



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
Escuela Nacional de Ciencias Biológicas

**Estudio del secado convectivo y de la
extracción de celulosa a través del
proceso organosolv a partir de *Agave
atrovirens* Karw**

TESIS

Que para obtener el grado de

DOCTOR
EN CIENCIAS EN ALIMENTOS

Presenta:

CAROLINA GUMETA CHÁVEZ

Directores de tesis:

Dr. José Jorge Chanona Pérez
Dr. Gustavo Fidel Gutiérrez López



México, D.F., diciembre del 2009

La presente investigación, se realizó en el Departamento de Graduados e Investigación en Alimentos del Departamento de Ingeniería Bioquímica de la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del Instituto Politécnico Nacional bajo la dirección del Dr. José Jorge Chanona Pérez y el Dr. Gustavo Fidel Gutiérrez López.

El presente trabajo, se realizó con el soporte financiero de la Secretaria de Investigación y Posgrado (SIP) del Instituto Politécnico Nacional con recursos de los proyectos de investigación 20070631, 20080510, 20091151, 20071011, 20082342, 20091469 y los proyectos CONACYT 59730 y 84287 intitulados: Análisis microestructural de biomateriales sometidos a procesos térmicos y su relación con sus propiedades de funcionalidad y Construcción de materiales micro y nano porosos y evaluación de sus relaciones estructura-función. Siendo directores de los proyectos el Dr. José Jorge Chanona Pérez y el Dr. Gustavo Fidel Gutiérrez López.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iii
ÍNDICE DE CUADROS.....	vi
RESUMEN.....	vii
ABSTRACT.....	ix
INTRODUCCIÓN.....	1
ANTECEDENTES.....	3
El Agave atrovirens Karw como material lignocelulósico.....	3
Descripción del Agave atrovirens Karw.....	4
Tipos de aprovechamiento del Agave atrovirens Karw.....	6
Las hojas de Agave como fuente principal de fibras y celulosa.....	7
Componentes químicos de las fibras de Agave.....	9
La celulosa.....	9
Lignina.....	10
Las hemicelulosas.....	11
Usos de la celulosa y lignina en alimentos.....	12
Aspectos generales del secado.....	14
Influencia de la composición química y estructural de los vegetales en los procesos de transferencia de masa y calor durante el secado.....	17
Encogimiento.....	19
Factores que afectan la magnitud del encogimiento.....	20
Tipos de encogimiento.....	21
Medición del encogimiento.....	21
Modelando el encogimiento durante el secado convectivo.....	22
Análisis de imágenes.....	24
Importancia del análisis de imágenes en el estudio de la estructura de los alimentos.....	24
Fundamentos del análisis de imágenes.....	25
Análisis de imágenes.....	27
Parámetros métricos y morfológicos obtenidos a partir del análisis de imágenes.....	30
Análisis fractal.....	31
Aplicaciones del análisis fractal en el campo de las ciencias de los alimentos.....	31
Fundamentos del análisis fractal.....	32
Métodos para la determinación de la dimensión fractal.....	35
Procesos organosolv: una alternativa a los procesos convencionales.....	41
Proceso de extracción organosolv.....	41
Principales factores que influyen en el proceso de extracción acetosolv.....	43
JUSTIFICACION.....	45
OBJETIVOS.....	45
OBJETIVO GENERAL.....	45
OBJETIVOS PARTICULARES.....	45
HIPÓTESIS.....	47
MATERIALES Y MÉTODOS.....	48
Obtención y conservación de la materia prima.....	48
Caracterización química de la materia prima.....	48
Experimentos de secado.....	52

Acondicionamiento de las muestras	52
Equipo de secado.....	52
Cinéticas de secado	53
Obtención de los coeficientes de difusión efectiva (D_{eff}).....	54
Sistema de adquisición de imágenes	55
Análisis de imágenes (AI).....	55
Microscopía electrónica de barrido (MEB y MEBA).....	56
Análisis estadísticos y diseño experimental del proceso de secado	56
Evaluación del punto central del diseño experimental del proceso de secado.....	57
Actividad de agua (a_w)	57
Espesor y volumen	57
Determinación del exponente fractal (d).....	58
Microscopía y análisis de imágenes (AI)	58
Secado de Agave por lote y molienda.....	60
Proceso de extracción de celulosa (acetosolv)	61
Determinación del rendimiento en pulpa (RP).....	62
Determinación de la selectividad del proceso de deslignificación (RP/LKR).....	62
Análisis espectroscópicos.....	62
Análisis estadísticos y diseños experimentales del proceso de extracción de celulosa (organosolv)	63
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	64
Caracterización fisicoquímica de la materia prima	64
Cinéticas de secado	64
Análisis de imágenes de rodajas de Agave durante el secado convectivo	71
Evaluación del punto central del diseño experimental del proceso de secado.....	90
Actividad de agua (a_w)	91
Cambios en espesor y volumen de RACT y RACL durante el secado	92
Estudios macroscópicos de RACL y RACT durante el secado convectivo	95
Estudios microscópicos de RACL y RACT durante el secado	100
Proceso organosolv	109
Efecto de la concentración de CH_3COOH y de HCl sobre el rendimiento en pulpa para Agave molido sin influencia del tipo de corte (AM/STC).....	109
Efecto del tamaño de partícula y tipo de corte sobre RP, SEL, holocelulosa y azúcares reductores	113
Efecto de la concentración de CH_3COOH y de HCl sobre el rendimiento en pulpa para RACT y RACL.....	117
Comparación de los RP obtenidos del proceso de extracción al utilizar AM/STC, RACT y RACL	118
Análisis espectroscópicos de los licores obtenidos del proceso de extracción acetosolv	121
CONCLUSIONES.....	123
ANEXOS	125
REFERENCIAS	131

