 55 °C. Se ajustaron los parámetros W , A_1 , A_2 , B_1 y B_2 que minimizan la suma de los errores al cuadrado de las humedades del descortezado en equilibrio (X^*) para cada actividad de agua.

$$F_{obj} = \sum_{35, 55} \left(\sum_{a_w} (X_{EXP}^* - X_{TEO}^*)^2 \right) \quad (3.5)$$

Los datos experimentales para la isoterma a la temperatura de 45 °C se utilizaron para la validación del modelo.

3.3.3.2. Ajuste y validación del modelo de secado

Para el ajuste del modelo de secado se tomaron los duplicados experimentales de las cinéticas de secado a 35, 45 y 75 °C. Se ajustaron los parámetros (D_{298K} , k_1 y k_2) minimizando la suma de los errores al cuadrado de las humedades promedio del lecho a diferentes tiempos:

$$F_{obj} = \sum_{35, 45, 75} \left(\sum_{t=t_0}^{t=t_f} (Xp_{EXP}^t - Xp_{TEO}^t)^2 \right) \quad (3.6)$$

Donde la humedad promedio del lecho teórica (Xp_{TEO}^t) es calculada por ponderación másica de cada partición según la altura de lecho (N) y el espesor del descortezado (M) (ver a continuación la sección *Resolución Numérica del Modelo*):

$$Xp_{TEO}^t = \sum_{j=1}^{j=N} \sum_{i=0}^{i=M} \frac{X_{i,j}}{MN} \quad (3.7)$$

A cada parámetro ajustado se le calculó su intervalo de confianza al 95 % (Seber, 1989). Los valores extremos del intervalo son aquellos que cumplen:

$$(\theta_j - \theta^*)^T f_i^T f_i (\theta_j - \theta^*) = \frac{p}{n - p} F_{obj} F_{p,n-p}^\alpha \quad (3.8)$$

Donde $\theta_j = (D_{298K}, k_1, k_2)$ son los parámetros de del modelo evaluados en el extremo del intervalo de confianza y θ^* son los parámetros evaluados en su valor ajustado. Por tanto, la diferencia $\theta_j - \theta$ es el error en el valor ajustado de los parámetros. El vector $f_i = \frac{dX_{TEO}^i}{d\theta_j}$ contiene las derivadas de la humedad promedio del lecho respecto al parámetro de ajuste del modelo, evaluado en su valor de ajuste. Los valores $p = 3$ y $n = 98$ hacen referencia al número de parámetros y número de observaciones experimentales de las curvas de secado utilizadas para el ajuste, respectivamente. $F_{p,n-p}^\alpha$ es el estadístico F, evaluado con un nivel de confianza de $1 - \alpha = 0.95$, resultando en $F_{p,n-p}^\alpha = 2.708$.

En lo que respecta a la validación del modelo se utilizan los duplicados experimentales de la cinéticas de secado a 55 y 85 °C.

Como indicador de la bondad de ajuste se tomará el coeficiente de correlación entre los datos de humedad promedio del lecho experimentales y humedad promedio del lecho teóricos.

3.3.3.3. Resolución numérica del modelo

Para la resolución numérica del sistema de ecuaciones (2.10 a la 2.36) se realizan equiparticiones a las variables espaciales, altura (z) y la posición en la corteza (x). La altura se parte en N secciones de altura dz y el semi-espesor de la corteza en M partes de longitud dx .

$$x = i\Delta x \quad \text{para } i = 0, \dots, M \quad \text{donde } \frac{E}{2} = M\Delta x$$

$$z = j\Delta z \quad \text{para } j = 0, \dots, N \quad \text{donde } Z = N\Delta z$$

De esta forma, las variables son discretas en cuanto a la altura y su posición en la corteza. Para el cálculo de las derivadas, se utiliza el método de diferencias finitas centradas. Para las derivadas de la humedad X y temperatura del sólido T_s ubicadas en el centro del descortezado ($x = 0$) se simplifica la derivada

asumiendo simetría axial (Versypt y Braatz, 2014). En la tabla 3.2 se resumen las ecuaciones utilizadas.¹

Este sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas (DAE) se implementa y resuelve en Matlab R2015. Para la resolución del modelo se seleccionó $M = 30$ y $N = 10$, ya que no se encontró diferencia significativa entre las simulaciones de cinéticas de secado obtenidos para mayores valores de M y/o N (partición más refinada).

3.3.3.4. Determinación de la sensibilidad del tiempo de secado con la temperatura del aire

Dejando de lado la posible influencia de la temperatura del aire de secado sobre la capacidad antioxidante del extracto, se debería trabajar con un secador operando en su óptimo enérgico. Esto implica minimizar la energía empleada por lote. Para ello es necesario conocer la sensibilidad (o derivada) del tiempo de secado con respecto a la temperatura del aire de entrada. Luego de disponer del modelo de secado, para calcular dicha derivada se realizaron simulaciones bajo diferentes temperaturas del aire de entrada, obteniendo el tiempo requerido hasta que el lecho alcance una humedad promedio de 10 % bh (t_f).

Sin embargo, el aumento de la temperatura del aire de secado no afecta sólo al tiempo de secado requerido, sino que aumenta las diferencias de humedad del descortezado entre las secciones más próximas a la entrada y las que están más próximas a la salida. Por más que la humedad promedio del lecho sea 10 % bh, es inaceptable que haya zonas donde la humedad puntual sea muy superior propiciando el crecimiento microbiano durante el almacenamiento. Por esto último, también se analizaron las diferencias de humedad para las diferentes alturas del lecho utilizando el modelo desarrollado para distintas temperaturas del aire de entrada (45, 85 y 125 °C).

¹Para la notación de las variables se utilizan como subíndices los valores de i y j. Es decir, la humedad $X_{i,j}$ representa la humedad puntual del sólido en la posición $x = i\Delta x$ y $z = j\Delta z$. Las variables $X_{M,j}$ y $T_{sM,j}$ son la humedad y temperatura del sólido en la interfase, también llamadas X_j^* y $T_{s_j}^*$.

Tabla 3.2. Resumen de ecuaciones utilizadas en la resolución numérica del modelo.

Coordenadas x, z	Ecuación
$i = 0$ $j = 1, \dots, N$	$\frac{dX_{0,j}}{dt} = 2 \frac{(DefX)_{1,j} - (DefX)_{0,j}}{\Delta x^2}$
	$\frac{dT_{s0,j}}{dt} = 2 \frac{k_{0,j}}{\rho_{ss} C_{sh}} \frac{T_{s1,j} - T_{s0,j}}{\Delta x^2}$
$i = 1, \dots, M-1$ $j = 1, \dots, N$	$\frac{dX_{i,j}}{dt} = \frac{(DefX)_{i+1,j} - 2(DefX)_{i,j} + (DefX)_{i-1,j}}{\Delta x^2}$
	$\frac{dT_{si,j}}{dt} = \frac{c_l}{4C_{sh}\Delta x^2} [(DefX)_{i+1,j} - (DefX)_{i-1,j}] (T_{si+1,j} - T_{si-1,j})$ $+ \frac{k_{i,j}}{\rho_{ss} C_{sh}} \frac{T_{si+1,j} - 2T_{si,j} + T_{si-1,j}}{\Delta x^2}$
$i = M$ $j = 1, \dots, N$	$\rho_{ss} \frac{(DefX)_{M-1,j} - (DefX)_{M,j}}{\Delta x} - k_{yj} (Y_j^* - Y_j) = 0$
	$k_{M,j} \frac{T_{sM,j} - T_{sM-1,j}}{\Delta x} + k_y (Y_j^* - Y_j) \lambda_{T_s^*} - h_c (T_{aM} - T_{sM,j}) = 0$
$j = 1, \dots, N$	$X_{M,j} = \frac{18}{W} \left(\frac{K_1 a W_j}{1 - K_1 a W_j} + \frac{K_2 K_1 a W_j}{1 + K_2 K_1 a W_j} \right)$
	$Y_j^* = \frac{a W_j P_{sat}}{1 - (a W_j P_{sat})} \frac{18}{28,86}$
	$\frac{1}{v_H} \varepsilon \frac{dY_j}{dt} = -G_{as} \frac{Y_j - Y_{j-1}}{\Delta z} + k_{yj} a (Y_j^* - Y_j)$
	$\frac{1}{v_H} \varepsilon \frac{dT_{aj}}{dt} = -G_{as} C_s \frac{T_{aj} - T_{aj-1}}{\Delta z} + k_y a (Y_j^* - Y_j) c_v (T_{sM,j} - T_{aj})$ $- h_c a (T_{aj} - T_{sM,j})$

3.3.3.5. Determinación de la sensibilidad del tiempo de secado con el espesor del descortezado

El descortezado es un subproducto bastante heterogeneo en cuanto a su distribución de tamaños. Si bien se realiza una caracterización del descortezado, el modelo desarrollado solo trabaja con el espesor promedio de las partículas. Es esperable que una partícula de mayor espesor que el espesor promedio presente una humedad por encima del promedio. Por tanto, se evaluó la influencia del espesor del descortezado (E) en el tiempo de secado requerido para alcanzar una humedad final de 10 % bs (t_f).

Se utiliza el modelo desarrollado para simular el secado del lecho de descortezado utilizando condiciones idénticas a las experimentales en 45.1. A partir de dicha simulación se determinarán los gradientes de humedad en el interior de descortezados de diferentes espesores (entre 1 mm y 10 mm), a una misma altura del lecho y tiempo de secado.

3.3.3.6. Determinación de la temperatura óptima desde el punto de vista energético

Desde el punto de vista energético, la temperatura de secado seleccionada debe minimizar la energía total necesaria para precalentar el aire de secado por cada lote producido. El calor total empleado para precalentar el aire de secado (por corrida batch) se calcula según la Ec. 3.9:

$$Q = G_{as}S_sC_s(T_a - T_{amb})t_f \quad (3.9)$$

Donde G_{as} es el flujo gravimétrico de aire seco, S_s la sección del secador, C_s la capacidad calorífica del aire húmedo (en base de aire seco), T_a la temperatura del aire de secado a la entrada del secador, T_{amb} un valor de temperatura ambiente (tomado igual a 20 °C) y t_f el tiempo de secado hasta que el descortezado alcanza una humedad de 10 %.

Para conocer el óptimo energético, en función de la temperatura del aire de entrada, se debe resolver:

$$g(T_a) = \frac{dQ}{dT_a} \frac{1}{G_{as}S_sC_s} = t_f + (T_a - 20) \frac{dt_f}{dT_a} = 0 \quad (3.10)$$

Dicha ecuación se resuelve empleando el modelo desarrollado para el cálculo de los tiempos de secado (t_f) y la derivada del tiempo de secado respecto a la temperatura del aire de secado a la entrada del secador ($\frac{dt_f}{dT_a}$).

3.3.3.7. Estimación de las temperaturas alcanzadas en el interior del sólido

Dado que se busca determinar la influencia de la temperatura del aire de secado en la cantidad de compuestos con capacidad antioxidante del extracto, resulta pertinente evaluar las temperaturas alcanzadas por el sólido durante el secado. Esto implica determinar la magnitud de los gradientes de temperatura dentro del sólido y cómo evolucionan las temperaturas medias del descortezado a lo largo del tiempo y según la altura del lecho.

Se utiliza el modelo desarrollado para simular el secado del descortezado en lecho fijo utilizando condiciones idénticas a las experimentales en 45_1. A partir de dicha simulación se determina si existen grandes diferencias de temperatura dentro del sólido o si el sólido alcanza rápidamente una temperatura similar a la temperatura del aire.

3.4. Determinaciones experimentales para evaluar el efecto de la temperatura de secado en la capacidad antioxidante del extracto

Para realizar la evaluación del impacto de la temperatura del aire de secado en la capacidad antioxidante del extracto, se deben realizar tres ensayos consecutivos: Secado del descortezado, extracción del descortezado seco y determinación de contenido fenólico y capacidad antioxidante del extracto.

3.4.1. Preparación de la muestra para la extracción de compuestos fenólicos

El descortezado húmedo se sometió a un secado en lecho a través a distintas temperaturas, con procedimiento similar al realizado para la determinación de

la cinética de secado, hasta obtener una humedad del lecho adecuada para su almacenamiento: 10 % bh (11 % bs).

Como se utilizó un descortezado distinto al empleado en las experiencias de determinación de cinética de secado, se optó por realizar una corrida preliminar de secado a cada temperatura. De esta manera, se pudo determinar el tiempo requerido para alcanzar un valor de humedad promedio del lecho de 10 % bh para cada temperatura ensayada.

Se realizaron 16 experiencias de secado (1 corrida preliminar + 3 réplicas) a cada temperatura: 45, 65, 85 y 105 °C. Bajo estas condiciones se buscó expandir el rango de temperaturas del aire de entrada.

En todas las experiencias la frecuencia del ventilador fue controlada para obtener velocidades de aire en el orden de 1 m/s y se registraron las condiciones del aire de entrada (humedad relativa y temperatura del aire ambiente y temperatura del aire de entrada al lecho).

Una vez finalizadas las corridas de secado, el descortezado seco se molió y tamizó para mantener las fracciones de entre 1000 y 250 μm .



Figura 3.3. Descortezado seco molido y tamizado. *Fuente: Producción propia*

3.4.2. Extracción de compuestos fenólicos del descortezado

Se realizaron 15 experiencias de extracción, un triplicado para cada temperatura y un triplicado para el descortezado húmedo inicial. Se optó por una extracción sólido-líquido convencional, dada su aplicabilidad a la industria.

Como fuera comentado anteriormente, las condiciones de extracción se tomaron de los óptimos de bibliografía (Xavier et al. 2021). Para el presente trabajo se realizaron extracciones sólido-líquido bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura de extracción: 60 °C
- Tiempo de extracción: 60 min
- Solvente de extracción: Etanol en agua al 60 % (m/m)
- Relación Sólido-Líquido: 1:10 (m/m)
- Agitación: 150 rpm

Para cada extracción se colocaron 10 g del descortezado seco y molido en un frasco hermético, junto con 100 g del solvente de extracción. El frasco cerrado se dispuso en un baño de agua agitado (BIOBASE, SWB-A) con control de temperatura. Pasado el tiempo de extracción, se separó el extracto de la matriz sólida mediante filtración a vacío, utilizando papel de filtro. Cada extracto se guardó en un frasco de vidrio ámbar, en heladera a 4 °C y en ausencia de luz, hasta su análisis. Al extracto se le determinó la cantidad de fenoles totales y la capacidad antioxidante.

3.4.3. Determinación del contenido fenólico

Para la determinación del contenido de fenoles totales se utilizó el método colorimétrico de Folin-Ciocalteu (Xavier et al. 2021).

El mismo emplea un reactivo compuesto por una mezcla de fosfomolibdato y fosfotungstenato en medio básico, el cual oxida a los compuestos fenólicos mediante la ruta de transferencia de un único electron (SET). Dicho reactivo, llamado reactivo de Folin-Ciocalteu, desarrolla color al reducirse y se compara contra una curva patrón de ácido gálico. Por esto mismo los resultados del contenido fenólico son expresados en equivalentes de ácido gálico (GAE) por masa de sólido seco (mgGAE/gss) (Singleton Vernon y Rosa, 1999).

Para la preparación de la curva patrón se realizaron las siguientes soluciones de ácido gálico en agua: 4, 8, 12, 16, 24 y 32 ppmGAE. Para el análisis de cada solución, se tomaron 0,5 mL de la misma y se lo mezclaron junto con 2,5 mL del reactivo Folin-Ciocalteu (previamente diluido en agua en relación 1:10) y 2 mL de una solución acuosa de Na₂CO₃ al 7,5 % (m/v). El blanco se realiza de igual forma, pero tomando 0,5 mL de agua destilada en lugar de solución

de ácido gálico.

Luego de realizada la mezcla, se incubó cada tubo en un baño de agua a 50 °C durante 5 minutos. Pasado ese tiempo, se dejaron enfriar los tubos por 15 minutos en ausencia de luz. Finalmente se mide su absorbancia en un espectrofotómetro (SHIMADZU, UVmini-1240) ajustando la longitud de onda de medida a 760 nm y ajustando el cero con el blanco. El resultado da una recta patrón que relaciona la concentración de ácido gálico con la absorbancia.

Para los extractos se realizó una dilución 1:25 en agua de cada uno. Para cada dilución se tomaron 0,5 mL y se procedió de igual manera que con el análisis de los patrones. Los resultados de absorbancia se utilizan para interpolar el respectivo valor de concentración de ácido gálico (equivalente) en la recta patrón.

3.4.4. Determinación de la capacidad antioxidante FRAP

Para la determinación de capacidad antioxidante FRAP (*Ferric Reducing Agent Potential*) se utiliza un método colorimétrico que emplea un reactivo indicador a base de un complejo de TPTZ (2, 4, 6-tripiridil-s-triazina) y hierro. Los compuestos antioxidantes reducen el hierro de estado +3 a +2, mediante la ruta de transferencia de un único electron (SET), desarrollando un color azulado (Santos Norma y Claudia, 2019). En dicho método se compara el desarrollo de color de la muestra contra una curva patrón de L-ácido ascórbico. Por esto mismo los resultados de capacidad antioxidante FRAP son expresados en equivalentes de ácido ascórbico (AAE) por masa de sólido seco (mmolAAE/gss).

El reactivo indicador se prepara cada vez que se realiza la determinación. Se obtiene mezclando 2,5 mL de una solución de TPTZ, 2,5 mL de una solución de FeCl₃ y 25 mL de una solución tampón de acetato. La solución de TPTZ se obtiene luego de mezclar 0,0312 g de TPTZ en 10 mL de solución HCl 40 mmol/L. La solución de FeCl se prepara disolviendo 0,5406 g de FeCl₃·6H₂O en 100 mL de agua destilada. La solución de acetato se prepara mezclando 16 mL de ácido acético con 1,87 g de acetato de sodio anhidro en 1000 L de agua (ajustando pH hasta alcanzar 3,6).