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ilustración de la planta de <i>Agave atrovirens</i> Karw	5
Figura 2. Productos obtenidos a partir del Agave pulquero. Arriba superior: Pulque, Abajo izquierda: miel de Agave, Abajo derecha: fibras de Agave.....	6
Figura 3. Corte transversal de hoja de <i>Agave s.p.</i> mostrando su composición histológica	7
Figura 4. Fibras de Agave sp.....	8
Figura 5. Diagrama esquemático de la estructura de una fibra	9
Figura 6. Fórmula de la celulosa.....	10
Figura 7. Unidad básica de la lignina. (A) $R_1 = \text{OCH}_3$, $R_2 = \text{H}$, (B) $R_1 = R_2 = \text{OCH}_3$ and (C) $R_1 = R_2 = \text{H}$. (A) coniferil, (B) sinapil y (C) p-cumaril.....	11
Figura 8. Curva típica de secado para un sólido húmedo en aire caliente a temperatura constante. La curva muestra la variación del contenido de humedad en función del tiempo (Tomada de Foust, et al. 1979).....	15
Figura 9. Cambios ocurridos a nivel celular durante el proceso de deshidratación. (a) Célula vegetal fresca, (b) Plasmólisis y encogimiento, (c) Separación célula-célula, (d) Ruptura y colapso celular.....	19
Figura 10. Imagen a tres profundidades de color. a) Imagen en blanco y negro o de 1 bit, b) Imagen en escala de grises o de 8 bits, c) Imagen a colores o de 24 bits	27
Figura 11. Procesamiento de una imagen de embriones: a) Foto original (RGB), b) Selección y extracción de la zona de interés, c) Conversión de la imagen a escala de grises (8 bits), d) Aplicación de dos filtros para mejorar el contraste, e) Segmentación de la imagen, f) Imagen binarizada (blanco y negro), g) Conteo y medición de partículas y h) Resultados de medición de áreas y perímetros de partículas. Nota: Las imágenes a partir de la b están aumentadas y no muestran su tamaño real con el fin de que la galería fuese simétrica. El tamaño real, es el del recorte de la primera imagen.....	29
Figura 12. Microestructura de cubos de zanahoria durante el secado convectivo a 60°C y 0.5 m/s. (a) 0 minutos, (b) 150 minutos y (c) 300 minutos	32
Figura 13. Fractales naturales: a) brócoli y b) línea costera	34
Figura 14. Fractales matemáticos con sus valores correspondientes de dimensión fractal: a) Polvo de cantor y b) Curva de Von Koch.....	35
Figura 15. Gráfico log-log, donde la pendiente es DF.....	36
Figura 16. Método de conteo de cajas (escala arbitraria) (Adaptada de Monroy, 2002)	37
Figura 17. Dimensión fractal de perímetro para objetos cuyo contorno cubre en diferente proporción el plano.....	38
Figura 18. Dimensión fractal de área para objetos cuya área cubre en diferente proporción el plano.....	39
Figura 19. Imágenes de un conjunto de partículas a partir de las cuales se extrajeron la DF_A Y DF_P respectivamente: a) DF_A del conjunto = 1.7728 (Método área-máxima longitud), b) DF_A = 1.7906 (Milne), c) DF_P del conjunto = 1.0446 (Olsen)	39

Figura 20. Diagrama de flujo del proceso organosolv (acetosolv)	43
Figura 21. Diagrama del secador experimental mostrando el sistema de adquisición de imágenes.....	53
Figura 22. Diagrama de bloques del proceso de extracción acetosolv	61
Figura 23. Variación de X/X_0 de RACT y RACL durante el secado a diferentes condiciones de temperatura y velocidad del aire. (Efecto de la velocidad del aire sobre la pérdida de humedad).	65
Figura 24. Variación de X/X_0 de RACT y RACL durante el secado a diferentes condiciones de temperatura y velocidad del aire (Efecto de la temperatura del aire sobre la pérdida de humedad).	66
Figura 25. Superficie de respuesta para $Deff_p$ para RACT y RACL.....	68
Figura 26. Esquema de RACT y RACL en vista superior y lateral, durante el secado....	70
Figura 27. Área proyectada final de la vista superior de las RACT a diferentes condiciones de secado	72
Figura 28. Área proyectada final de la vista superior de las RACL a diferentes condiciones de secado	73
Figura 29. Área proyectada final de la vista lateral de las RACT a diferentes condiciones de secado	74
Figura 30. Área proyectada final de la vista lateral de las RACL a diferentes condiciones de secado	75
Figura 31. Superficies de respuesta para el porcentaje de disminución del Área Proyectada.....	76
Figura 32. Superficies de respuesta para la pérdida de ML.....	78
Figura 33. Superficies de respuesta para la pérdida de FF. (a) RACT y (b) RACL	80
Figura 34. Superficies de respuesta del porcentaje de aumento de DF_c	82
Figura 35. Imágenes de MEBA para tejido de Agave fresco. (a) y (b) RACT; (c) y (d) RACL	84
Figura 36. Imágenes de MEB para RACT a 50 °C y 1 m/s	85
Figura 37. Imágenes de MEB para RACT a 50 °C y 2 m/s	85
Figura 38. Imágenes de MEB para RACT a 50 °C y 3 m/s	86
Figura 39. Imágenes de MEB para RACT a 60 °C y 1 m/s	86
Figura 41. Imágenes de MEB para RACT a 60 °C y 2 m/s	87
Figura 41. Imágenes de MEB para RACT a 60 °C y 3 m/s	87
Figura 42. Imágenes de MEB para RACT a 70 °C y 1 m/s	88
Figura 43. Imágenes de MEB para RACT a 70 °C y 2 m/s	88
Figura 44. Imágenes de MEB para RACT a 70 °C y 3 m/s	89
Figura 45. Imágenes de MEB para RACL a 50 °C y 2 m/s.....	89
Figura 46. Imágenes de MEB para RACL a 60 °C y 2 m/s.....	89
Figura 47. Imágenes de MEB para RACT a 70 °C y 2 m/s	90
Figura 48. Variación de X/X_0 durante el secado a 60°C y 2 m/s	91
Figura 49. Variación de a_w durante el secado a 60°C y 2 m/s	92
Figura 50. Variación de L/L_0 durante el secado a 60°C y 2m/s	93
Figura 51. Variación de V/V_0 durante el secado a 60°C y 2 m/s	94
Figura 52. Variación del exponente fractal durante el secado a 60°C y 2 m/s.....	94
Figura 53. Variación de AP/AP_0 durante el secado a 60°C y 2 m/s.....	95
Figura 54. Variación de FF/FF_0 durante el secado a 60°C y 2m/s.....	96
Figura 55. Variación de ML/ML_0 durante el secado a 60°C y 2m/s.....	96
Figura 56. Variación de DF_c/DF_{c0} durante el secado a 60°C y 2m/s	97

Figura 57. Galería de imágenes de RACL y RACT durante el secado a 60°C y 2m/s	99
Figura 58. Estereomicrografías de tejido de Agave. (a) y (b) RACT; (c) y (d) RACL. P: Parénquima, HV: Haz Vascular, FIB: Fibras.....	101
Figura 59. Micrografías de luz de RACT. P: Parénquima, HV: Haz Vascular, X: Xilema, F: Floema, E: Esclerénquima	102
Figura 60. Micrografías de luz de RACL. P: Parénquima, HV: Haz Vascular, CA: Cavity de Almacenamiento, X: Xilema, FIB. Fibras, R: Rafidios o cristales, TV: Tejido vascular	103
Figura 61. Micrografías de MEBA para RACT y RACL a diferentes tiempos de secado a 60°C y 2m/s. (a), (c) y (e) RACT, (b), (d) y (f) RACL	104
Figura 62. Micrografías de MEB para RACT y RACL a diferentes tiempos de secado a 60°C y 2m/s. (a) y (c) RACT, (b) y (d) RACL	105
Figura 63. Microestructura de rodajas de Agave a 60°C y 2 m/s. (a) y (c) RACL, (b) y (d) RACT	107
Figura 64. Pulpas de AM/STC a diferentes condiciones de extracción. (a) 70% CH ₃ COOH y 1.5% de HCl, (b) 80% CH ₃ COOH y 1.5% de HCl y (c) 90% CH ₃ COOH y 1.5% de HCl,	110
Figura 65. Pulpas blanqueada de AM/STC a 90% de CH ₃ COOH y 1.5% de HCl.....	111
Figura 66. Superficie de respuesta para RP de AM/STC	112
Figura 67. Pulpas obtenidas para RACT y RACL a 90% de CH ₃ COOH y 1.5% de HCl. (a) y (c) RACT; (b) y (d) RACL	113
Figura 68. Pulpas blanqueadas para RACT y RACL a 90% de CH ₃ COOH y 1.5% de HCl. (a) y (c) RACL; (b) y (d) RACT	114
Figura 70. Gráficos de barras de porcentajes de RP y LKR para pulpas tratadas a 90% de CH ₃ COOH y 1.5% de HCl para RACL y RACT, a diferentes tamaños de partícula.....	116
Figura 71. Gráficos de barras de porcentajes de SEL y Holocelulosa para pulpas tratadas a 90% de CH ₃ COOH y 1.5% de HCl para RACL y RACT, a diferentes tamaños de partícula.....	116
Figura 72. Gráficos de barras de azúcares reductores para pulpas tratadas a 90% de CH ₃ COOH y 1.5% de HCl para RACL y RACT, a diferentes tamaños de partículas	117
Figura 72. Superficies de respuesta de RP para RACT y RACL	120
Figura 73. Espectros de FTIR. (A)Maderas duras, (B)Maderas suaves, (C) Celulosa, (1) Estándar de lignina organosolv (2) Licor de Agave obtenido a 90% de CH ₃ COOH y 1.5% de HCl	122
Figura 74. Espectro de RMNP de licor de Agave obtenido a 90% de CH ₃ COOH y 1.5% de HCl.....	123

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Ecuaciones matemáticas para medir el encogimiento	22
Cuadro 2. Valores de D_{effp} para las RACL y RACT a diferentes condiciones de secado	67
Cuadro 3. Parámetros obtenidos de la regresión lineal para cada variable del proceso de secado (Valores correspondientes a D_{eff}).....	69
Cuadro 4. Parámetros obtenidos de la regresión lineal para cada variable del proceso de secado (Valores correspondientes al porcentaje de disminución de AP).	77
Cuadro 5. Porcentaje de disminución de AP calculado a partir del modelo lineal ajustado	77
Cuadro 6. Parámetros obtenidos de la regresión lineal para cada variable del proceso de secado (Valores correspondientes al porcentaje de disminución de ML).	79
Cuadro 7. Porcentaje de disminución de ML calculado a partir del modelo lineal ajustado	79
Cuadro 8. Parámetros obtenidos de la regresión lineal para cada variable del proceso de secado (Valores correspondientes al porcentaje de disminución de FF).....	80
Cuadro 9. Porcentaje de disminución de FF calculado a partir del modelo lineal ajustado para RACT y RACL	81
Cuadro 10. Parámetros obtenidos de la regresión lineal para cada variable del proceso de secado (Valores correspondientes al porcentaje de disminución de DF_C).	82
Cuadro 11. Porcentajes de aumento de DF_C calculados a partir del modelo lineal ajustado para RACL y RACT	83
Cuadro 12. Cambios macro y microscópicos de rodajas de Agave a 60°C y 2 m/s	108
Cuadro 13. Rendimiento en Pulpa de AM/STC a diferentes condiciones de extracción	111
Cuadro 14. Parámetros obtenidos de la regresión lineal para el RP	112
Cuadro 15. Resultados de las variables de respuesta del proceso organosolv	115
Cuadro 16. Porcentajes de RP para RACT a diferentes condiciones de extracción	119
Cuadro 17. Porcentajes de RP para RACL a diferentes condiciones de extracción.....	119
Cuadro 18. Parámetros obtenidos de la regresión lineal para el RP	120