Para la preparación de la curva patrón se realizaron las siguientes soluciones de ácido ascórbico en agua: 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,6 y 0,8 mmolAAE/L. Para el análisis de cada solución, se tomaron 0,1 mL de la misma y se lo mezclaron con 3 mL del reactivo indicador. El blanco se realiza de igual forma, pero tomando 0,1 mL de agua destilada en lugar de solución de ácido ascórbico.

Luego de realizada la mezcla, se colocó cada tubo en un baño de agua a 25 °C durante 5 minutos. Finalmente se mide su absorbancia ajustando la longitud de onda de medida a 593 nm y ajustando el cero con el blanco. El resultado da una recta patrón que relaciona la concentración de ácido ascórbico con la absorbancia.

Para la determinación de los extractos se realizó una dilución 1:5 en agua de cada uno. Para cada dilución se tomaron 0,1 mL y se procedió de igual manera que con el análisis de los patrones. Los resultados de absorbancia se utilizan para interpolar el respectivo valor de concentración de ácido ascórbico (equivalente) en la recta patrón.

3.4.5. Tratamiento estadístico de los datos

Se realiza un tratamiento estadístico de los datos para determinar la significancia estadística de los resultados mediante un estudio ANOVA (análisis de varianzas). Vale la pena remarcar que se tienen tres réplicas genuinas. Es decir, se secan tres partidas distintas a cada temperatura, a las cuales se les realiza una extracción a cada muestra y posterior determinación de contenido fenólico total y capacidad antioxidante FRAP.

De esta manera, para realizar el tratamiento estadístico se agrupan los resultados obtenidos de las partidas cuyo descortezado fue secado a la misma temperatura (ver tabla 3.3); es decir, se tienen cuatro tratamientos (uno para cada temperatura del aire de secado: 45, 65, 85 y 105 °C) con tres resultados cada uno (el análisis de cada replica).

Para realizar en estudio ANOVA, se debe corroborar primero que no hay diferencia significativa entre las varianzas de cada grupo. Esto se realiza mediante el test de Bartlett para homogeneidad de varianzas. En dicho test se toman las varianzas muestrales de cada grupo y se calcula el siguiente estadístico

Tabla 3.3. Código para referenciar cada ensayo completo de secado, extracción y cuantificación de FRAP y fenoles totales.

Réplica/Temp.	Grupo 45 °C	Grupo 65 °C	Grupo 85 °C	Grupo 105 °C
1	45_1	65_1	85_1	105_1
2	45_2	65_2	85_2	105_2
3	45_3	65_3	85_3	105_3

(llamado estadístico de Barttlet):

$$\chi^2 = [\ln(V) \sum_{i=1}^k (n_i - 1) - \sum_{i=1}^k ((n_i - 1) \ln(S_i))] / l \quad (3.11)$$

Donde k es el número de grupos (en este caso $k = 4$), n el número de muestras de cada grupo (en este caso $n = 3$ para todos los grupos $i = 1$ a 4) y S_i es la varianza muestral de cada grupo i .

Además, el valor l se calcula como:

$$l = 1 + \frac{1}{3(k-1)} \left(\sum_{i=1}^k \left(\frac{1}{n_i - 1} - 1 \right) \right) / \sum_{i=1}^k (n_i - 1) \quad (3.12)$$

Y el valor de V se calcula como:

$$V = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k (n_i - 1) S_i^2}{\sum_{i=1}^k (n_i - 1)}} \quad (3.13)$$

El test de hipótesis tiene como hipótesis nula (H_0) que todas las varianzas σ_i son iguales para los cuatro grupos. La región de rechazo del test está dada cuando el estadístico de Barttlet cumple: $\chi^2 > \chi_{k-1, 1-\alpha/2}^2$, donde el valor $\chi_{k-1, 1-\alpha/2}^2$ se toma de la distribución chi-cuadrado para $k - 1$ grados de libertad y una probabilidad de $1 - \alpha/2$ (donde α es el nivel de significancia, tomado para el presente trabajo como 0,05 (5 %)).

Capítulo 4

Discusión y Resultados

4.1. Caracterización del descortezado

4.1.1. Determinación de humedad inicial

En la tabla 4.1 se informa el valor de humedad inicial de cada partida de descortezado utilizada. El descortezado utilizado para cada corrida presentaba humedades iniciales bastante similares entre sí, siendo estas del orden de 1 bs (50 % bh). Estos valores hallados son concordantes con otros ensayos presentados en bibliografía para el secado de descortezado de pino (H. Holmberg et al. 2011). Se destaca el valor atípico de humedad inicial para la partida de descortezado 55_1.

Tabla 4.1. Tabla de humedad inicial para cada partida de descortezado.

Nº corrida	35_1 ¹	35_2	45_1	45_2	55_1	55_2	75_1	75_2	85_1	85_2
X_O (bs)	1,07	1,38	1,17	1,18	0,59	1,16	1,31	1,27	1,20	1,21

¹Las partidas se identifican como $T_{a,i}$ siendo T_a la temperatura del aire de secado de la corrida e $i= 1$ o 2 , para identificar cada duplicado.

4.1.2. Determinación de distribución de tamaños del descortezado

Como fuera mencionado anteriormente en el desarrollo del modelo, el sólido se modela como un prisma de base cuadrada de lado L_p y espesor E . Se determinó para su caracterización la distribución del espesor E , la del lado L_p y su

superficie específica a .

4.1.2.1. Determinación del tamaño de la base de la partícula

Se construyen las siguientes gráficas (Fig. 4.1 y 4.2) a partir de cada lote tamizado. Allí se representa la fracción másica de las diferentes porciones en función del tamaño del tamiz.

La distribución en ambos lotes se asemeja a una distribución "campanada" del tipo normal. Para el caso del LOTE 1, su promedio se encuentra en $L = 1 \text{ in}$ con una desviación estándar de $\sigma_L = 0,3 \text{ in}$. Para el caso del LOTE 2, ponderando las tres partidas analizadas, su promedio se encuentra en $L = 0,72 \text{ in}$ con una desviación estándar de $\sigma_L = 0,3 \text{ in}$.

Para el LOTE 2 (ver Fig. 4.2) se superpone la distribución obtenida para las tres partidas de descortezado utilizadas. Las tres partidas presentan distribuciones semejantes, lo cual indica que el chipeado es uniforme y reproducible.

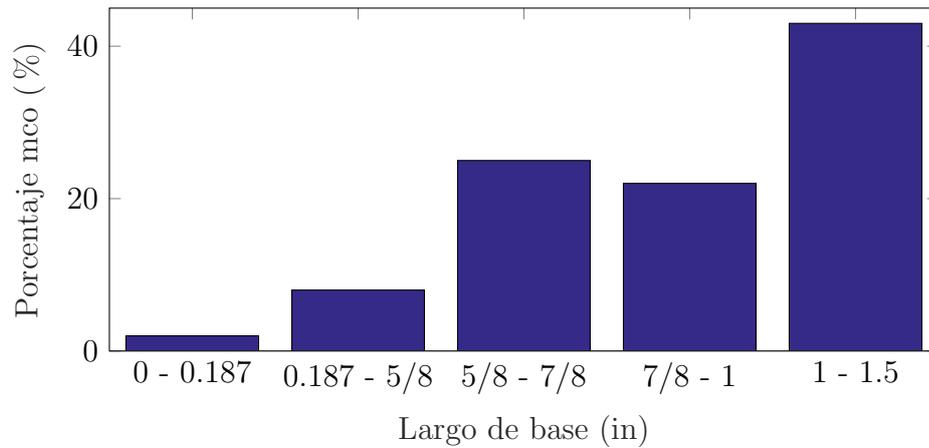


Figura 4.1. Distribución del tamaño del lado de la partícula según su porcentaje másico, para el LOTE 1

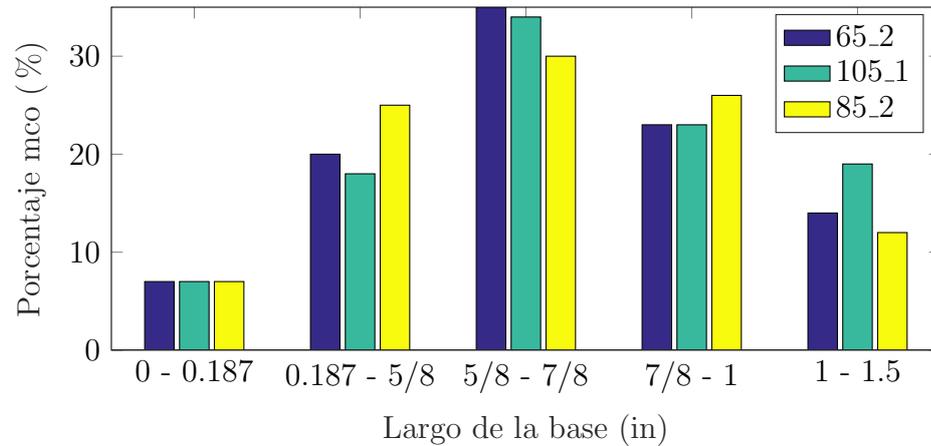


Figura 4.2. Distribución del tamaño del lado de la partícula según su porcentaje másico, para el LOTE 2

4.1.2.2. Determinación de espesores del descortezado

Los resultados de las determinaciones realizadas para ambos lotes se muestran en las gráficas 4.3 y 4.4. Allí se representa la distribución de espesores del descortezado, según su fracción másica.

La distribución de espesores del LOTE 1 (ver Fig. 4.3), presenta una forma semejante a una distribución normal cuyo promedio se encuentra en $E = 6,6 \text{ mm}$. Para el caso del LOTE 2 (Fig. 4.4), la distribución es bimodal y su promedio se encuentra en $E = 5,6 \text{ mm}$. Estos valores de espesor promedio son coherentes con valores reportados en bibliografía para el espesor de una partícula de descortezado de pino (A. Holmberg et al. 2016).

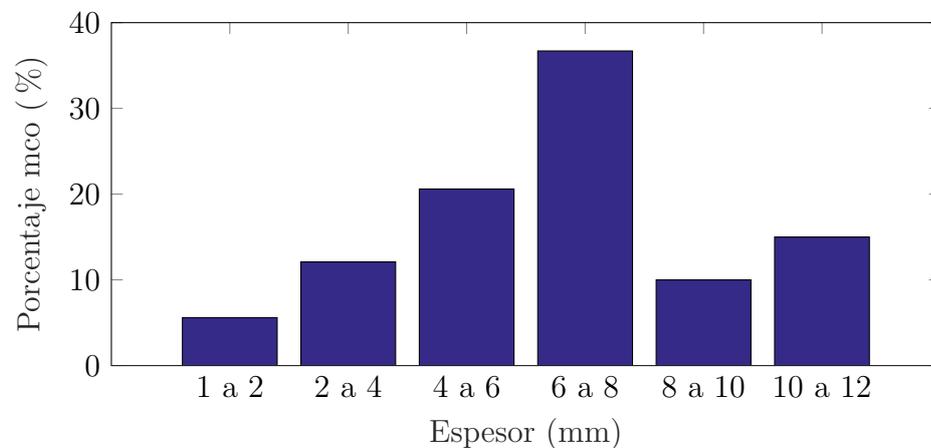


Figura 4.3. Distribución de espesores de partícula para el LOTE 1

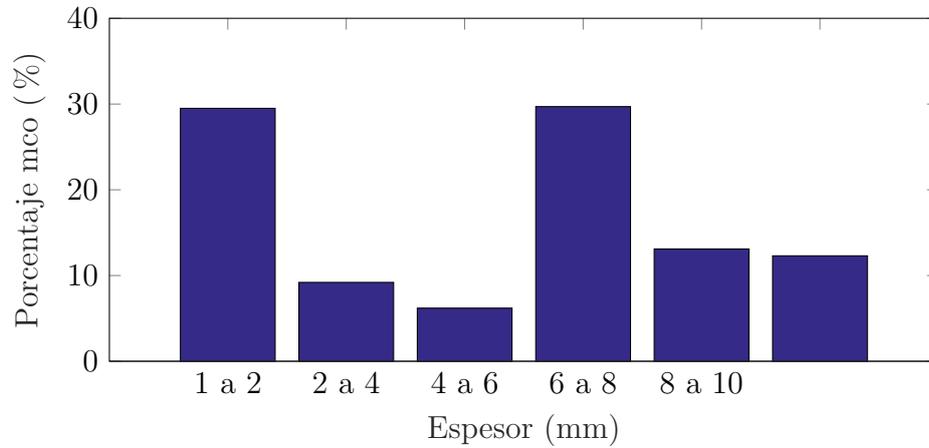


Figura 4.4. Distribución de espesores de partícula para el LOTE 2

4.1.3. Determinación de densidad aparente

Para ambos lotes de descortezado se realizó la medida por triplicado, tomando muestras de aproximadamente 500 g - 1 kg de descortezado. En la tabla 4.2 se informan los resultados de la densidad aparente del descortezado húmedo, para cada lote.

Tabla 4.2. Valor de densidad promedio para el descortezado húmedo de ambos lotes, junto con su desviación estandar.

	ρ_{sh} [kg/m ³]	σ [kg/m ³]
LOTE 1	590	85
LOTE 2	621	70

Esto es consistente con las referencias bibliográficas, reportadas por la US Forestry Services (Miles y Smith, 2009), que midieron las densidades para distintos tipos de descortezado de pino los cuales oscilan en valores de $\rho_{sh} = 500$ kg/m³.

Con esta medida (y tomando la humedad promedio de las muestras analizadas) se resulta una densidad de sólido seco $\rho_{ss} = 280$ kg_{ss}/m³ para el LOTE 1 y de $\rho_{ss} = 365$ kg_{ss}/m³ para el LOTE 2.

4.1.4. Fracción de lecho vacío

Para el LOTE 1 la fracción de lecho vacío resultó igual a $\varepsilon = 0,54$. Para el LOTE 2 la fracción de lecho vacío resultó igual a $\varepsilon = 0,60$.

4.1.5. Determinación de la superficie específica de la partícula

De acuerdo con la Ec. 2.32, utilizando los valores de fracción de lecho vacío (ε), espesor (E) y lado (L_p), se calcula la superficie específica para ambos lotes. La superficie específica de ambos lotes es idéntica e igual a: $a = 230 \text{ m}^{-1}$.

4.2. Determinación de la cinética de secado

4.2.1. Determinación de isoterma de desorción del descortezado

Los datos obtenidos para la isoterma de desorción a las temperaturas de 35 y 55 °C se utilizaron para el ajuste del modelo de Hailwood-Horrobin (ver Ec. 2.3). En total son unos 14 puntos experimentales, utilizados para ajustar los parámetros W , A_1 , A_2 , B_1 y B_2 . Los datos experimentales para la isoterma a la temperatura de 45 °C se utilizaron para la validación del ajuste. Los resultados del ajuste se informan en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Valores ajustados de los parámetros de la isoterma.

W	A_1	A_2	B_1 (K)	B_2 (K)
207	$66,8 \times 10^{-2}$	$25,0 \times 10^{-3}$	48,7	1960

Tal como se muestra en las figuras 4.5 y 4.6, la bondad del ajuste es buena ($r^2 = 0,995$) así como la correlación entre los valores teóricos y experimentales de la validación ($r^2 = 0,997$). En las figuras 4.7, 4.8 y 4.9, se grafican los valores experimentales superpuestos al modelo para las tres temperaturas.

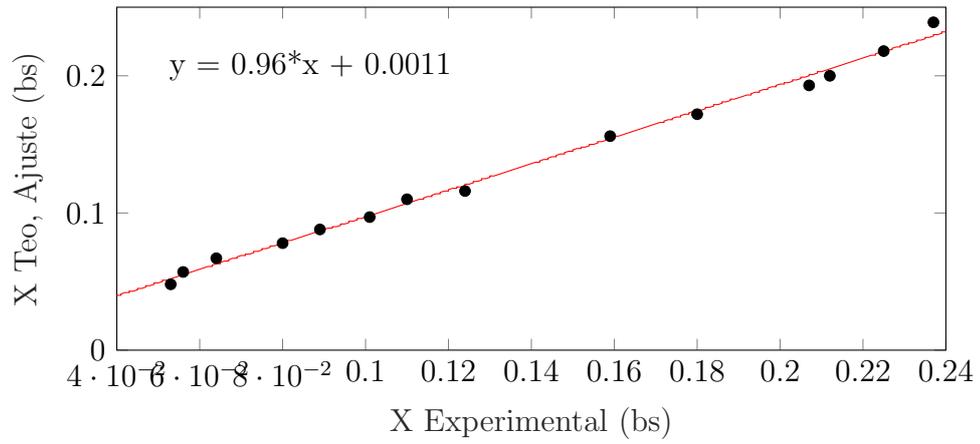


Figura 4.5. Correlación entre los datos experimentales y teóricos para el ajuste del modelo.

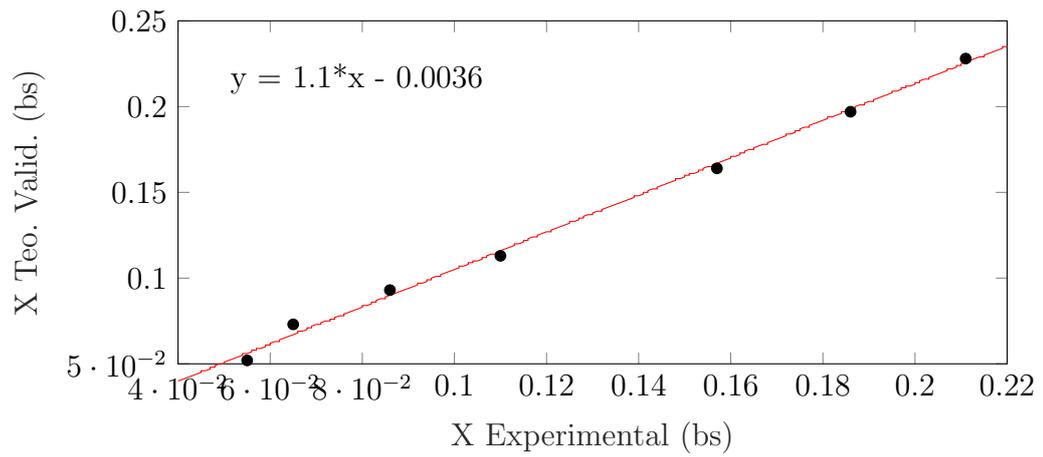


Figura 4.6. Correlación entre los datos experimentales y teóricos para la validación del modelo.