RESUMEN

Agave constituye una alternativa importante para la obtención de celulosa por ser una planta altamente fibrosa. Se ha explorado, el uso de *Agave lechuguilla* (lechuguilla), *Agave fourcroydes* (henequen), *Agave Sisalana* (sisal) y *Agave tequilana Weber* (*Agave azul*) se han utilizado para la obtención de celulosa. Otra variedad con amplio potencial para este fin y no completamente explorada es el *Agave atrovirens* Karw (maguey pulquero). Esta planta tiene, también, posibilidades para la obtención no sólo de celulosa, sino de lignina y hemicelulosas. Los procesos de obtención de celulosa a partir de biomateriales no madereros, como el *Agave*, incluyen operaciones de interés económico, científico y tecnológico, tales como secado, molido y extracción. En dichos procesos, la estructura del biomaterial juega un papel importante en las transferencias de masa y calor y en la funcionalidad del producto. El uso de técnicas como Microscopía Electrónica de Barrido y de transmisión o Resonancia Magnética Nuclear, y la aplicación de herramientas novedosas como el Análisis de Imágenes (AI), han permitido entender el papel de la estructura en las propiedades físicas y sensoriales de los alimentos. Por lo anterior, el objetivo central de este trabajo fue la influencia del arreglo estructural del tejido de *Agave atrovirens* Karw en los procesos de deshidratación y extracción de celulosa.

Experimentos de secado convectivo. Dos diseños factoriales completos 3^2 se aplicaron, a dos tipos de arreglos estructurales de *Agave*: Rodajas de *Agave* Cortadas Transversalmente (RACT) y Rodajas de *Agave* Cortadas Longitudinalmente (RACL) a temperaturas del aire de 50, 60 y 70 °C y velocidades de 1, 2 y 3 m/s para determinar la influencia del arreglo estructural del biomaterial sobre el coeficiente de difusividad y sobre el encogimiento y deformación. Los cambios de volumen y espesor y el exponente fractal (d) se obtuvieron para identificar el tipo de encogimiento presente en las muestras y, a través de análisis de imágenes (AI) se cuantificaron, el Área Proyectada (AP), Factor de Forma (FF), Mayor Longitud (ML) y Dimensión Fractal de Contorno (DF_C). Se realizaron estudios a nivel microscópico para cuantificar y correlacionar los cambios ocurridos a nivel celular con los cambios ocurridos a nivel macroscópico. *Experimentos del proceso organosolv para la obtención de celulosa.* Se

realizó un diseño factorial 3^2 sin considerar el tipo de corte para evaluar el efecto de la concentración de los ácidos acético y clorhídrico en el Rendimiento en Pulpa (RP). Una vez obtenidas las condiciones para el proceso de extracción de celulosa en Agave molido, se evaluó el efecto del tamaño de partícula y tipo de corte, sobre la extracción de celulosa a través del Rendimiento en Pulpa (RP), Lignina de Klason (LK), Selectividad (SEL), Azúcares Reductores (AR) y Holocelulosa (HOLO). *Resultados de los experimentos de secado convectivo.* Las RACT mostraron menores velocidades de secado y encogimiento que las RACL. El exponente fractal (d), aumentó de 1.552 ± 0.126 a 2.394 ± 0.128 para RACT y de 1.662 ± 0.111 a 1.848 ± 0.070 para RACL (encogimiento no isotrópico) en ambos tipos de muestras. (AP), (FF), (ML) y (DF_C) y los cambios de espesor y volumen cuantificaron exitosamente el encogimiento y deformación de las muestras. Los cambios en encogimiento y forma en las muestras de Agave dependieron del arreglo estructural de las muestras. Las RACT (constituidas por estructuras rígidas, orientadas verticalmente a la muestra), tuvieron mayores niveles de encogimiento y deformación que las RACL (constituidas por largas estructuras rígidas orientadas paralelamente a la muestra). *Resultados de los experimentos del proceso de organosolv.* El tamaño de partícula y el tipo de corte ejercieron fuerte influencia en las variables de respuesta del proceso de extracción, obteniendo mayores RP, y SEL cuando se utilizaron RACL. Es posible suponer que en partículas provenientes del RACL, la penetración y difusión de los disolventes fueron mayores que en partículas provenientes de RACT, posiblemente, porque dicho fenómeno se facilitó en la dirección longitudinal de las astillas en las RACL. El ácido acético tuvo mayor influencia que el HCl sobre el RP en todos los experimentos. Se confirmó que el arreglo estructural jugó un papel importante en los procesos de secado de Agave y extracción de celulosa. Ésto servirá como criterio importante para la realización de trabajos posteriores.

ABSTRACT

Among the materials, different from wood, available for obtaining cellulose in Mexico *Agave* constitutes an important alternative given that it is a highly fibrous plant. Recent studies, have explored the use of different species of *Agave* for obtaining cellulose such as: *Agave lechuguilla* (lechuguilla), *Agave fourcroydes* (henequen), Sisalana *Agave* (sisal) and tequilana *Agave* Weber (blue *Agave*). Another variety of *Agave*, with ample potential for obtaining of cellulose and that not yet been fully explored is *Agave atrovirens* Karw (pulquero maguey). The processes for obtaining cellulose from non-woods biomaterials include different operations of economic, scientific and technological interest, such as of drying, grinding and extraction. Structure of the biomaterial, plays an important role in the process and in the final functionality of the product. High resolution techniques (SEM, NMR, TEM, etc) and novel tools such as Image Analysis (IA) have allowed investigating on the structure of the material in the food system. Considering the social interest that *Agave* has for the country, as well as the scientific and economic interest due to the structural characteristics that presents the tissue of *Agave atrovirens* Karw tissue on the drying process, as well as shrinkage and deformation which occur during the process as well as to evaluate the microstructure, in the process of extraction of cellulose.

Experiments of convective drying. Two complete factorial designs 3^2 were proposed, using two types of structural arrangements in the samples of *Agave*: *Agave* Discs Cut Transversally (ADCT) and *Agave* Discs Cut Longitudinally (ADCL) were dried at 50, 60 and 70 °C and airflows of 1, 2 and 3 m/s. These experiments allowed determining the influence of the structural arrangements of the biomaterial on the effective diffusivity and on the shrinking and deformation. Shrinkage and deformation of samples, were evaluated by physical measurements for obtaining changes of volume and thickness and the fractal exponent (d) to identify type of shrinkage and morfométrics indicators by IA such as: Projected Area (AP), Shape Factor (SF), Major Length (ML) and Fractal Dimension of Contour (DF_C). Also studies at microscopic level were performed to

quantify and correlate macroscopic and cellular changes. *Experiments of the process organosolv for the obtaining of cellulose.* A factorial design 3^2 was applied without considering the type of cut, to evaluating the effect of concentration of solvents in the Yield of Pulp (YP). The best conditions of extraction were used to evaluate the effect of size of particle and type of cut on the extraction of cellulose. The influence of the type of cut and size of particle was evaluated through values of Yield in Pulp (YP), Klason lignin (LK), Selectivity (SEL), Reducing Sugars (RS) and Holocellulose (HOL). *Results of the experiments of convective drying.* The ADCT showed lower drying rates and shrinkage than the ADCL. Values of (d) increased from 1.552 ± 0.126 to 2.394 ± 0.128 for ADCT and from 1.662 ± 0.111 to 1.848 ± 0.070 for ADCL, indicating that shrinkage was nonisotropic in both types of samples and being higher for ADCT. (AP), (SF), (ML) and (DF_c) and the changes of thickness and volume, were successfully applied for evaluating shrinkage and deformation during drying. Results demonstrated that changes in shrinking and shape in the samples of Agave were dependant of structural arrangement of the samples. ADCT (constituted by rigid structures, oriented vertically to the sample), presented higher levels of shrinkage and deformation than ADCL (constituted by long oriented rigid structures parallelly to the sample).

Results of the experiments of the process of organosolv. During the process of extraction of cellulose (acetosolv process), particle shape in combination with the type of cut had strong influence on the response variables of extraction, obtaining greater YP, and SEL for ADCL. It is possible that grinded particles of ADCL, caused that the penetration and diffusion of solvents, were higher than particles from ADCT, possibly, due to easiness of the solvent penetration in the direction of the fibers in the ADCL.

Acetic acid had greater influence than the HCl on the YP for all cases. These results, confirmed that the structural arrangements had a very important role in the processing of dried Agave to extract cellulose, which will be an important criterion for the design of extraction process of cellulose.

INTRODUCCIÓN

Existe una gran variedad de fuentes lignocelulósicas disponibles y alternativas al uso de madera para la producción de celulosa y subproductos como lignina y hemicelulosas; por ejemplo los recursos lignocelulósicos de origen residual que no han sido aprovechados hasta el momento y cuya utilización podría contribuir a la disminución de la tala forestal. Los materiales lignocelulósicos no madereros ofrecen una gran variedad de cualidades en sus fibras, que explotadas apropiadamente, se pueden utilizar para la extracción de celulosa (Maddern y French, 1995; Rousu; Rousu y Anttila, 2002). Entre las fuentes disponibles para la obtención de celulosa en México, el *Agave* es una alternativa importante, por ser una planta altamente fibrosa. En previos estudios, se ha explorado, el uso de diferentes especies de *Agave* para la obtención de celulosa: *Agave lechuguilla* (lechuguilla), *Agave fourcroydes* (henequen), *Agave Sisalana* (sisal) y *Agave tequilana* Weber (*Agave azul*) (Antonio-Cruz y col., 1999; Idarraga y col., 1999; Vieira y col., 2002), dichas investigaciones, concluyeron que la celulosa extraída era una materia prima de alta calidad para la producción de derivados como carboximetilcelulosa, con una amplia variedad de aplicaciones en la industria de los alimentos, industria farmacéutica, química, etc (Barba, 2002; Ruzene, 2007). Otra variedad de *Agave*, con amplio potencial para la obtención de celulosa y que aún no ha sido explorada es el *Agave Atrovirens* Karw (maguey pulquero). Dicha planta, representa una amplia gama de posibilidades para la obtención no sólo de celulosa, sino de subproductos como lignina y hemicelulosas (Loyola, 1956; Sánchez, 1979; Nobel, 1998). Usualmente, después de la extracción del aguamiel, las pencas de *Agave* son desechadas o utilizadas como abono, perdiéndose así, el potencial de extracción de celulosa para la producción de materiales de elevado valor económico (celulosa, lignina, inulina, etc) (Idarraga et. al. 1999; Barba, 2002). Los procesos de obtención de celulosa a partir de biomateriales madereros y no madereros, como es el caso del *Agave*, incluyen diferentes operaciones unitarias de interés científico y económico, tales como los procesos de secado, molido y extracción de celulosa (Casey, 1990; Idarraga, 1999). Durante tales procesos, los diferentes atributos de los biomateriales como son propiedades físicas, químicas, mecánicas, reológicas, eléctricas, de transporte (fenómenos de transferencia de masa y calor), propiedades de rehidratación y