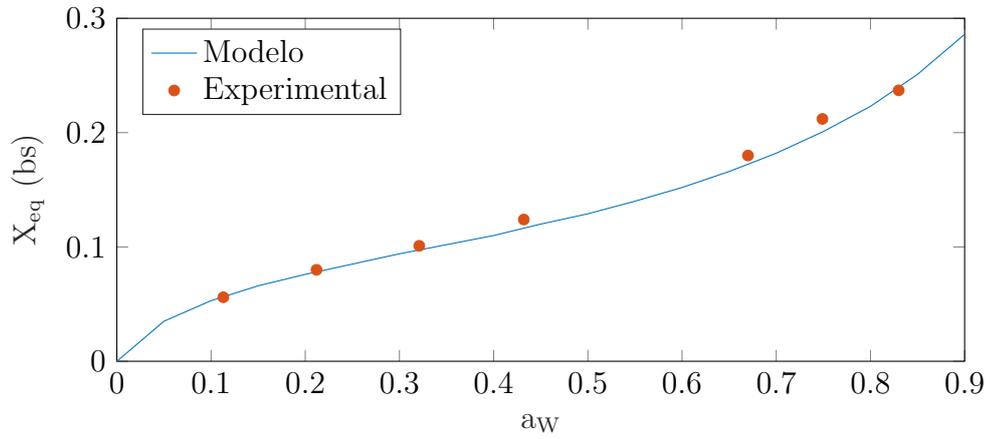


Figura 4.7. Datos simulados por el modelo (línea continua) superpuesto a los datos experimentales (puntos) para la isoterma a 35 °C.

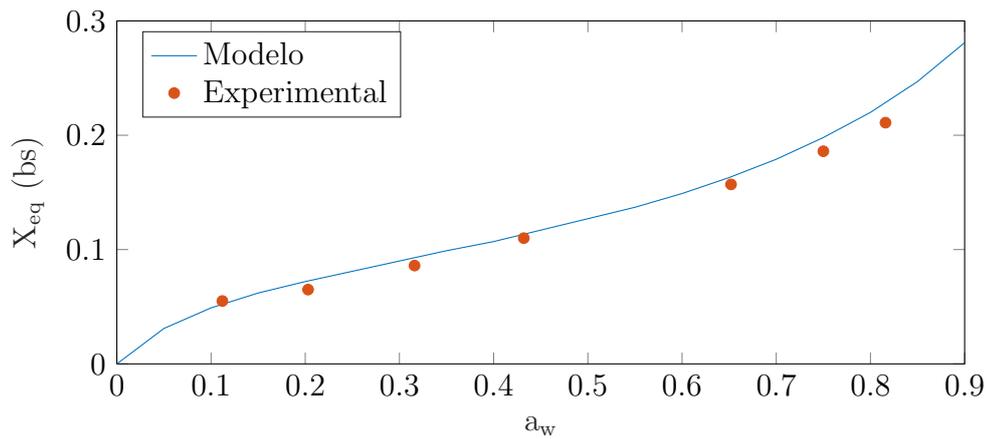


Figura 4.8. Datos simulados por el modelo (línea continua) superpuesto a los datos experimentales (puntos) para la isoterma a 45 °C.

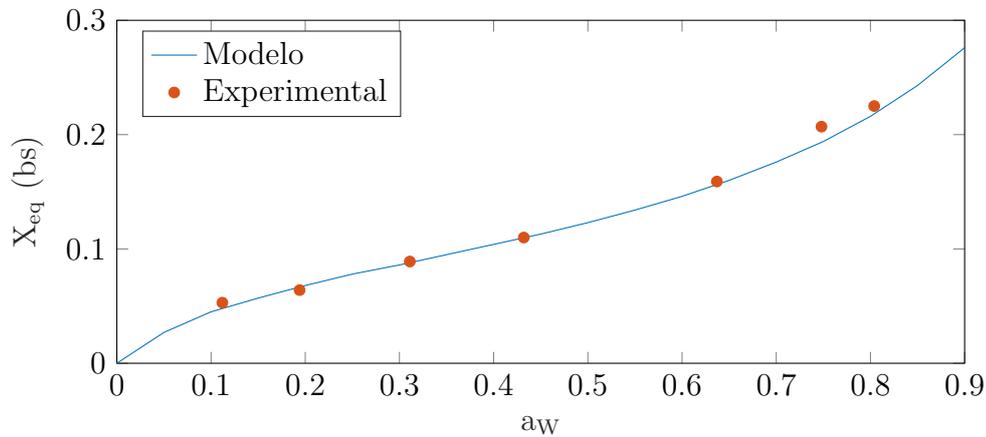


Figura 4.9. Datos simulados por el modelo (línea continua) superpuesto a los datos experimentales (puntos) para la isoterma a 55 °C.

Estos parámetros están dentro del orden de magnitud de los valores reportados (ver Tabla 4.4) para las isotermas Hailwood- Horrobin de la madera (Ross, 2021).

Tabla 4.4. Comparación valores isoterma entre los obtenidos por el presente trabajo (descortezado de pino) y el Wood Handbook (madera).

$T = 35$ °C	W	K_1	K_2
Este trabajo	207	0,782	14,3
Wood Handbook	410	0,827	5,6

4.2.2. Ensayos experimentales de cinética de secado para LOTE 1

Para el ajuste y validación del modelo de secado se realizan duplicados de cinéticas de secado del LOTE 1 para distintas temperaturas del aire de secado: 35, 45, 55, 65, 75 y 85 °C.

Se llevó un registro continuo de las condiciones del aire de entrada al lecho. En la tabla 4.5 se informan las condiciones promedio de entrada del aire de secado junto con su desviación estándar, tanto para las corridas de ajuste como para las corridas de validación.

Las condiciones de humedad del aire de entrada eran variables ya que se tomaba el aire del ambiente. La velocidad del aire de secado se mantuvo entre 0,9 y 1,2

Tabla 4.5. Condiciones del aire de entrada para las corridas de ajuste.

		35_1	35_2	45_1	45_2	75_1	75_2
Y_o	$(\frac{gH_{20}}{kg_{AS}})$	8,2±0,8	8,7±0,5	9,3±0,5	10,2±0,3	12,5±1,2	11,6±1,5
T_a	$(^{\circ}C)$	35,3±0,3	35,3±0,3	45,8±0,5	45,5±0,4	77,2±0,8	77,6±0,7
G_{as}	$(\frac{kg_{AS}}{m^2min})$	73±1	75±1	80±1	73±1	60±2	56±2

Tabla 4.6. Condiciones del aire de entrada para las corridas de validación.

		55_1	55_2	85_1	85_2
Y_o	$(\frac{gH_{20}}{kg_{AS}})$	12,0±0,8	7,9±0,7	12,7±2,0	10,1±0,6
T_a	$(^{\circ}C)$	56,2±0,8	54,8±0,9	85,1±1,3	85,0±1,3
G_{as}	$(\frac{kg_{AS}}{m^2min})$	67±1	68±1	55±2	52±2

m/s para todos los ensayos, resultando en velocidades gravimétricas del aire de entre 60 y 80 kg_{AS}/m²min aproximadamente.

En la fig. 4.10 se grafican las curvas de secado para las 5 temperaturas ensayadas en el LOTE 1. Solamente se muestran los resultados de una réplica, debido a que no hay grandes diferencias en las cinéticas obtenidas entre duplicados a misma temperatura de aire (los resultados de la otra réplica se encuentran en Apéndice). Se utiliza la humedad adimensional ($X_A = \frac{X-X^*}{X_o-X^*}$) para poder comparar todas las curvas entre sí, independiente de su humedad inicial (X_o) y humedad de equilibrio (X^*).

Es evidente cómo el aumento de la temperatura del aire de secado aumenta la velocidad de secado. A priori parecería que se agruparan entre si las curvas de 35 y 45 °C y las curvas de 75 y 85 °C. Lo mismo se observa al graficar la curva característica de la velocidad de secado (Fig. 4.11). Esto parecería indicar que hay una cierta "sensibilidad" de la velocidad de secado con la temperatura entre las temperaturas del orden de los 55 °C. Matemáticamente, esto implicaría un máximo de la derivada del tiempo de secado respecto a la temperatura ($\frac{dt_f}{dT_a}$) Esto se analizará más adelante, en la sección *Sensibilidad del tiempo de secado con la temperatura*.

Por otra parte, se destaca la forma de la curva característica. No se registra para ninguna temperatura un período de velocidad constante inicial. Para las temperaturas bajas (menores a 55 °C) prácticamente tampoco hay período decreciente lineal (2da etapa) y en todas se alcanza un período de velocidad

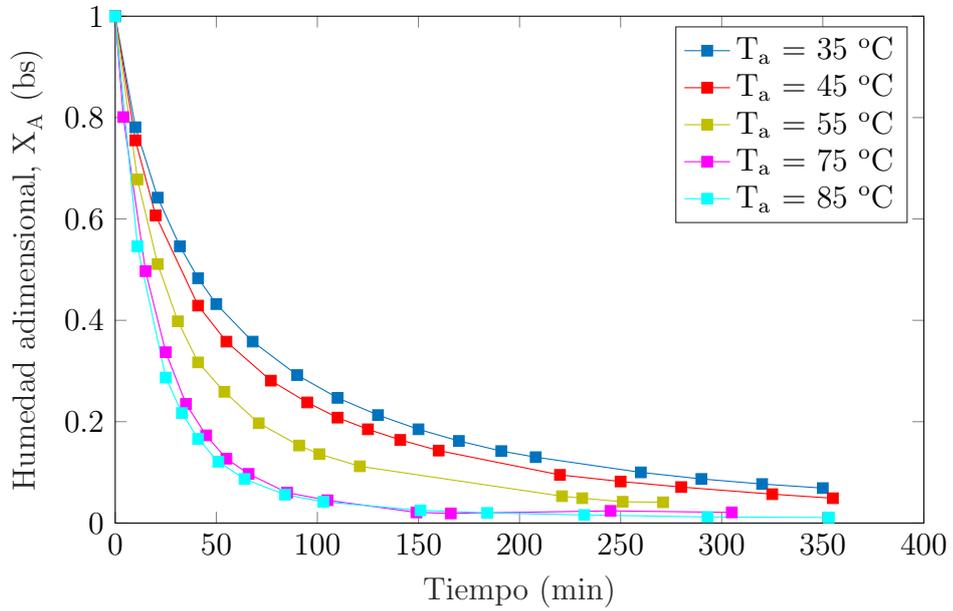


Figura 4.10. Curvas de secado del LOTE 1 utilizando su humedad adimensional. Se grafica una única réplica para cada temperatura

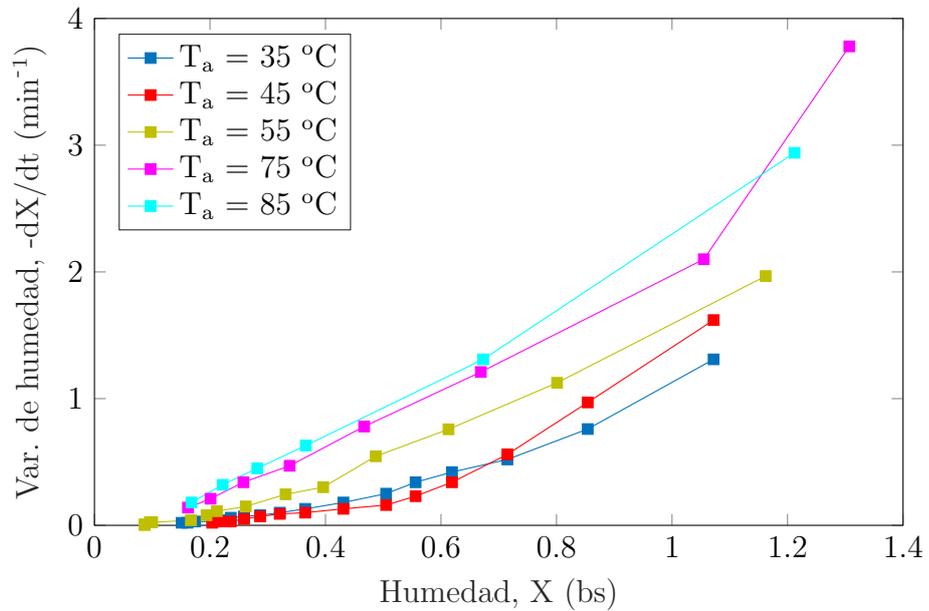


Figura 4.11. Curvas características de la cinética de secado para LOTE 1. Se grafica una única réplica para cada temperatura

decreciente no lineal a medida de que se alcanza la humedad de equilibrio (3er etapa).

4.2.3. Estimación de parámetros del modelo de secado

Se utilizaron los duplicados a las temperaturas de 35, 45 y 75 °C para el ajuste y estimación de los parámetros de secado y los duplicados a las temperatura de 55 y 85 °C para la validación del modelo. En la tabla 4.7 se informan los valores para los parámetros del modelo (D_{298K} , k_1 y k_2) obtenidos a partir del ajuste, junto con su respectivo intervalo de confianza al 95 %:

Tabla 4.7. Valores ajustados para los parámetros del modelo de secado.

$D_{298K} \times 10^{-10} (m^2 s^{-1})$	$k_1 \times 10^3 (K)$	k_2
1.36 ± 0.14	$-4,35 \pm 0.22$	$2,12 \pm 0.11$

De esta forma, aplicando la Ec. 2.11 para el descortezado con humedad $X_O = 1$ bs (similar a la humedad inicial del descortezado) y temperatura 298 K, se obtiene un coeficiente de difusividad efectiva igual a $1 \times 10^{-9} m^2/s$.

Este valor es comparable con valores encontrados de difusividad de agua en el interior de madera (Ross, 2021). Actualmente hay poca bibliografía publicada acerca de estimaciones para el coeficiente de difusión de humedad dentro del descortezado de pino. En particular se destacan los trabajos de A. Holmberg et al. (2016) y Reifsnnyder y Herrington (1967), los cuales miden experimentalmente dicha difusividad.

Tabla 4.8. Resumen para las difusividades efectivas reportadas en bibliografía.

Autor	$D_{ef} (m^2 s^{-1})$	Observaciones
Presente trabajo	$1,0 \times 10^{-9}$	Descortezado de pino, T = 298 K y X = 1 bs
Holmberg	$1,0 \times 10^{-7}$	Descortezado de pino, T = 323 K y X = 0,15 bs
Reysfneider	$4,0 \times 10^{-11}$	Descortezado de pino, T = 303 K y X = 0,1 bs
Azzouz	$2,7 \times 10^{-10}$	Madera de pino, T = 298 K y X = 1 bs
Eitelberger	$2,0 \times 10^{-10}$	Madera de pino, T = 313 K y X = 0,2 bs
Perkowski	$1,4 \times 10^{-9}$	Madera de pino, T = 298 K y X = 0,1 bs

Holmberg realiza mediciones de difusividad transversal de humedad (a través

del espesor) para el descortezado de pino. No puede separar el descortezado interno del externo, por lo que realiza los ensayos en la totalidad del descortezado (al igual que en la presente tesis). Holmberg reporta valores del orden de $1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ a aproximadamente $50 \text{ }^\circ\text{C}$ y humedades del descortezado de entre 0,1-0,2 bs. Bajo esas condiciones la difusividad predicha por el presente trabajo es de $6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Esto difiere bastante al resultado de este trabajo y otros valores de literatura, ya que lo reportado por Holmberg es 2-3 órdenes de magnitud superior (ver tabla 4.8). Holmberg realiza ensayos a piezas individuales de descortezado y no aclara el número de muestras ensayadas o promediadas para obtener el resultado final de difusividad. Si bien el lote de descortezado de pino de Holmberg presenta una densidad similar a la obtenida en el presente trabajo, puede que se haya introducido un sesgo al medir la difusividad en una pieza individual de descortezado.

Por su parte, Reifsnnyder utiliza descortezado exterior de pino *Long-Leaf*, y estima a partir de su curva de secado una difusividad de humedad igual a $4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Este valor es menor al obtenido en el presente trabajo e incluso inferior a valores reportados de difusividad para madera de pino (ver Tabla 4.8). Esto puede deberse a la diferente estructura que presenta el descortezado exterior frente al interior, el cual según Reifsnnyder, actúa como una barrera de humedad para el tronco. De hecho, existen diferencias reportadas para el descortezado exterior e interior de hasta 2 órdenes de magnitud (Reifsnnyder y Herrington, 1967). Encima de esto, la densidad del descortezado utilizado por Reifsnnyder es un 50% superior a la del descortezado de este trabajo. Esto implica que la porosidad del descortezado utilizado por Reifsnnyder es inferior y por tanto es esperable que la difusividad efectiva sea menor, ya que la humedad interna del descortezado tiene menor número de canales para fluir.

Azzouz et al. (2018) determina experimentalmente la difusividad de humedad con madera de pino *Stone*. Como se mencionó en el capítulo de Introducción (Ec. 1.1), Azzouz expresa la difusividad en función de la temperatura (T) y la humedad (X) empleando 4 parámetros de ajuste. La expresión es idéntica a la utilizada en el presente trabajo, sólo que Azzouz le asigna una variación lineal con la temperatura al factor exponencial de la humedad (k_2 del presente trabajo). En sus experiencias obtiene valores de $D_{298K} = 2,7 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ y $k_1 = -2000 \text{ K}$, los cuales se encuentran dentro del orden de magnitud de los valores hallados en el presente trabajo. Con respecto al parámetro $k_2 =$

$AT + B$, Azzouz obtiene la expresión ajustada $k_2 = -0,022T + 10,192$. Esto resulta en valores de k_2 entre 3,6 y 2,3 para temperaturas entre 298 y 358 K respectivamente (25 y 85 °C). De esta forma, Azzouz predice un valor de difusividad de $2,7 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, trabajando a 298 K y con una humedad de descortezado de $X_o = 1$ bs. Este valor es casi 4 veces menor al ajustado en el presente trabajo. Una posible explicación para esta discrepancia podría radicar en que Azzouz realiza corridas experimentales con madera de pino de humedad inicial 0,6 bs, ajustando su modelo sin incluir el tramo de humedad donde la velocidad de secado es notoriamente superior.