sensoriales (sabor y color del producto) se ven afectados por las condiciones de operación empleadas (Aguilera, 2003; Fito y Chiralt, 2003a). Durante el proceso de deshidratación, la temperatura y velocidad juegan un papel importante en la funcionalidad del producto (propiedades de transporte, textura, rehidratación, etc) (Kerdpi boon y col., 2007); en el caso del proceso de extracción, los procesos organosolv, son los que recientemente han sido aplicados para la extracción de celulosa por sus altos rendimientos en pulpa, bajos costos de operación y bajos niveles de contaminación. Durante dichos procesos, la concentración de los disolventes, el tamaño de partícula y el tiempo de reacción influyen en la extractabilidad del proceso (Casey, 1990; Crossley y Aguilera, 2001; Aguilera, 2003 y 2005). La estructura del biomaterial también juega un papel muy importante durante el procesamiento del biomaterial, este hecho ha tomado importancia en los últimos años, debido al uso de técnicas de alta resolución (Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Microscopía de Fuerza Atómica (MFA), etc) y la aplicación de herramientas novedosas como el Análisis de Imágenes (AI) que han permitido reconocer la importancia de la estructura del material en los sistemas alimentarios a través de la relación estructura-proceso-funcionalidad (Ferrando y Spiess, 2001; Fito y Chiralt, 2003a; Aguilera, 2003; Gaczynska y Osmulski, 2008); contribuyendo a entender el papel de la misma en los fenómenos de transporte y en las propiedades físicas y sensoriales de los alimentos (Bolin y Huxsoll, 1987; Barletta y Barbosa, 1993; Crossley y Aguilera, 2001; Ramos y col., 2003, Aguilera, 2003 y 2005)

Considerando la importancia económica y social que tiene el Agave para el país, así como el interés científico y tecnológico debido a las características composicionales y estructurales que presenta el tejido de agave, el objetivo central de este trabajo fue estudiar la influencia del arreglo estructural del tejido celular del *Agave atrovirens* Karw durante el proceso de secado y extracción de celulosa.

ANTECEDENTES

El *Agave atrovirens* Karw como material lignocelulósico

Existe una gran variedad de fuentes lignocelulósicas disponibles, siendo la madera, el material más utilizado a escala mundial. Sin embargo, el consumo de madera, es uno de los problemas más señalados a la hora de hablar de los impactos ambientales generados por la industria de la fabricación de celulosa y sus derivados. El principal motivo radica en que el 42% de toda la madera extraída para usos industriales se destina a la fabricación de celulosa, y la tendencia es que este consumo sigue aumentando. Actualmente la mayoría de la madera procede de plantaciones forestales de especies de crecimiento rápido, aunque aún se siguen explotando los últimos bosques vírgenes que existen en el planeta (Barba, 2002). Otra opción es utilizar recursos lignocelulósicos de origen residual que no han sido aprovechados hasta el momento y cuya utilización podría contribuir a la disminución de la tala forestal. Los materiales lignocelulósicos no madereros ofrecen una gran variedad de cualidades en sus fibras, que explotadas apropiadamente, se pueden utilizar para la extracción de celulosa (Maddern y French, 1995; Rousu; Rousu y Anttila, 2002).

Tres categorías de plantas son usadas en la producción de fibras no madereras, aunque en teoría casi cualquier planta fibrosa puede ser utilizada; fibras procedentes de plantas anuales: hemp, kenaf, lino, yute, abacá; residuos agrícolas: paja de trigo, maíz, paja de arroz, bagazo de caña y sisal; y hierbas silvestres: pastos, bambú, hierba de elefante, entre otros (Iñiguez-Covarrubias y col., 2001; Barba, 2002; Vieira y col., 2002; Gümüşkaya y col., 2007).

Entre las fuentes disponibles para la obtención de celulosa en México, el *Agave* es una alternativa importante, por ser una planta altamente fibrosa. En previos estudios, se ha explorado, el uso de diferentes especies de *Agave* para la obtención de celulosa: *Agave lechuguilla* (lechuguilla), *Agave fourcroydes* (henequen), *Agave Sisalana* (sisal) y *Agave tequilana* Weber (*Agave azul*) (Vieira, Heinze, Antonio-Cruz, y Mendoza-Martinez, 2002; Idarraga y col., 1999;), dichas investigaciones, concluyeron que la celulosa extraída era una materia prima de calidad para la producción de derivados

como carboximetilcelulosa, con una amplia variedad de aplicaciones. Otra variedad de Agave, con amplio potencial para la obtención de celulosa y que aún no ha sido explorada es el *Agave Atrovirens* Karw (maguey pulquero). Dicha planta, representa una amplia gama de posibilidades para la obtención no sólo de celulosa, sino de subproductos como lignina y hemicelulosas (Loyola, 1956; Nobel, 1998), por lo tanto, a continuación se menciona una descripción detallada de esta planta, sus usos y posibles potencialidades para la obtención de productos de alto valor agregado.

Descripción del *Agave atrovirens* Karw

Las plantas del género *Agave* son perennes, suculentas y monocotiledóneas. El maguey manso o pulquero, cuyo nombre científico es *Agave atrovirens* Karw (Figura 1), es el típico maguey del cual se obtiene el pulque (aunque existen otras especies de las cuales se puede obtener aguamiel como son: *Agave salmiana*, *Agave mapisaga* Trel. *Agave americana* L., entre otros) (Sánchez-Marroquín y Hope, 1953; Loyola, 1956; Islas-López, y col., 2005). Crece principalmente en la zona centro de la República Mexicana (Hidalgo, Tlaxcala, México y Puebla); su raíz es fibrosa; su tallo es corto y grueso; las hojas, cuyo número varía de 30 a 50, son de color verde oscuro; sus bordes están provistos de gruesas espinas triangulares y terminan en una púa fuerte, oscura; las hojas miden entre 1 a 2.5 m y su anchura es de aproximadamente 30 cm, son gruesas y angostas cerca de la base, y se distribuyen muy juntas en torno al tallo formando una roseta, lo que determina la forma característica del maguey (Sánchez, 1979; Fahn, 1982; Nobel, 1998).

Ciclo de vida. El maguey florece sólo una vez y muere poco después. La edad en que se inicia la floración depende de la especie o variedad, las características del terreno, el clima y los cuidados agrícolas proporcionados. En los magueyes cultivados la floración se presenta de los 8 a los 12 años, siendo en los silvestres más tardía. Al llegar la floración, la yema central de la planta o cogollo emite un tallo floral llamado *quiote*, que se desarrolla en poco tiempo y su altura llega a ser superior a 5 metros, este tallo termina en un enorme racimo, cuyas ramificaciones tienen numerosos grupos de flores erguidas de color verde amarillento (Loyola, 1956; Sánchez, 1979; Nobel, 1998). El *Agave* está constituido principalmente de agua (94%), celulosa (2-5.7 %), sacarosa (0.6 a 12 %), dextranas (4.6 a 11.8 %) y lignina. El peso de planta adulta puede variar entre

800 a 1500 kg y el aguamiel que produce es de 100 a 350 litros (Sánchez, 1979; Fahn, 1982).

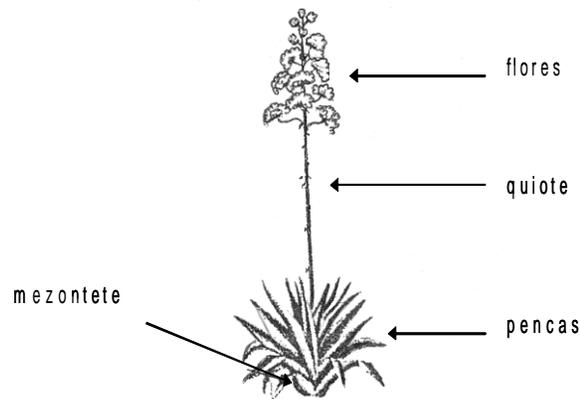


Figura 1. Ilustración de la planta de *Agave atrovirens* Karw

Cultivo de Agave atrovirens Karw. Una gran parte de la República Mexicana, por sus condiciones geográficas y agrológicas, es apropiada para el desarrollo del maguey en general. Crece en regiones poco lluviosas, con temperaturas templadas y frías y suelos resecos y duros. La zona en donde el cultivo del maguey y la elaboración del pulque son de importancia económica, es en los estados de Hidalgo, Tlaxcala y México y parte de los estados de Puebla, Querétaro, Michoacán y el Distrito Federal (Ramírez, 2002). Los suelos de la zona típicamente magueyera son por lo general pobres: su capa arable es muy delgada (30 a 40 cm) y de composición arcillosa y arcillo-arenosa; en el subsuelo predomina el elemento arcilla formando capas compactas (tepetate). La altura predominante fluctúa muy próxima a 2000 metros sobre el nivel del mar. La pobreza de los suelos y los fenómenos atmosféricos, como la rápida evaporación, los cambios bruscos de temperatura, entre otros factores, determinan que los cultivos de cereales como el maíz y cebada y los cultivos de leguminosas sean aleatorios, por lo que el cultivo del maguey es el que mejor se adapta a las condiciones descritas y por lo tanto ofrece un rendimiento seguro (Loyola, 1956; Nobel, 1998).

Tipos de aprovechamiento del *Agave atrovirens* Karw

El principal aprovechamiento del *Agave atrovirens* Karw, es para la extracción del aguamiel (savia del maguey) y la elaboración del pulque. Dicho aprovechamiento se lleva a cabo mediante la interrupción del desarrollo normal de la planta. Un maguey puede producir durante 6 meses hasta 250 litros de aguamiel, para morir después. El maguey es sometido a diversas operaciones para la obtención del aguamiel: (1) La capazón, (2) añejamiento, (3) picazón y (4) raspa; las cuales se llevan a cabo cuando la planta se aproxima a la madurez (Loyola, 1956; Ramírez, 2002). La industria del pulque sigue constituyendo una fuente de trabajo para un número apreciable de personas, además el pulque es parte constitutiva de la dieta de importantes grupos rurales, por estas razones el cultivo del maguey es una práctica necesaria, sin embargo, es importante explorar otros usos del maguey como por ejemplo, para la extracción de fibra o para la obtención de diversos productos alimentarios (Ramírez, 2002). Entre las posibilidades para aprovechar el maguey en forma distinta de la de elaboración del pulque, se encuentran la obtención de productos alimenticios como azúcar, miel y mermelada, productos químicos como acetona, butanol y etanol y la extracción de fibra para la manufactura de celulosa y lignina a partir de las hojas que sobran de la extracción del aguamiel (Sánchez-Marroquín y Hope, 1953; Loyola, 1956; Idarraga y col., 1999; Barba, 2002 Ramírez, 2002) (Figura 2).



Figura 2. Productos obtenidos a partir del Agave pulquero. Arriba superior: Pulque, Abajo izquierda: miel de Agave, Abajo derecha: fibras de Agave

Las hojas de Agave como fuente principal de fibras y celulosa

Composición de las hojas de Agave. Las hojas de Agave están constituidas del exterior hacia el interior, por una capa fina de cera llamada cutícula que tiene la función de evitar pérdidas de agua a la hoja, debajo de ella, se encuentra la epidermis, luego el parénquima en empalizada, y el mesófilo de la hoja, el cual está constituido por fibras del esclerénquima agrupadas en forma de herradura, por haces vasculares constituidos por fibras del xilema y fibras del floema y por parénquima acuoso (Figura 3).