Por su parte, Eitelberger y Hofstetter (2011a) desarrollaron un modelo fenomenológico para el cálculo de la difusividad efectiva ajustado para aproximadamente 250 especies de madera. Para madera de pino los autores reportan valores de difusividad de $2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a 40 °C (y para humedades de descortezado del orden de 0,2 bs). Si bien el ensayo fue sobre madera de pino, la difusividad se acerca más a lo predicho por el presente trabajo, que a 40 °C y humedad de 0,2 bs resulta en una difusividad de $4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Perkowski et al. (2017), realiza ensayos a pequeña escala (pequeños chip de madera) para medir las cinéticas de secado en la madera de pino. Dichos ensayos se realizan en ambientes con humedad relativa y temperatura del aire controlados. Las respectivas cinéticas de secado son utilizadas para ajustar un modelo difusivo, cuya difusividad se parametriza como una ecuación de segundo grado con respecto a la humedad del sólido. La difusividad efectiva según el espesor resulta en $1,4 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, para una temperatura de 25 °C y una humedad del sólido del orden de 0,1 bs. Este resultado es similar al obtenido en el presente trabajo para el descortezado de pino y a los valores reportados por Azzouz y Eitelberger para la madera de pino.

A continuación se resumen los valores bibliográficos para facilitar la comparación:

Como se observa en la tabla 4.8, las difusividades efectivas reportadas en bibliografía para la madera de pino resultan muy similares entre sí. El valor reportado por el presente trabajo se ubica próximo a estos resultados.

Entre los valores de difusividad efectiva reportados para corteza de pino, hay bastante diferencia. En particular el valor reportado por A. Holmberg et al.

(2016) es 3 ordenes de magnitud superior a los valores reportados para la madera de pino. Las grandes diferencias entre las difusividades de humedad reportadas para el descortezado seguramente se deban a una diferente composición de la corteza analizada: corteza interior, exterior o mezcla, subgénero del pino, edad de la corteza, etc. Esto afecta características estructurales del descortezado, las cuales se verán reflejadas en el parámetro de difusividad efectiva ya que la misma tiene en cuenta los efectos de la tortuosidad y porosidad del sólido.

4.2.3.1. Bondad del ajuste del modelo de secado

Se obtuvo un buen ajuste del modelo a los datos experimentales evidenciado por el coeficiente de correlación entre los valores teóricos y experimentales ($r^2 = 0,992$). Se validó el modelo y se obtuvo una buena correlación de la validación ($r^2 = 0,981$). En las figuras 4.12 y 4.13 se grafican los datos experimentales, en función de los resultados del modelo para el ajuste y la validación.

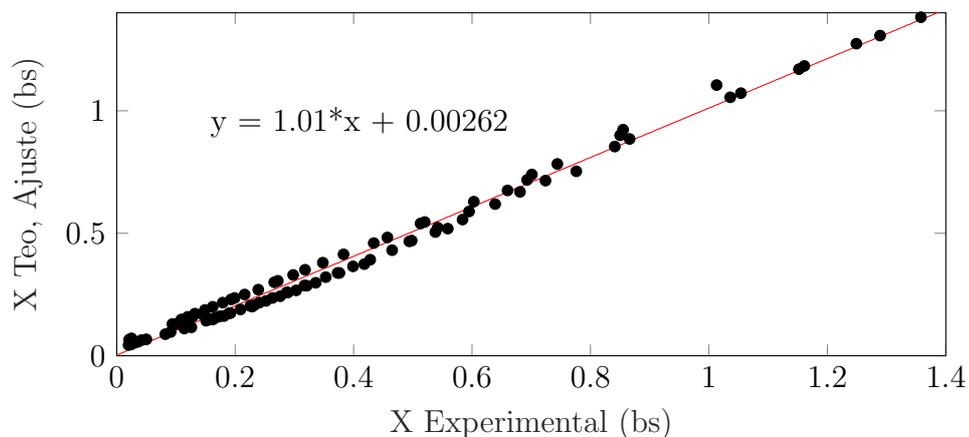


Figura 4.12. Correlación entre datos experimentales y teóricos para el ajuste del modelo

A modo de ejemplo, en la figura 4.14 se grafican los datos experimentales superpuestos a la simulada con el modelo.

4.2.4. Sensibilidad del tiempo de secado con la temperatura del aire

Como se observa en las curvas de secado, el tiempo de secado se ve afectado por la temperatura del aire. Para estudiar esto, se realizaron simulaciones utilizan-

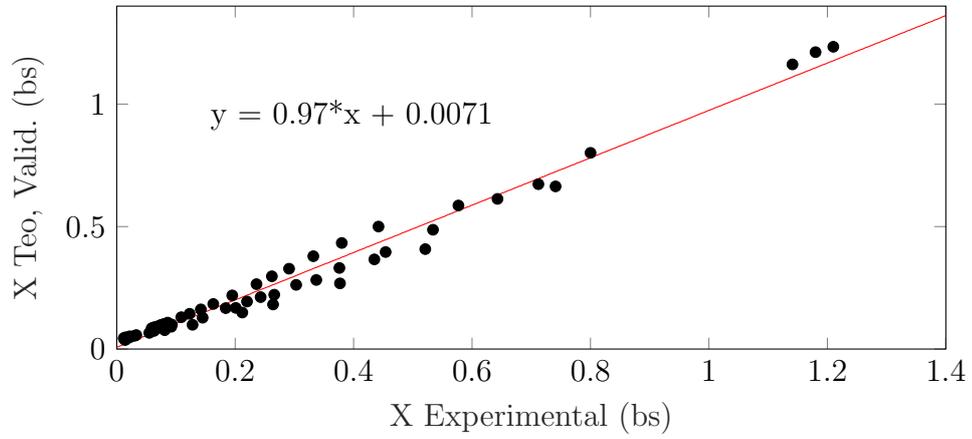


Figura 4.13. Correlación entre datos experimentales y teóricos para la validación del modelo

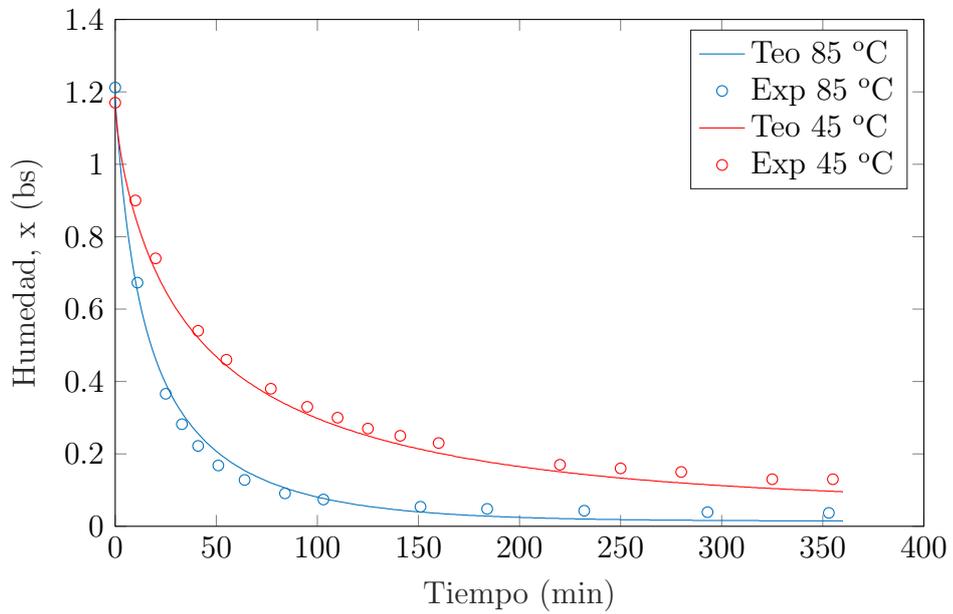


Figura 4.14. Curva experimental de secado (representada por puntos) superpuesta a la simulación (línea continua) para el secado de descortezado con aire caliente a 45 (rojo) y 85 °C (azul)

do el modelo desarrollado, variando la temperatura del aire de secado entre 45 y 185 °C. De dichas simulaciones se obtuvo el tiempo de secado requerido para alcanzar una humedad promedio de lecho de 10 % bh. También se calcularon las derivadas de dicho tiempo en función de la temperatura del aire de secado ($\frac{dt_f}{dT}$). En la tabla 4.9 se muestran los resultados de las simulaciones:

Tabla 4.9. Tiempo requerido hasta alcanzar una humedad de 10 % para diferentes temperaturas del aire de entrada

Temp. del aire T_a (°C)	Tiempo hasta $X_f = 10\%$ t_f (min)	$\frac{dt_f}{dT_a}$, (min/°C)
45	309	-17,2
55	189	-8,4
65	127	-4,8
75	90	-3,0
85	68	-2,0
105	43	-1,0
145	22	-0,3
185	15	-0,1

Se observa como un aumento en la temperatura del aire de entrada disminuye el tiempo de secado en todos los casos simulados, pero cada vez disminuye menos (su derivada segunda es negativa). Queda en evidencia la mayor sensibilidad a bajas temperaturas de secado, donde una variación de 1 °C produce una reducción de aproximadamente 10 minutos de secado.

Observando el gráfico de las curvas de secado (4.10), parecería que hay una mayor variación en el tiempo de secado con respecto a la temperatura, para el secado con aire próximo a los 55 °C. Es decir, parecería que los valores de $\frac{dt_f}{dT}$ vs T tendrían un máximo cercano a los 55 °C. Esto no se observa, ya que el aumento de la derivada respecto a la temperatura de secado es mayor para temperaturas de 45 °C.

Vale la pena remarcar que a medida que se aumenta la temperatura del aire de secado también aumenta la dispersión de humedades puntuales del lecho. Es decir, por más de que el lecho alcance una humedad promedio de 10 % en menor tiempo, también se generan mayores gradientes de humedad dentro de un mismo “chip” de descortezado y entre descortezados a diferentes alturas de lecho. Esto es algo indeseable ya que se desea almacenar el descortezado a

una humedad de 10 % bs para evitar degradación. El modelo desarrollado en el presente trabajo puede estimar las humedades del descortezado en todo punto del lecho, por lo que resulta conveniente para analizar este tipo de situaciones. A modo de ejemplo, se realizaron simulaciones de secado a tres temperaturas distintas de aire de entrada (45, 85 y 125 °C) hasta alcanzar una humedad promedio de 10 % en el lecho y se superponen los gradientes de humedad dentro del descortezado a diferentes alturas de lecho. En la figura 4.15 se pueden observar, para cada temperatura del aire de secado, dos curvas de humedad dentro de la partícula para dos alturas de lecho: 1 y 10 cm desde la base. Esto resulta en un total de 6 curvas de humedad en función a la distancia dentro de la partícula (3 pares a cada temperatura, siendo cada par a dos niveles de altura).

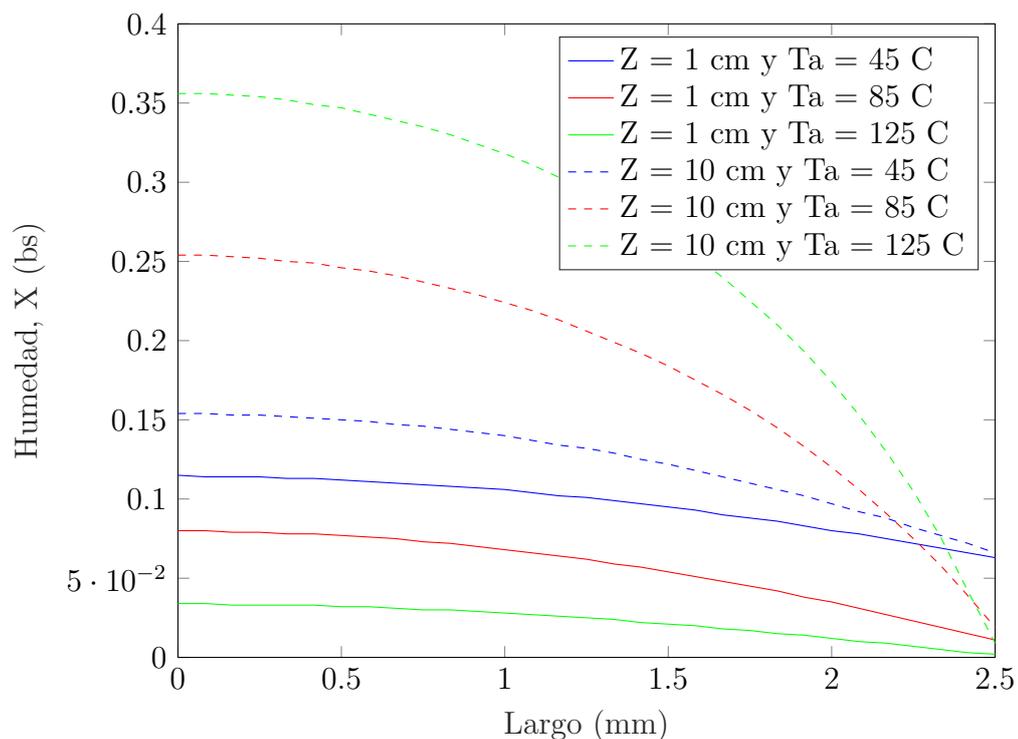


Figura 4.15. Perfil de humedad en el interior de una partícula de 5 mm de descortezado, una vez que el lecho alcanza una humedad promedio de 10 %. Se grafican los perfiles superpuestos a dos alturas de lecho, $Z = 1$ cm (línea continua) y $Z = 10$ cm (línea punteada) para tres temperaturas del aire de secado: 45, 85 y 125 °C.

Lo primero que se observa es que todas las curvas tienen concavidad negativa, esperable por la naturaleza del modelado difusivo. Además, para una misma temperatura de aire de secado, a mayor altura de lecho la partícula se encuen-

tra más húmeda. Esto también era previsible de antemano, ya que el aire de secado se humedece al atravesar el lecho, presentando menores potenciales de transferencia entre la humedad en la interface y el seno del aire. Otra consecuencia de esto, manifestada en los resultados de la simulación, es que a mayor altura de lecho se registra una mayor diferencia entre la humedad en el centro de la partícula y en el borde (mayor gradiente). Este gradiente es mayor a medida que se aumenta la temperatura del aire de secado por lo que, si bien la humedad promedio en todo el lecho es igual en todas las simulaciones, al aumentar la temperatura del aire de secado se alcanzan zonas del descortezado con humedades puntuales netamente superiores a 10 %. Adicionalmente se puede observar como el borde de la partícula presenta mayor humedad a medida de que la temperatura del aire de secado es menor. Esto es coherente con las isoterms de equilibrio de descortezado, donde a igual humedad del aire y menor temperatura de equilibrio se alcanzan mayores humedades de equilibrio para el sólido.

4.2.5. Sensibilidad del tiempo de secado con el espesor

El descortezado de pino es muy heterogéneo. Si bien se realizó una caracterización del descortezado, el modelo desarrollado solo trabaja con el espesor promedio de las partículas. Para estudiar la influencia del espesor del descortezado, se realizan simulaciones utilizando el modelo desarrollado y se varía el espesor de la partícula entre 1 y 10 mm.

Tabla 4.10. Tiempo requerido hasta alcanzar una humedad de 10 % para diferentes espesores de partícula de descortezado

Espesor de partícula E (mm)	Tiempo hasta $X_f = 10\%$ t_f (min)
1	24
2	47
3	82
4	129
5	188
6	260
7	344
8	441
9	550
10	672

Se observa como el aumento del espesor genera un aumento exponencial del tiempo de secado. Observando la distribución de tamaños de espesor para el LOTE 2 se tienen 2 fracciones mayoritarias a 1,5 mm y 7 mm; esto implica tiempos de secado que van desde 35 min hasta 350 min. Esto es un amplio rango de tiempos requeridos para alcanzar una humedad de 10 % en un mismo lote, lo que impacta directamente en la dispersión de la humedad del producto final. Un lecho seco podría tener una humedad promedio de 10 %, pero los descortezados de mayor espesor pueden tener una humedad notoriamente mayor.

El modelo desarrollado en el presente trabajo permite estimar los valores puntuales de humedad en todo punto del lecho, siendo útil para analizar los valores de humedad de diferentes fracciones del lecho. A modo de ejemplo se simuló corridas de secado hasta que el lecho alcanza una humedad promedio de 10 % para una temperatura de aire de entrada de 85 °C. En la figura 4.16 se grafican las curvas de humedad en función de la distancia dentro del “chip” de descortezado para dos alturas de lecho: 1 y 10 cm desde la base. Para reflejar la influencia del tamaño del chip, se superponen las gráficas para 3 tamaños de partícula (1 mm de espesor, 5 mm de espesor y 10 mm de espesor). En total se tienen 6 curvas de humedad en función de distancia dentro de la partícula (para los tres tamaños de espesor a dos alturas distintas).

En todos los casos se observa que la curva de humedad dentro de la partícula presenta concavidad negativa y que las partículas están más húmedas a mayor altura de lecho. En esta oportunidad se resalta el hecho de que, a mayor tamaño de partícula, se alcanzan mayores valores de humedad. Esto es coherente con el hecho de que, si bien las humedades de equilibrio son similares para los tres tamaños (lo que genera una evaporación similar para las diferentes partículas) las partículas más grandes requieren retirar una mayor cantidad de agua hasta alcanzar el mismo nivel de humedad que las partículas chicas. Esto implica que, a mismo tiempo, las partículas más grandes permanezcan más húmedas que las partículas chicas. En especial se observa que, mientras la partícula de 10 mm presenta una humedad en el centro de entre 20-30 %, la partícula de 1 mm prácticamente se encuentra en equilibrio con el aire de secado, sin gradiente interno de humedad.

Una vez finalizado el secado, las partículas de descortezado uniformizan su humedad interna, eliminando los gradientes de humedad internos. Para las

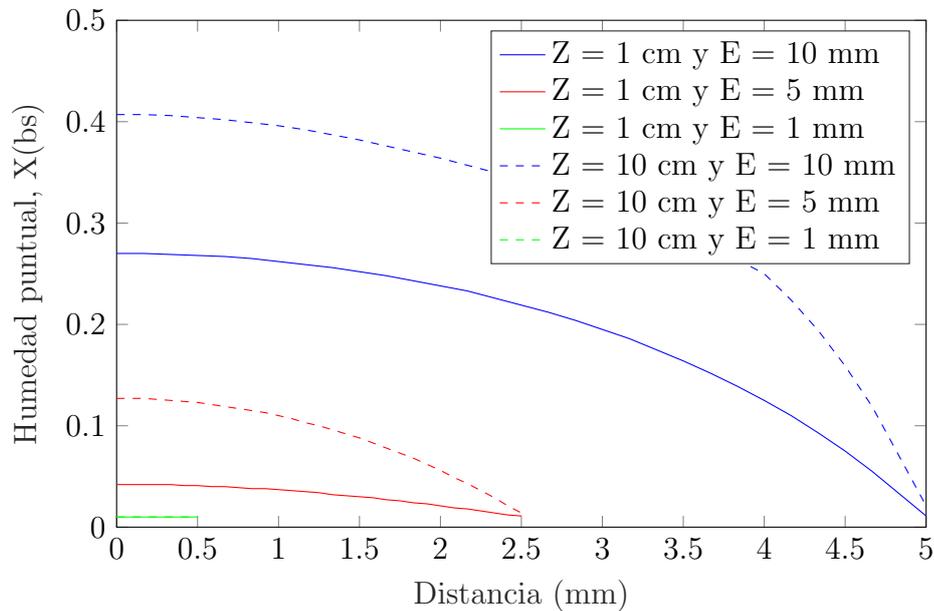


Figura 4.16. Perfil de humedad en el interior de una partícula de descortezado, una vez que el lecho alcanza una humedad promedio de 10% secándose con aire a 85 °C. Se grafican los perfiles para tres tamaños de partículas (espesores de 1, 5 y 10 mm). Como los perfiles son simétricos, únicamente se grafica la distancia desde el centro hasta el borde. Los perfiles son superpuestos para dos alturas de lecho, $Z = 1$ cm (línea continua) y $Z = 10$ cm (línea punteada).

partículas de mayor espesor, esto puede significar que la humedad final del descortezado seco se mantenga por encima del valor recomendado para su almacenamiento, pese a que la humedad promedio de todo el lecho si lo sea. Este fenómeno debe ser tenido en cuenta cuando el descortezado a secar presenta una amplia distribución de tamaños de espesor. De esta forma se garantiza que no haya cantidades significativas del descortezado con humedades por encima de las recomendables para su almacenamiento.

4.2.6. Determinación de la temperatura óptima desde el punto de vista energético

A priori ya fue demostrado que una mayor temperatura de aire de secado disminuye el tiempo de secado, pero esto también implica un mayor gasto energético. Por tanto, dejando de lado las posibles implicancias que pueda tener la temperatura de secado en la composición del futuro extracto del descortezado (lo cual se analizará más adelante), es pertinente plantear el cálculo de la temperatura de secado óptima desde el punto de vista energético.

En la fig. 4.17 se grafica la función objetivo $g(T_a)$ (ver Ec. 3.10) utilizando los valores calculados en la Sección 3.3.3.4 y 4.9 para temperaturas de entre 45 y 185 °C.

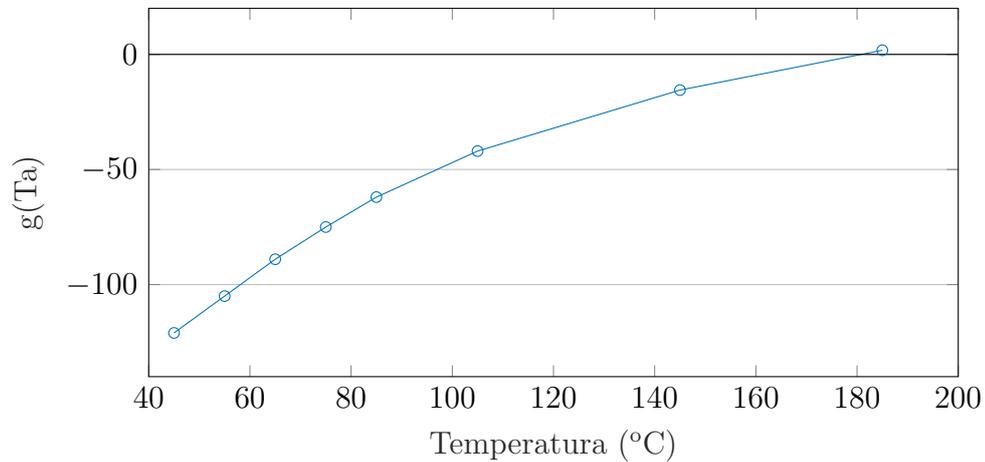


Figura 4.17. Función objetivo $g(T_a)$. El óptimo energético se obtiene en la raíz de la función)

Como se puede ver, el óptimo se alcanza para una temperatura del aire de entrada (T_a) aproximadamente 180 °C. Vale la pena remarcar que la temperatura óptima cae por fuera del rango de temperaturas para las cuales se ajustó y validó el modelo (35 a 85 °C). Además se tomaron las propiedades físicas y geométricas del descortezado, una altura de lecho de 10 cm y las propiedades del aire ambiente de la corrida 45_1 (de todas maneras no había gran variación en las velocidades de aire y humedades de entrada del aire entre todas las corridas).

En cuanto a la factibilidad práctica de alcanzar la temperatura óptima, se tienen dos puntos a considerar:

1. La temperatura óptima de 180 °C se encuentra cercana a la temperatura de llama para la madera que es 225 – 260 °C. La temperatura de llama es aquella para la cual los gases liberados por la matriz combustible se queman si hay una fuente de ignición presente.
2. A mayor temperatura del aire de entrada se tienen mayores diferencias entre las humedades del descortezado a diferentes alturas del lecho. Realizando una simulación de secado de descortezado en lecho fijo con flujo de aire a través, para el caso de la temperatura de secado óptima (180 °C), las partes más altas de lecho finalizan el secado con humedades del orden

de 15 % bh (18 % bs), lo cual se encuentra próximo al límite superior de lo recomendado en bibliografía para evitar degradación microbiológica durante el almacenamiento (ver figura 4.18).

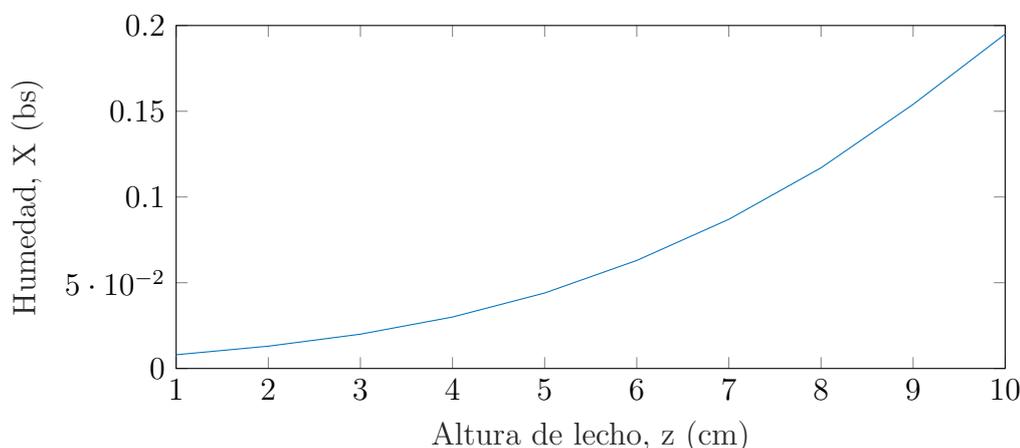


Figura 4.18. Resultado de la simulación de secado de descortezado de pino en lecho fijo con flujo de aire a través para una temperatura de aire de entrada de 180 °C. Al momento de finalizar el secado (humedad promedio del lecho 10 % bh) se grafica el valor de la humedad promedio de cada sección en función de la altura de lecho. La parte superior ($z = 10$ cm) tiene una humedad próxima a 0,15 bh (0,18 bs)

4.2.7. Temperatura del sólido

Es pertinente analizar cómo varía la temperatura del sólido con la temperatura del aire de secado, teniendo en cuenta que se evaluará la influencia de la temperatura del aire de secado en la capacidad antioxidante del extracto. Para ello se realizaron simulaciones de secado de descortezado en lecho fijo con flujo de aire a través bajo condiciones similares a las ensayadas a diferentes temperaturas del aire de entrada.

Primero que nada, el perfil de temperaturas dentro del descortezado rápidamente equilibra su temperatura con la del aire. A modo de ejemplo se grafica en la figura 4.19 el perfil interior de temperatura del descortezado a la salida del secador (altura superior del lecho), luego del primer minuto de secado. Se observa que el gradiente es prácticamente inexistente, y el mismo disminuye aún más a lo largo del secado. Esto implica que la temperatura dentro del sólido es prácticamente constante e igual a la del aire (representada como línea punteada negra en la figura).

En función de lo anterior, se observa la temperatura del aire de salida del

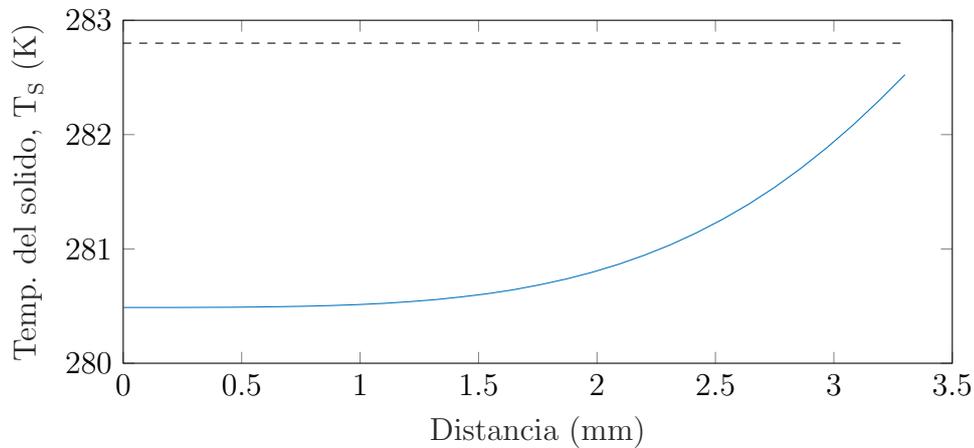


Figura 4.19. La línea azul continua representa el perfil interior de temperatura del sólido en la dirección del espesor, luego del primer minuto de secado. Como el gráfico es simétrico solamente se grafica la distancia desde el centro hasta el borde. Para la simulación se seleccionaron las condiciones de la corrida 45_1 (tamaño partícula 6,6 mm). Como referencia se representa bajo una línea punteada negra la temperatura en el seno del aire a la misma altura (salida del lecho)

lecho en función del tiempo, la cual es la menor temperatura alcanzada en el mismo (ya que el aire se enfría al atravesar el lecho). En la figura 4.20 se grafica, a modo de ejemplo, la temperatura de salida del lecho medida experimentalmente para las corridas 45_1 y 85_1. Para ambos casos la temperatura de salida rápidamente se aproxima a la temperatura de entrada. Esto hace que prácticamente el lecho se seque en todo momento con aire a una temperatura prácticamente constante a través del lecho y a lo largo del tiempo de secado.

Igualmente, se observa que los termómetros empleados para medir la temperatura del aire de salida presentan bastante inercia térmica, apenas registrando un pequeño descenso de la temperatura a los breves instantes de comenzar el secado. En la teoría, este descenso es bastante más pronunciado, aproximándose bastante a la temperatura de bulbo húmedo del aire de secado. Para evaluar este fenómeno, se realizaron simulaciones de secado de descortezado de pino en lecho fijo con flujo de aire a través, bajo condiciones similares a las ensayadas. En la figura 4.21 se grafica la diferencia relativa (absoluta) entre las temperaturas de entrada y salida al lecho, en función del tiempo. Se grafican 3 curvas, cada una con una temperatura de aire de entrada distinta (45, 85 y 125 °C). En todas las curvas la diferencia de temperaturas del aire se aproxima a 0% al poco tiempo de iniciado el secado, lo que indica que la temperatura de salida

del aire de secado rápidamente se ubica en valores similares a los de la entrada. Además, se observa que cuanto mayor es la temperatura del aire de entrada, más rápidamente la temperatura de salida se aproxima a la temperatura de entrada. Esto implica que la temperatura del sólido se uniformizará en todo el lecho más rápido.

De todas formas, el tiempo final del secado estará dado por la humedad final deseada. Puede darse el caso donde la temperatura del aire de salida nunca alcance a la temperatura de entrada. En la figura 4.21 se ejemplifica el caso de secado con aire a 125 °C (ver líneas punteadas), donde la corrida de secado se dará por finalizada a los 23 minutos y la zona superior del lecho nunca se calentará a una temperatura superior a 100 °C (diferencia de 20% con la temperatura de entrada).

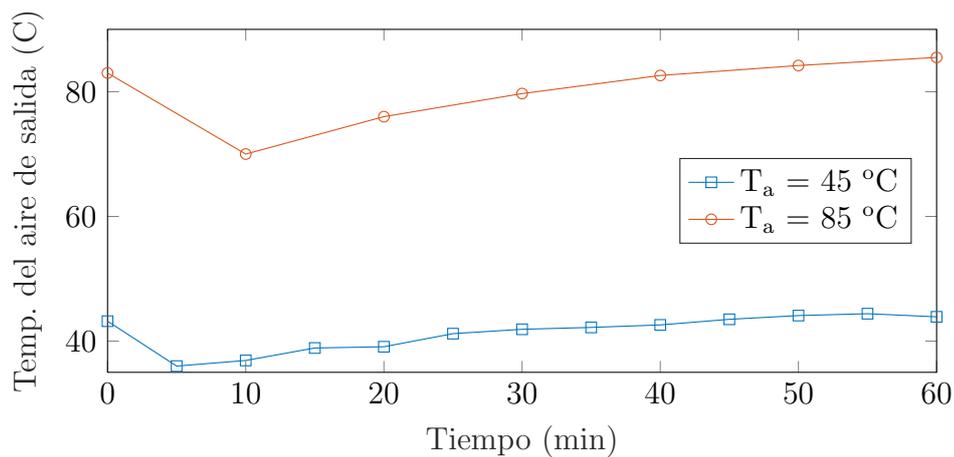


Figura 4.20. Temperaturas del aire de salida en función del tiempo, registradas en las corridas 45_1 y 85_1.

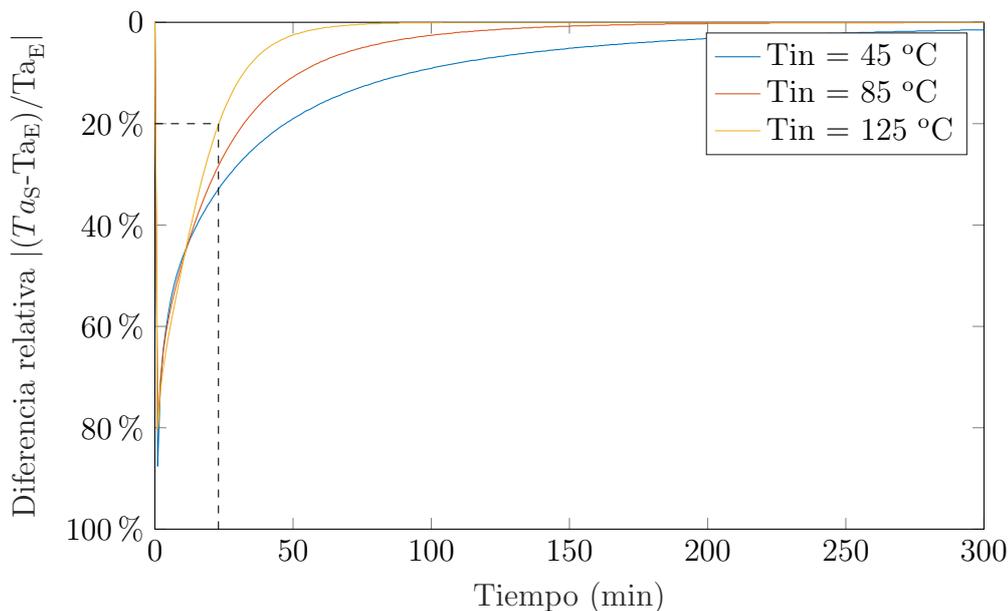


Figura 4.21. Para tres temperaturas del aire de entrada distintas (45, 85 y 125 °C) se simuló el secado de descortezado de pino en lecho fijo con flujo de aire a través. Se grafica la diferencia relativa absoluta entre la temperatura de entrada y salida del lecho en función del tiempo. Para el caso de una temperatura del aire de entrada de 125 °C, se grafica en líneas punteadas la diferencia relativa de temperaturas de aire (20%) que se corresponde con el tiempo final de secado para alcanzar la humedad de 10 % bh (23 min)

4.3. Estudio de la influencia de la temperatura del aire de secado en la capacidad antioxidante del extracto

4.3.1. Secado del descortezado

Para realizar el estudio de la influencia de la temperatura del aire de secado en la capacidad antioxidante del extracto fue utilizado exclusivamente el LO-TE 2. Se secó el descortezado a 4 temperaturas distintas de aire de entrada: 45, 65, 85, 105 °C hasta una humedad final de 10 % bh (11 % bs), apta para almacenamiento. A continuación, se grafican las cinéticas de secado, utilizando una humedad normalizada¹. En la figura 4.22 se indican las humedades

¹No se utiliza la humedad adimensional ya que, como las corridas no se realizaron hasta peso constante, no se tiene la humedad de equilibrio. El cálculo de la humedad normalizada es: $X_N = \frac{X-0,1}{X_0-0,1}$

normalizadas en función del tiempo para cada corrida:

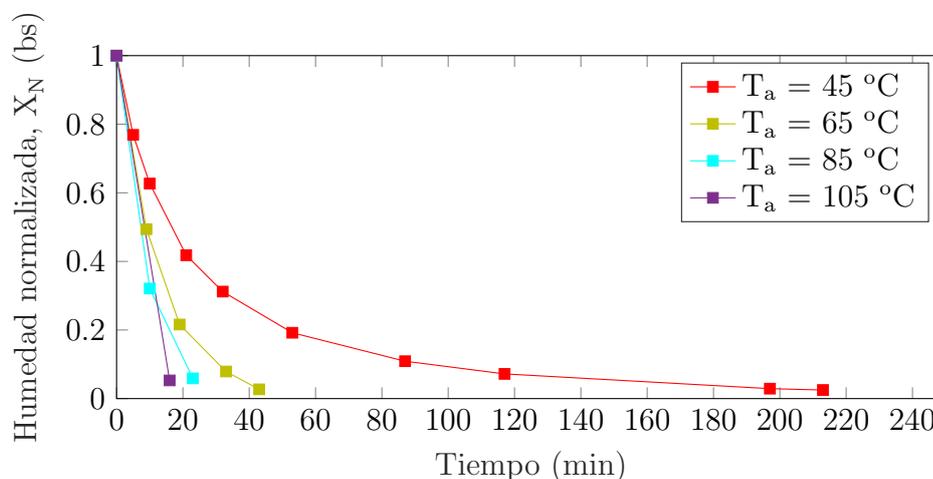


Figura 4.22. Curvas de secado del LOTE 2 utilizando su humedad normalizada. Se grafica una única réplica para cada temperatura.

Se observa que los tiempos requeridos para alcanzar la humedad final de aproximadamente 0,1 bh son bastante menores que las obtenidas con el LOTE 1. A modo de contraste, se comparan los tiempos requeridos para alcanzar una misma humedad de 10 % (0,11 bs) para el secado del LOTE 1 y LOTE 2 a 45 y 85 °C en la tabla 4.11:

Tabla 4.11. Tiempo requerido para alcanzar una humedad de 10 % para los dos lotes ensayados.

Temp. del aire	Tiempo a $X_f = 10\%$, t_f (min)	
	45 °C	85 °C
LOTE 1	280	55
LOTE 2	120	23

Se evidencian notorias diferencias al comparar las cinéticas de secado obtenidas para ambos lotes. En la figuras 4.23 y 4.24 se grafican las curvas de secado para ambos lotes a las temperaturas de 45 y 85 °C, empleando la humedad normalizada.

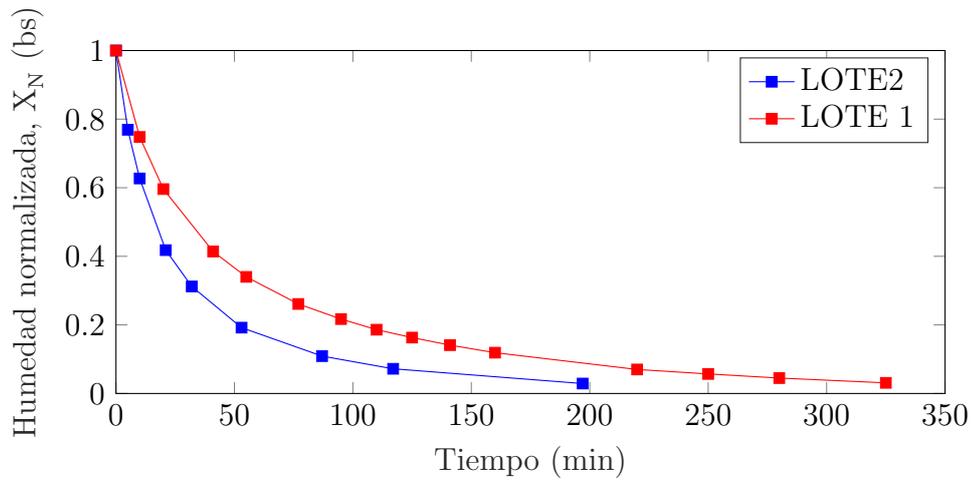


Figura 4.23. Comparación de las curvas de secado (empleando humedad normalizada) para los LOTES 1 y 2, con una temperatura del aire de secado de 45 °C.

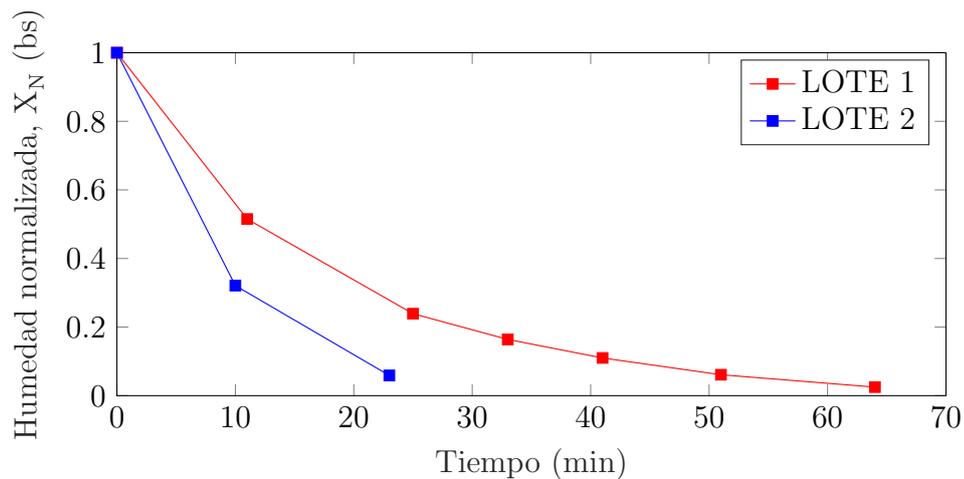


Figura 4.24. Comparación de las curvas de secado (empleando humedad normalizada) para los LOTES 1 y 2, con una temperatura del aire de secado de 85 °C.

Esta diferencia se explica mayormente debido al distinto tamaño de las partículas: mayor tamaño y espesor en el LOTE 1. Si bien la superficie específica (a) de ambos lotes es idéntica, la distribución de tamaños del LOTE 2 presentaba un alto porcentaje de partículas de bajo espesor. A los efectos de analizar el comportamiento del secado entre ambos lotes se simuló el secado para los dos espesores más frecuentes (1,5 y 7 mm) y el espesor promedio del LOTE 2 (5,6 mm), superpuesta con sus datos experimentales. Se puede ver la predicción realizada por el modelo a dos temperaturas (45 y 85 °C) en las figuras 4.25 y

4.26 respectivamente.

Como se observa, los datos experimentales del LOTE 2 están comprendidos entre las predicciones realizadas para sus dos fracciones de espesor más predominantes. En este caso, la predicción del modelo se desvía considerablemente de los valores experimentales. Esto seguramente sea debido a que la distribución de tamaño del espesor para el LOTE 2 era bimodal, no centrada en su valor promedio. Para tomar en cuenta las diferentes fracciones de tamaño de espesor en el modelo habría que incluirlas dentro del desarrollo de las ecuaciones diferenciales.

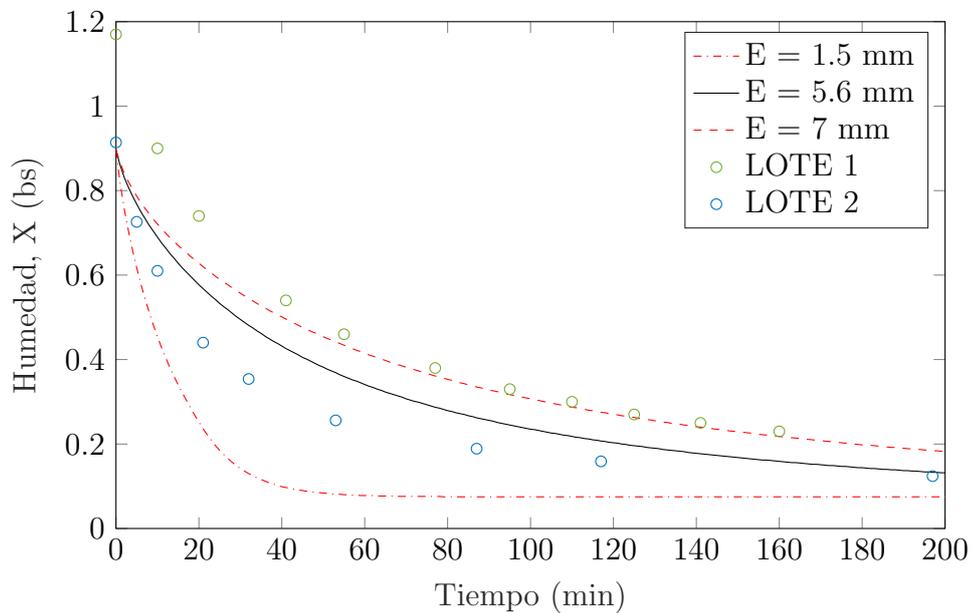


Figura 4.25. Curvas de secado a 45 °C para el LOTE 1 y LOTE 2 (representada por puntos). Se superponen las curvas simuladas para las condiciones del LOTE 2, tomando en cuenta los dos espesores más frecuentes en su distribución de tamaño (líneas punteadas) y el espesor promedio (línea continua).

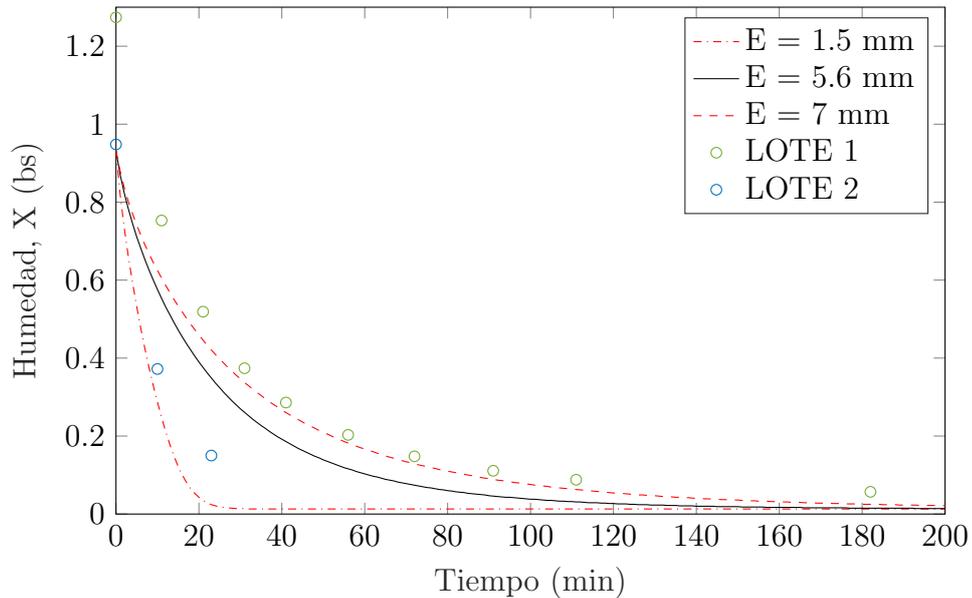


Figura 4.26. Curvas de secado a 85°C para el LOTE 1 y LOTE 2 (representada por puntos). Se superponen las curvas simuladas para las condiciones del LOTE 2, tomando en cuenta los dos espesores más frecuentes en su distribución de tamaño (líneas punteadas) y el espesor promedio (línea continua).

4.3.2. Extracción del descortezado seco

Cada partida de descortezado seco fue triturada y tamizada para su posterior extracción. Se seleccionaron las fracciones entre 250 y 1000 micras. A continuación, se grafica la distribución de tamaños obtenida en el descortezado triturado para una réplica de cada temperatura.

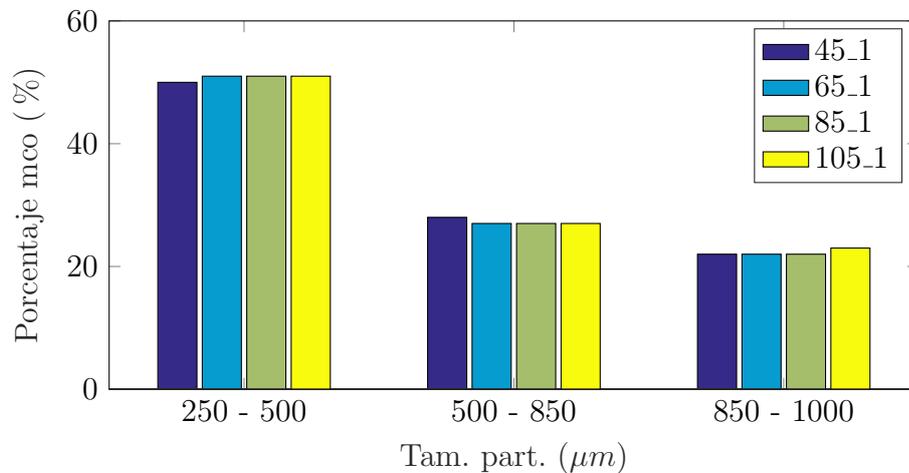


Figura 4.27. Distribución de tamaños para el descortezado seco molido. Se muestran los resultados de la primera partida

No se aprecia diferencia significativa entre las distribuciones de tamaños de las réplicas secadas a cada temperatura, así como tampoco se aprecia diferencia significativa entre las distribuciones de tamaño de las diferentes réplicas secadas a la misma temperatura. Para ilustrar esto último, se muestra a modo de ejemplo la distribución de tamaño de las tres partidas secadas a 45 °C.

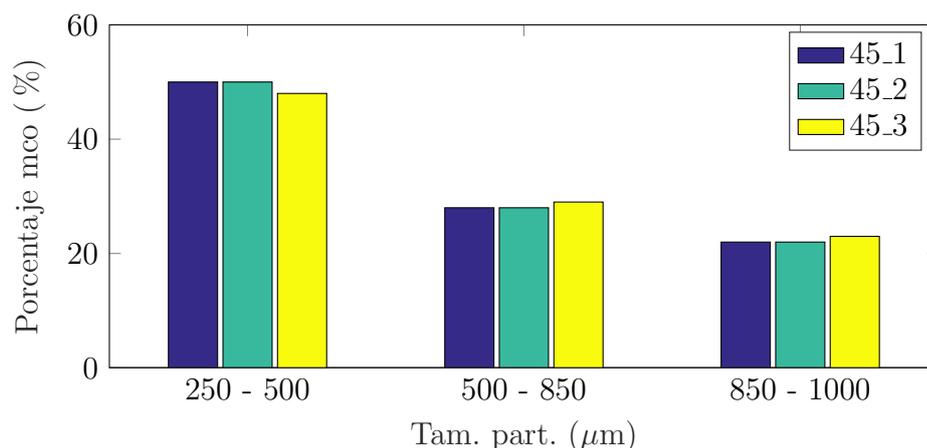


Figura 4.28. Distribución de tamaños para el descortezado seco molido. Se muestran los resultados de las tres partidas obtenidas para el descortezado seco a 45 °C

De esta forma, cada réplica de descortezado triturado presenta la misma superficie específica a la hora de realizar la extracción. Esto era esperable ya que el aspecto del descortezado no se vió alterado por la temperatura del aire de secado (dentro de los valores ensayados) y el triturado se realizó en el mismo equipo para cada partida.

Cada réplica de descortezado triturado se sometió a una extracción sólido-líquido convencional, tal como se indicó en la sección *Materiales y Métodos*. Se analizó el extracto resultante para determinar su capacidad antioxidante FRAP y contenido fenólico total.

4.3.3. Análisis del contenido fenólico del extracto

En la figura 4.29 se resume el contenido fenólico total (expresado en equivalentes de ácido gálico por gramo de sólido seco) para cada extracto.

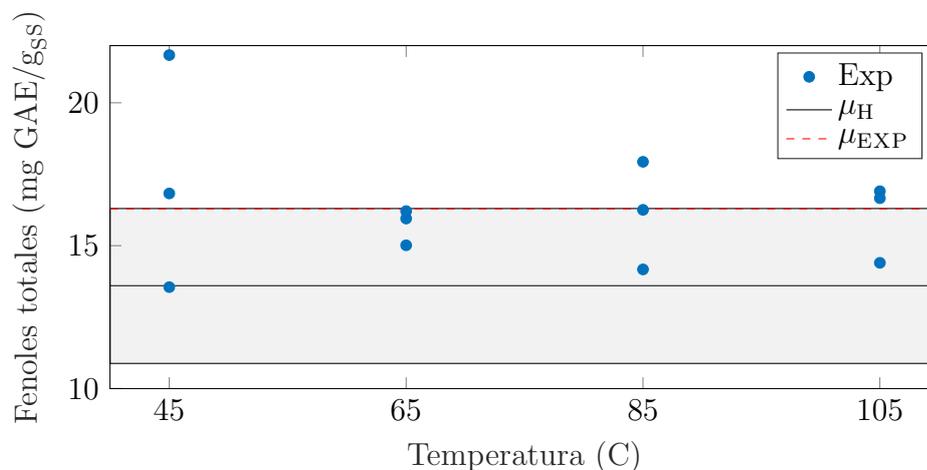


Figura 4.29. Resultados para el contenido de fenoles totales en el descortezado seco (puntos azules, EXP) para cada triplicado a la misma temperatura de aire de secado. Superpuesto se indica el valor promedio para dichos puntos (línea punteada roja, μ_{EXP}). También se muestra sombreado en gris el intervalo de confianza al 95 % para el contenido fenólico del descortezado húmedo, centrado en su valor promedio (μ_H).

Se destaca que los valores obtenidos para el contenido fenólico de los extractos son del orden de otros contenidos fenólicos reportados en bibliografía para el descortezado de pino. Como se observa en la figura 4.29, el valor de fenoles totales de los extractos se encontró entre 13 y 20 mgGAE/gss. Routa et al. (2021)., reporta valores de contenido fenólico iguales a 9,92 mgGAE/gss para el descortezado húmedo de pino Scots. Venkatesan et al. (2019), reporta valores de entre 15 y 25 mgGAE/gss para extracto de descortezado de *Pinus densiflora*, dependiendo del solvente de extracción utilizado. Xavier et al. (2021), reporta valores superiores a los hallados en este trabajo para el extracto de corteza de pino con solvente de etanol acuoso (60 %), alcanzando los 50 mgGAE/gss, luego de una extracción a 60 °C por 120 minutos. Por otra parte, el valor obtenido para el descortezado de pino, es comparable con el contenido fenólico de otros tipos de corteza. Talmaciu et al. (2016), reporta valores de contenido fenólico de 14,4 mgGAE/gss para el descortezado de abedul, luego de una extracción con solvente etanol:agua (60 %) por 60 minutos a 45°C.

Como se observa a simple vista, no parece haber alguna correlación entre el contenido fenólico del extracto y la temperatura del aire de secado de cada partida. Para confirmar esto se realizó un tratamiento estadístico del tipo ANOVA (análisis de varianza). Primero se corrobora que no hay diferencia

entre las varianzas de cada grupo (siendo de un mismo grupo los resultados del triplicado cuyo descortezado fue secado a la misma temperatura).

Se realizó el siguiente test de hipótesis de Bartlett para la homogeneidad de varianzas:

$$H_o : \sigma_{45} = \sigma_{65} = \sigma_{85} = \sigma_{105}$$

H_1 : *Las varianzas no son necesariamente iguales entre todos los grupos*

Se calculó el estadístico de Bartlett (Ec. 3.11) y se comparó con un el valor tabulado de chi-cuadrado para un error tipo 1 de $\alpha = 0,05$ y 3 grados de libertad:

$$\chi^2 = 5,15 < \chi_{3,0,975}^2 = 7,81$$

Esto indica que no hay evidencia significativa para rechazar la hipótesis nula, la cual asume que las varianzas son iguales entre las partidas secadas a diferentes temperaturas.

Con respecto al análisis de varianzas (ANOVA), se calcularon el error cuadrado medio para la regresión lineal (MSE_{RL}) y los residuos (MSE_{Res}) para obtener el estadístico F. Este se compara con el valor tabulado de la distribución F para un error tipo 1 de $\alpha = 0,05$ y 7 grados de libertad.

$$H_o : \mu_{45} = \mu_{65} = \mu_{85} = \mu_{105}$$

H_1 : *Las medias no son necesariamente iguales entre todos los grupos*

$$F = \frac{MSE_{RL}}{MSE_{Res}} = \frac{3,34}{4,15} = 0,8$$

El valor tabulado para un error tipo 1 de $\alpha = 0,05$ y 7 grados de libertad es de:

$$F_{7,0,975} = 5,99 > F = 0,8$$

Esto indica que no hay evidencia significativa para rechazar la hipótesis nula, la cual asume que las medias son iguales entre las partidas secadas a diferentes temperaturas. El valor promedio obtenido para el contenido fenólico del descortezado seco es de $\mu_{EXP} = 16,30$ mgGAE/gss.

Aún más, el contenido fenólico del descortezado húmedo (sin someter al secado) es similar a los valores obtenidos para el descortezado seco. El valor promedio de contenido fenólico para los descortezados secos (μ_{EXP}) se encuentra (por

poco) dentro de la región de confianza ($\alpha = 0,05$) del contenido fenólico del descortezado húmedo (μ_H): $IC_{95\%} = [10,88, 16,32]$ (obtenido por triplicado). Entonces, no existe evidencia significativa para poder concluir que la temperatura del aire de secado influye en el contenido fenólico total del extracto obtenido, en el rango de temperaturas de 45 a 105 °C.

4.3.4. Análisis de la capacidad antioxidante FRAP del extracto

En la figura 4.30, se informan los resultados de capacidad antioxidante FRAP de los extractos:

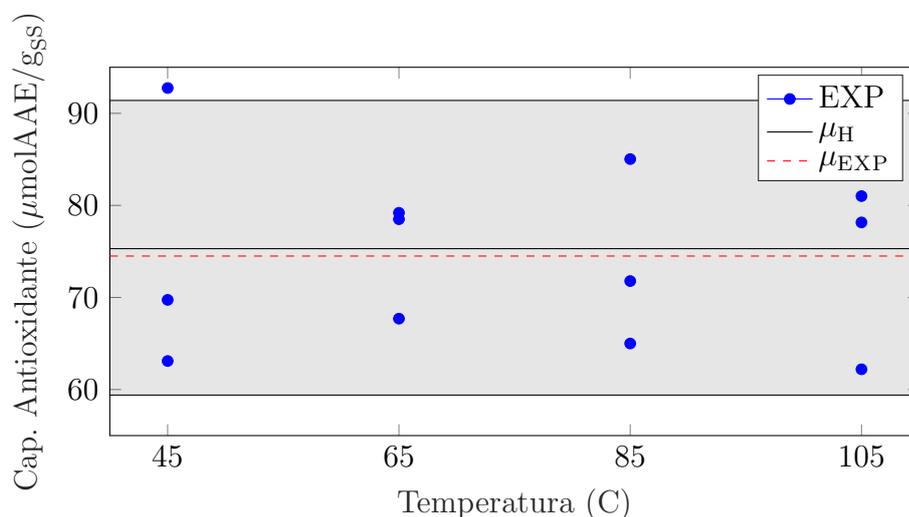


Figura 4.30. Resultados para la capacidad antioxidante FRAP en el descortezado seco (puntos azules, EXP) para cada triplicado a la misma temperatura de aire de secado. Superpuesto se indica el valor promedio para dichos puntos (línea punteada roja, μ_{EXP}). También se muestra sombreado en gris el intervalo de confianza al 95% para la capacidad antioxidante FRAP del descortezado húmedo, centrado en su valor promedio (μ_H).

Como se observa en la figura 4.30, los valores obtenidos para la capacidad antioxidante FRAP de los extractos se ubican entre 60 y 90 $\mu\text{molAAE/gss}$. Se obtuvieron resultados de capacidad antioxidante FRAP comparables con valores reportados en bibliografía para el descortezado de pino. Xavier et al. (2021), obtiene valores de capacidad antioxidante del orden de 200 $\mu\text{molAAE/gss}$ para la extracción de descortezado de pino con solvente etanol-agua (60%) a 60 °C durante 120 minutos. Esta capacidad antioxidante FRAP es superior a los

valores hallados en el presente trabajo. Sin embargo, Vázquez et al. (2012) obtienen valores más similares para la capacidad antioxidante FRAP de materiales derivados de madera, ubicándose en el entorno de $100 \mu\text{molAAE/gss}$ luego de realizar extracciones con metanol acuoso (50%) como solvente a 75°C . Adelina et al. (2022)., obtiene valores del orden de $100 \mu\text{molAAE/gss}$ para la capacidad antioxidante FRAP del extracto de piñas con solvente etanol-agua (60%) durante 90 minutos a 70°C . Por otra parte, como se observa a simple vista, no parece haber alguna correlación entre la capacidad antioxidante FRAP del extracto y la temperatura del aire de secado de cada partida. Para confirmar esto se realizó un tratamiento estadístico del tipo ANOVA (análisis de varianza).

De la misma manera que para el análisis del contenido fenólico, primero se buscó verificar que las varianzas entre cada grupo (siendo de un mismo grupo los resultados del triplicado cuyo descortezado fue secado a la misma temperatura) sean iguales.

Se realiza el siguiente test de hipótesis de Bartlett para la homogeneidad de varianzas:

$$H_o : \sigma_{45} = \sigma_{65} = \sigma_{85} = \sigma_{105}$$

H_1 : *Las varianzas no son necesariamente iguales entre todos los grupos*

Se calcula el estadístico de Bartlett (Ec. 3.11) y se compara con un el valor tabulado de chi-cuadrado para un error tipo 1 de $\alpha = 0,05$ y 3 grados de libertad:

$$\chi^2 = 1,23 < \chi_{3,0,975}^2 = 7,81$$

Esto indica que no hay evidencia significativa para rechazar la hipótesis nula, la cual asume que las varianzas son iguales entre las partidas secadas a diferentes temperaturas.

Con respecto al análisis de varianzas (ANOVA), se calcularon el error cuadrado medio para la regresión lineal (MSE_{RL}) y los residuos (MSE_{Res}) para obtener el estadístico F. Este se compara con el valor tabulado de la distribución F para un error tipo 1 de $\alpha = 0,05$ y 7 grados de libertad.

$$H_o : \mu_{45} = \mu_{65} = \mu_{85} = \mu_{105}$$

H_1 : Las medias no son necesariamente iguales entre todos los grupos

$$F = \frac{MSE_{RL}}{MSE_{Res}} = \frac{10^{-10}}{8,15 \times 10^{-5}} = 1,23 \times 10^{-6}$$

El valor tabulado para un error tipo 1 de $\alpha = 0,05$ y 7 grados de libertad es de:

$$F_{7,0,975} = 5,99 > F = 1,23 \times 10^{-6}$$

Esto indica que no hay evidencia significativa para rechazar la hipótesis nula, la cual asume que las medias son iguales entre las partidas secadas a diferentes temperaturas. El valor promedio obtenido para la capacidad antioxidante FRAP del descortezado seco es de $75 \mu\text{molAAE/gss}$.

De la misma manera que para el contenido fenólico, la capacidad antioxidante FRAP del descortezado húmedo (sin secar) es similar a la medida en el descortezado seco. El valor promedio de capacidad antioxidante FRAP para los descortezados secos (μ_{EXP}) se encuentra dentro de la región de confianza ($\alpha = 0,05$) de la capacidad antioxidante FRAP del descortezado húmedo (μ_H): $IC_{95\%} = [59, 91] \mu\text{molAAE/gss}$. Entonces, no existe evidencia significativa para poder concluir que la temperatura del aire de secado influye en la capacidad antioxidante del extracto obtenido, en el rango de temperaturas de 45 a 105 °C.

4.3.5. Análisis de la influencia de la temperatura de secado en el contenido fenólico y capacidad antioxidante del extracto

No existe evidencia significativa para poder concluir que la temperatura del aire de secado tiene influencia, tanto para el contenido fenólico como para la capacidad antioxidante del extracto, dentro del rango de temperaturas de aire de entrada ensayadas (45 a 105 °C). Los valores de contenido fenólico y capacidad antioxidante del extracto se mantuvieron incambiables durante el secado para todas las temperaturas de aire de secado ensayadas, siendo iguales al del descortezado húmedo.

Una posible explicación para esto radica en el tiempo de secado. Los tiempos de secado del descortezado ensayados en el presente trabajo se ubicaron en el entorno de los 20 a 120 min, dependiendo de la temperatura del aire de

entrada utilizada. Esto es coherente con los resultados publicados por Galaz et al. (2017), donde el contenido fenólico y la capacidad antioxidante del sólido (cáscara de granada) no se ven afectados luego de ser secados a 100-120 °C en un secador de tambor durante aproximadamente 7 minutos. Al aumentar el tiempo de secado, sería esperable notar una disminución más marcada del contenido fenólico y la capacidad antioxidante. Jylhä et al. (2021) registra una disminución del 10% del contenido original de taninos condensados en descortezado de abeto noruego, luego de 10 horas de secado en horno convectivo a temperaturas de entre 40 y 70 °C. Oh et al. (2019) encuentra importantes diferencias entre el orujo de uva húmedo y seco en horno convectivo a 100 °C durante 2 horas, donde la capacidad antioxidante disminuye prácticamente que en su totalidad (95%). Sin embargo, Corte-Real et al. (2021) logra mantener el contenido fenólico del orujo de uva durante un secado en horno a vacío a 60 °C durante 180 hs. Esto último deja en evidencia que, si bien el aumento del tiempo de secado provoca generalmente una disminución en el contenido fenólico y capacidad antioxidante del extracto, el tiempo a partir del cual dicha disminución es significativa depende fuertemente del extracto en cuestión y del método de secado seleccionado.

Capítulo 5

Conclusiones

El trabajo realizado en esta tesis permitió ampliar conocimiento respecto al secado del descortezado de pino y los efectos de éste en la calidad de los extractos de compuestos fenólicos obtenidos.

Se obtuvieron experimentalmente las cinéticas de secado del descortezado de pino en lecho fijo con flujo de aire a través, para diferentes temperaturas del aire de secado entre 35 y 85 °C.

Se desarrolló un modelo fenomenológico, basado en los balances de masa y energía, aplicado al secado de descortezado de pino en lecho fijo con flujo de aire a través. Para su ajuste y validación, se utilizaron las cinéticas obtenidas experimentalmente y se debió realizar una caracterización del lecho de descortezado (fracción vacía del lecho, densidad del descortezado, tamaños de chips de descortezado y tamaños de espesores del descortezado). Como parte del desarrollo del modelo, también se ajustó y validó satisfactoriamente la isoterma de desorción del descortezado contra el modelo de Hailwood-Horrobin, dentro de las temperaturas de 35 a 55 °C.

El modelo de secado fue ajustado y validado satisfactoriamente dentro del rango de temperaturas de entre 35 y 85 °C. Como resultado del ajuste del modelo fenomenológico de secado, se obtuvo una difusividad efectiva dependiente de la humedad y temperatura puntual del descortezado cuyo valor se encontró en el orden de otros valores reportados en bibliografía.

El modelo de secado ajustado permite disponer de un simulador útil para

predecir el tiempo de secado requerido y otros parámetros relevantes del secado de descortezado de pino en lecho fijo con flujo de aire a través; tales como humedad y temperatura del sólido y humedad y temperatura del aire, a lo largo del lecho y en función del tiempo. El mismo puede ser utilizado para el modelado y escalado de secadores en lecho fijo industriales. La sencillez del modelo permite su implementación en sistemas de control en línea industriales, siendo especialmente útil cuando la temperatura y/o humedad del aire de secado a la entrada son variables a lo largo del secado. Las condiciones para las cuales se ajustó el modelo son bastante similares a las que se pueden encontrar en secadores banda industriales, un espesor de lecho de 10 cm, velocidad de aire de 1 m/s y temperaturas del aire de secado de entre 45 y 85 °C.

El modelo de secado ajustado permitió simular el proceso y se determinó un valor de temperatura del aire caliente de entrada óptimo, contemplando la mínima energía necesaria por lote para precalentar el aire de secado. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la temperatura óptima (próxima a los 180 °C) se encuentra bastante alejado del rango de temperaturas ensayadas en las corridas de secado experimentales.

Por otra parte, se realizaron ensayos de extracción del descortezado de pino seco obtenido en las distintas condiciones del aire de secado y se cuantificaron los compuestos fenólicos extraídos y su actividad antioxidante. No se encontró evidencia significativa para poder concluir que la temperatura del aire de secado tiene influencia, tanto para el contenido fenólico como para la capacidad antioxidante del extracto, dentro del rango de temperaturas de aire de entrada ensayadas (45 a 105 °C). Más aun no hay diferencias significativas entre el contenido fenólico total y la capacidad antioxidante de cualquiera de los descortezados secos (a las diferentes temperaturas) y el descortezado húmedo.

Dado que no se encontró diferencia significativa en el contenido fenólico y capacidad antioxidante del extracto al variar la temperatura del aire de secado, se concluye que la temperatura óptima del aire de secado es 105 °C (la temperatura más alta ensayada) desde el punto de vista del ahorro energético.

En futuros trabajos resultaría interesante evaluar qué sucede con la cinética de secado del descortezado y el contenido fenólico y capacidad antioxidante del extracto del mismo, cuando se seca a la temperatura del óptimo energético (aproximadamente 180 °C, según los datos obtenidos). También se podría me-

jorar el modelo desarrollado para el secado de descortezado contemplando una distribución de tamaño de espesores y no solamente el valor promedio. Esto permitiría extender el modelo con mejores ajustes, aun cuando la distribución de espesores del descortezado pueda no ser similar a la ensayada (como sucedió en el LOTE 2, ver las Figs. [4.25](#) y [4.26](#)).

Referencias bibliográficas

- Adamski, R., y Pakowski, Z. (2013). Identification of Effective Diffusivities in Anisotropic Material of Pine Wood during Drying with Superheated Steam. *Drying Technology*, 31, 264-268. <https://doi.org/10.1080/07373937.2012.717152>
- Adelina, N. M., Wang, H., Zhang, L., Yang, K., Zhang, L., y Zhao, Y. (2022). Evaluation of Roasting Conditions as an Attempt to Improve Bioactive Compounds and Antioxidant Activities of Pine Nut Shell and Skin. *Waste and Biomass Valorization*, 13, 845-861. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01589-6>
- Ajao, O., Benali, M., Faye, A., Li, H., Maillard, D., y Ton-That, M. T. (2021). Multi-product biorefinery system for wood-barks valorization into tannins extracts, lignin-based polyurethane foam and cellulose-based composites: Techno-economic evaluation. *Industrial Crops and Products*, 167. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113435>
- Akbaş, Ü. G., Uslu, N., Juhaimi, F. A., Özcan, M. M., Ghafoor, K., Babiker, E. E., Jamiu, F. G., y Hussain, S. (2018). The effect of drying on phenolic compound, antioxidant activity, and mineral contents of leaves of different olive varieties. *Journal of Food Processing and Preservation*, 42. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13606>
- Alves, J. J. L., Dias, M. I., Barreira, J. C., Barros, L., Resende, O., Aguiar, A. C. R., y Ferreira, I. C. (2020). Phenolic Profile of Croton urucurana Baill. Leaves, stems and bark: Pairwise influence of drying temperature and extraction solvent. *Molecules*, 25. <https://doi.org/10.3390/molecules25092032>
- Azzouz, S., Dhib, K. B., Bahar, R., Ouertani, S., Elaieb, M. T., y Elcafsi, A. (2018). Mass diffusivity of different species of wood in convective

- drying. *European Journal of Wood and Wood Products*, 76, 573-582. <https://doi.org/10.1007/s00107-017-1212-9>
- Back, E. L. (1981). *Auto-ignition in Hygroscopic, Organic Materials-Especially Forest Products-as Initiated by Moisture Absorption from the Ambient Atmosphere*.
- Bertsekas, D. P. (1998). *Nonlinear Programming* (Second). MIT.
- Bianchi, S. (2016). *Extraction and characterization of bark tannins from domestic softwood species*.
- Boscana, M., y Boragno, L. (2017). *Encuesta de Aserraderos*. Dirección General Forestal del Uruguay.
- Boyd, S. (2004). *Convex Optimization* (Second edition). Cambridge University.
- Carlqvist, K., Wallberg, O., Lidén, G., y Börjesson, P. (2022). Life cycle assessment for identification of critical aspects in emerging technologies for the extraction of phenolic compounds from spruce bark. *Journal of Cleaner Production*, 333. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.130093>
- Corte-Real, J., Archaimbault, A., Schlee, T., Cocco, E., Herrmann, M., Guignard, C., Hausman, J. F., Iken, M., y Legay, S. (2021). Handling wine pomace: The importance of drying to preserve phenolic profile and antioxidant capacity for product valorization. *Journal of Food Science*, 86, 892-900. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.15652>
- Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion* (Second). Clarendon Press.
- de Mattos, R., Garreiro, J. M., Meghirditchian, G., Ferrari, A., y Zecchi, B. (2022). Effect of modeling simplifications on behavior and computational cost for simulation of fixed bed wheat drying process. *Drying Technology*, 40, 1338-1355. <https://doi.org/10.1080/07373937.2020.1867564>
- Dieste, A., Cabrera, M. N., Clavijo, L., y Cassella, N. (2019). Analysis of wood products from an added value perspective: The Uruguayan forestry case. *Maderas: Ciencia y Tecnología*, 21, 305-316. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2019005000303>
- Dieste, A., Clavijo, L., Torres, A. I., Barbe, S., Oyarbide, I., Bruno, L., y Cassella, F. (2016). Lignin from Eucalyptus spp. Kraft Black Liquor as Biofuel. *Energy and Fuels*, 30, 10494-10498. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02086>
- Eitelberger, J., y Hofstetter, K. (2011a). Prediction of transport properties of wood below the fiber saturation point – A multiscale homogenization approach and its experimental validation. Part II: Steady state moisture

- diffusion coefficient. *Composites Science and Technology*, 71, 145-151. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.11.006>
- Eitelberger, J., y Hofstetter, K. (2011b). Modeling of Transient Moisture Diffusion in Wood below the Fiber Saturation Point. *Defect and Diffusion Forum*, 312-315, 455-459. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.312-315.455>
- FAOSTAT. (2022). *Forestry Production and Trade*.
- FDA. (2022). *GRAS notices inventory*.
- Fradinho, D. M., Neto, C. P., Evtuguin, D., Jorge, F. C., Irle, M. A., Gil, M. H., y Jesus, J. P. D. (2002). Chemical characterisation of bark and of alkaline bark extracts from maritime pine grown in Portugal. *Industrial Crops and Products*, 16, 23-32. www.elsevier.com/locate/indcrop
- Galaz, P., Valdenegro, M., Ramírez, C., Nuñez, H., Almonacid, S., y Simpson, R. (2017). Effect of drum drying temperature on drying kinetic and polyphenol contents in pomegranate peel. *Journal of Food Engineering*, 208, 19-27. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.04.002>
- Geankopolis, C. J. (2006). *Procesos de Transporte y Principios de Procesos de Separación* (Vol. 4ta Edición).
- Guclu, G., Keser, D., Kelebek, H., Keskin, M., Sekerli, Y. E., Soysal, Y., y Selli, S. (2021). Impact of production and drying methods on the volatile and phenolic characteristics of fresh and powdered sweet red peppers. *Food Chemistry*, 338. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128129>
- Hailwood, A. J., y Horrobin, S. (1946). Absorption of water by polymers: analysis in terms of a simple mode. *Trans. Faraday Soc.*, 5, 84-102.
- Halmemies, E. S., Brännström, H. E., Nurmi, J., Läspä, O., y Alén, R. (2021). Effect of Seasonal Storage on Single-Stem Bark Extractives of Norway Spruce (*Picea abies*). *Forests*, 12, 736. <https://doi.org/10.3390/f12060736>
- Holmberg, A., Wadsö, L., y Stenström, S. (2016). Water vapor sorption and diffusivity in bark. *Drying Technology*, 34, 150-160. <https://doi.org/10.1080/07373937.2015.1023310>
- Holmberg, H., y Ahtila, P. (2006). Simulation model for the model-based control of a biofuel dryer at an industrial combined heat and power plant. *Drying Technology*, 24, 1547-1557. <https://doi.org/10.1080/07373930601030747>

- Holmberg, H., Ahtila, P., y Ahtila, O. (2011). Experimental study on drying of bark in fixed beds. *Drying Technology*, 29, 953-960. <https://doi.org/10.1080/07373937.2010.551305>
- Huttunen, M., Holmberg, A., y Stenström, S. (2017). Modeling fixed-bed drying of bark. *Drying Technology*, 35, 97-107. <https://doi.org/10.1080/07373937.2016.1161645>
- Jablonsky, M., Nosalova, J., Sladkova, A., Haz, A., Kreps, F., Valka, J., Mierthus, S., Frecer, V., Ondrejovic, M., Sima, J., y Surina, I. (2017). Valorisation of softwood bark through extraction of utilizable chemicals. A review. *Biotechnology Advances*, 35, 726-750. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.07.007>
- Jylhä, P., Halmemies, E., Hellström, J., Hujala, M., Kilpeläinen, P., y Brännström, H. (2021). The effect of thermal drying on the contents of condensed tannins and stilbenes in Norway spruce (*Picea abies* [L.] Karst.) sawmill bark. *Industrial Crops and Products*, 173. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114090>
- Jyske, T., Brännström, H., Sarjala, T., Hellström, J., Halmemies, E., Raitanen, J. E., Kaseva, J., Lagerquist, L., Eklund, P., y Nurmi, J. (2020). Fate of antioxidative compounds within bark during storage: A case of Norway spruce logs. *Molecules*, 25. <https://doi.org/10.3390/molecules25184228>
- Kallio, A. (2015). *Best scenarios for the forest and energy sectors - implications for the biomass market*.
- Krigstin, S., y Wetzal, S. (2016). A review of mechanisms responsible for changes to stored woody biomass fuels. *Fuel*, 175, 75-86. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.014>
- Lazić, Ž. R. (2004). *Design of Experiments in Chemical Engineering*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/3527604162>
- Levdanskiy, V. A., Korol'kova, I. V., Levdanskiy, A. V., y Kuznetsov, B. N. (2021). Isolation and Study of Proanthocyanidins from Bark of Pine *Pinus sylvestris* L. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 47, 1445-1450. <https://doi.org/10.1134/S1068162021070098>
- Lewis, W. (1962). The evaporation of a liquid into a gas. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 5, 109-112. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(62\)90118-7](https://doi.org/10.1016/0017-9310(62)90118-7)
- Liu, Q., Labbé, N., Adhikari, S., Chmely, S. C., y Abdoulmoumine, N. (2018). Hot water extraction as a pretreatment for reducing syngas inorganics

- impurities – A parametric investigation on switchgrass and loblolly pine bark. *Fuel*, 220, 177-184. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.108>
- Mármol, I., Quero, J., Jiménez-Moreno, N., Rodríguez-Yoldi, M. J., y Ancín-Azpilicueta, C. (2019). A systematic review of the potential uses of pine bark in food industry and health care. *Trends in Food Science and Technology*, 88, 558-566. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.07.007>
- Melissari, B. (2012). Comportamiento de Cenizas y su Impacto en Sistemas de Combustión de Biomasa.
- Miles, P., y Smith, B. (2009). *Specific gravity and other properties of Wood and Bark for 156 tree species found in North America*. United States Department of Agriculture.
- Mujumdar, A. S. (2006). *Handbook of Industrial Drying* (Fourth). Taylor; Francis.
- Myllymaa, T., Holmberg, H., y Ahtila, P. (2019). Techno-economic evaluation of biomass drying in moving beds: The effect of drying kinetics on drying costs. *Drying Technology*, 37, 1201-1214. <https://doi.org/10.1080/07373937.2018.1492615>
- Oh, H. K. F., Siow, L. F., y Lim, Y. Y. (2019). Approach to preserve phenolics in *Thunbergia laurifolia* leaves by different drying treatments. *Journal of Food Biochemistry*, 43. <https://doi.org/10.1111/jfbc.12856>
- Pang, S., y Mujumdar, A. S. (2010). Drying of woody biomass for bio-energy: Drying technologies and optimization for an integrated bio-energy plant. *Drying Technology*, 28, 690-701. <https://doi.org/10.1080/07373931003799236>
- Perkowski, Z., Świrski-Perkowska, J., y Gajda, M. (2017). Comparison of moisture diffusion coefficients for pine, oak and linden wood. *Journal of Building Physics*, 41, 135-161. <https://doi.org/10.1177/1744259116673967>
- Perry, R. H. (1999). *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (Seventh). McGraw-Hill.
- Petrovic, L. J., y Thodos, G. (1953). *MASS TRANSFER IN THE FLOW OF GASES THROUGH PACKED BEDS*. Tellus5.
- Reifsnyder, W. E., y Herrington, L. P. (1967). *Thermophysical Properties of Bark of Shortleaf, Longleaf, and Red Pine*. Yale University.
- Rezaei, H., y Sokhansanj, S. (2018). Physical and thermal characterization of ground bark and ground wood particles. *Renewable Energy*, 129, 583-590. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.06.038>

- Rosales-Castro, M., González-Laredo, R. F., Rivas-Arreola, M. J., y Karchesy, J. (2017). Chemical Analysis of Polyphenols with Antioxidant Capacity from *Pinus durangensis* Bark. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 37, 393-404. <https://doi.org/10.1080/02773813.2017.1310898>
- Ross, R. (2021). *Wood Handbook: Wood as an engineering material*. Forest Products Laboratory.
- Routa, J., Brännström, H., Hellström, J., y Laitila, J. (2021). Influence of storage on the physical and chemical properties of Scots pine bark. *BioEnergy Research*. <https://doi.org/10.1007/s12155-020>
- Routa, J., Brännström, H., y Laitila, J. (2020). Effects of storage on dry matter, energy content and amount of extractives in Norway spruce bark. *Biomass and Bioenergy*, 143. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105821>
- Santos Norma, S. R., y Claudia, V. (2019). *Antioxidant compounds and their antioxidant mechanism*.
- Sieniawska, E., y Baj, T. (2017). *Tannins*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802104-0.00010-X>
- Singleton Vernon, O. R., y Rosa, L. (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*.
- Soust, P. (2019). *Resultados del inventario forestal nacional de coníferas*. División General Forestal, MGAP, UY.
- Steinhagen. (1977). *Thermal Conductive Properties of Wood, Green or Dry, From -40° TO +100° C: A Literature Review*.
- Talmaciu, A. I., Ravber, M., Volf, I., Knez, Ž., y Popa, V. I. (2016). Isolation of bioactive compounds from spruce bark waste using sub- and supercritical fluids. *The Journal of Supercritical Fluids*, 117, 243-251. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.07.001>
- Treybal, R. E. (1955). *Mass Transfer Operations*.
- Uruguay, L. (2019). *Norma para la Gestión Integral de Residuos*.
- UruguayXXI. (2016). *Informe del sector forestal*.
- USForestService. (1970). *THERMAL DEGRADATION OF WOOD COMPONENTS: a review of the literature*. US Department of Agriculture.
- Vázquez, G., González-Álvarez, J., Freire, S., López-Suevos, F., y Antorrena, G. (2001). Tannin Modified Phenol-Urea-Formaldehyde Adhesives for Exterior Grade Plywood. *Holtz-Roh Werkst*, 59, 451-456.

- Vázquez, G., Santos, J., Freire, M. S., Antorrena, G., y González-Álvarez, J. (2012). Extraction of antioxidants from eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) bark. *Wood Science and Technology*, 46, 443-457. <https://doi.org/10.1007/s00226-011-0418-y>
- Venkatesan, T., Choi, Y.-W., y Kim, Y.-K. (2019). Impact of Different Extraction Solvents on Phenolic Content and Antioxidant Potential of *Pinus densiflora* Bark Extract. *BioMed Research International*, 2019, 1-14. <https://doi.org/10.1155/2019/3520675>
- Versypt, A. N. F., y Braatz, R. D. (2014). Analysis of finite difference discretization schemes for diffusion in spheres with variable diffusivity. *Computers and Chemical Engineering*, 71, 241-252. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2014.05.022>
- Wihersaari, M. (2005). Evaluation of greenhouse gas emission risks from storage of wood residue. *Biomass and Bioenergy*, 28, 444-453. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.11.011>
- Xavier, L., Barrenengoa, M., Dieste, A., Amilivia, A., Palombo, V., Sabag, M., y Zecchi, B. (2021). Valorization of *Pinus taeda* bark: source of phenolic compounds, tannins and fuel: Characterization, extraction conditions and kinetic modelling. *European Journal of Wood and Wood Products*, 79, 1067-1085. <https://doi.org/10.1007/s00107-021-01703-4>
- Yilmaz, M. S., Şakiyan, Ö., Mazi, I. B., y Mazi, B. G. (2019). Phenolic content and some physical properties of dried broccoli as affected by drying method. *Food Science and Technology International*, 25, 76-88. <https://doi.org/10.1177/1082013218797527>

APÉNDICES

Apéndice 1

Resultados experimentales complementarios

1.1. Réplicas de las curvas de secado para LOTE 1

En la figura [1.1](#) se grafican las réplicas de las curvas de secado del descortezado en lecho fijo, para LOTE 1.

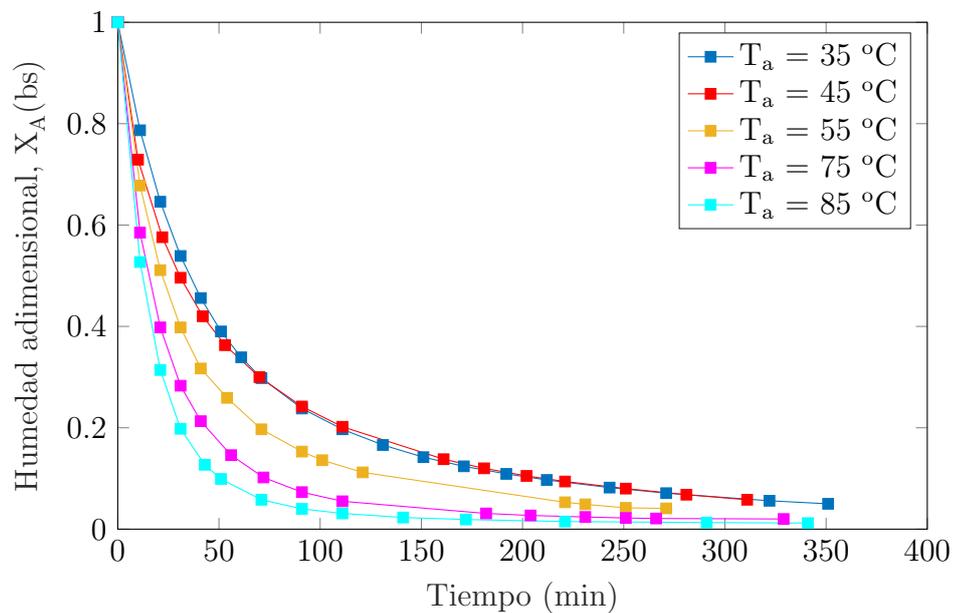


Figura 1.1. Curvas de secado utilizando la humedad adimensional para el LOTE 1.

1.2. Resultados Folin

En la tabla 1.1 se informan los resultados obtenidos en los ensayos de determinación del contenido fenólico del extracto.

Tabla 1.1. Resultados de los ensayos de contenido fenólico

Partida	Absorbancia prom. (A)	Concentración (ppm GAE)	Fenoles totales (ppmGAE/ g_{ss})
45_1	0.2891	19.64	21.7
65_1	0.2212	14.93	16.0
85_1	0.2323	15.70	17.9
105_1	0.2289	15.47	16.9
45_2	0.1885	15.20	16.8
65_2	0.1736	13.99	15.0
85_2	0.1797	14.48	16.6
105_2	0.1801	14.51	16.7
45_3	0.1480	11.94	13.6
65_3	0.1878	15.15	16.2
85_3	0.1549	12.49	14.2
105_3	0.1635	13.19	14.4
Húmedo 1	0.1223	9.87	14.8
Húmedo 2	0.1067	6.56	12.8
Húmedo 3	0.0948	20.47	13.2

1.3. Resultados capacidad antioxidante FRAP

En la tabla 1.2 se informan los resultados obtenidos en los ensayos de determinación de la capacidad antioxidante FRAP el extracto.

Tabla 1.2. Resultados de los ensayos de capacidad antioxidante FRAP

Partida	Absorbancia prom. (A)	Concentración (mmol AAE/L)	Cap. antiox. ($\mu\text{molAAE}/g_{ss}$)
45_1	0.4916	0.34	93
65_1	0.4299	0.30	79
85_1	0.4318	0.30	85
105_1	0.4298	0.30	81
45_2	0.3392	0.25	70
65_2	0.3397	0.25	68
85_2	0.3372	0.25	72
105_2	0.3705	0.27	78
45_3	0.2723	0.22	63
65_3	0.3702	0.29	79
85_3	0.2816	0.23	65
105_3	0.2796	0.23	62
Húmedo 1	0.2232	0.19	70
Húmedo 2	0.2220	0.17	73
Húmedo 3	0.2110	0.16	83