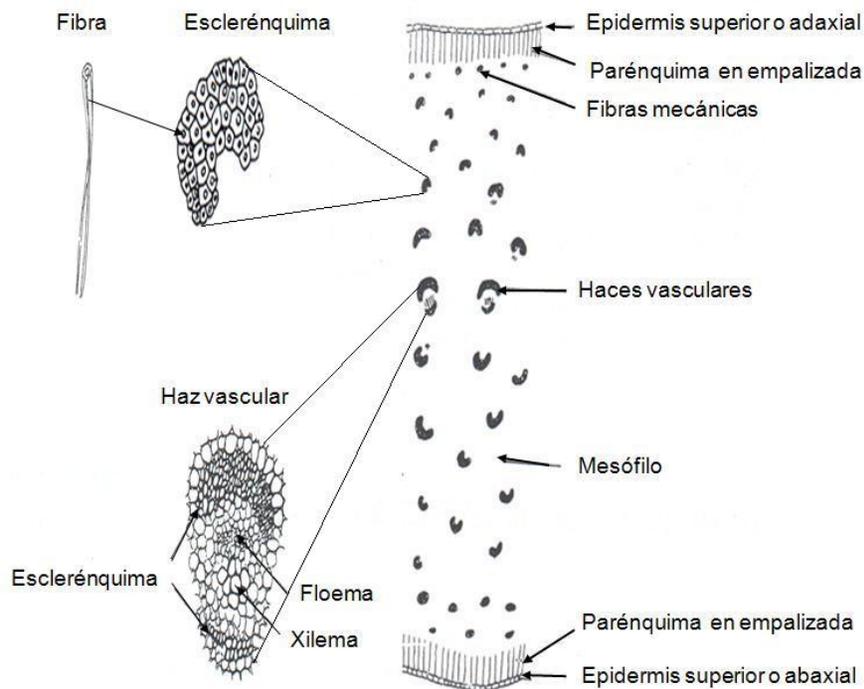


Figura 3. Corte transversal de hoja de *Agave s.p.* mostrando su composición histológica

Fibras de hoja. Las fibras obtenidas de las hojas de las monocotiledóneas corresponden generalmente a haces vasculares junto con sus fibras asociadas. Las fibras comerciales se clasifican en duras y blandas, según su contenido de lignina. Las duras son fibras de hojas de monocotiledóneas y presentan membranas muy lignificadas de textura dura y rígida, un ejemplo de este tipo de fibras están presentes en especies de Agave (henequén y sisal), yuca (cáñamo) y musa (abacá). Las fibras blandas, pueden estar lignificadas, pero todas son suaves y flexibles (Sánchez, 1979; Fahn, 1982; Martínez, 1976).

Fibras de hoja de Agave. Las fibras del xilema de Agave son de forma alargada, cuya longitud varía de 1 a 350 mm y sus extremos son romos o afilados; llegan a ser 40 a 70 veces más largas que las células meristemáticas de las cuales se originan. Las fibras extraxilares son células individuales del esclerénquima que poseen membranas engrosadas, a menudo lignificadas, cuya función principal es de índole mecánica. Se distribuyen en todos los órganos de la planta (en hojas forman una vaina alrededor de los haces vasculares) siendo muy elásticas y poco deformables. Estas células proporcionan a los órganos de la planta resistencia frente a diferentes esfuerzos, como estiramientos, torceduras, pesos y presiones, de forma que las células con membranas delgadas no sufran daño alguno. Las membranas celulares de las fibras extraxilares son frecuentemente muy gruesas. Algunas fibras extraxilares, especialmente las de las monocotiledóneas como el Agave, están fuertemente lignificadas. Las fibras floemáticas se caracterizan por presentar engrosamiento secundario que puede alcanzar el 90% del área de la célula vista en sección transversal (Fahn, 1982; Nobel, 1998) (Figura 4).



Figura 4. Fibras de Agave sp

Componentes químicos de las fibras de Agave

Como la mayoría de las fibras vegetales, las fibras de Agave están compuestas principalmente por celulosa, lignina, hemicelulosas y cenizas, cuya descripción detallada se presenta a continuación (Cruz y col., 1999; Iñiguez-Covarrubias y col., 2001; Bessadok y col., 2009) (Figura 5).

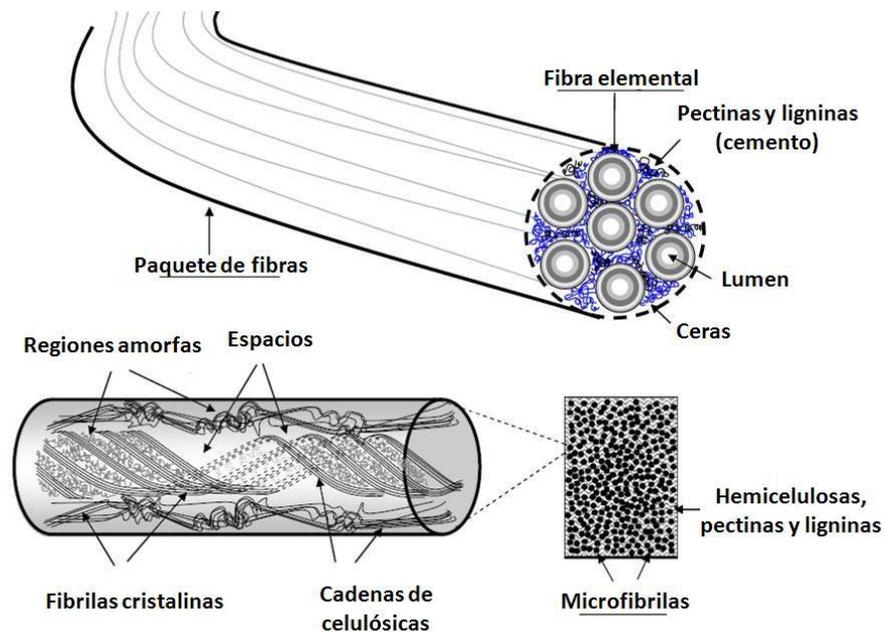


Figura 5. Diagrama esquemático de la estructura de una fibra

La celulosa

La celulosa, es el compuesto orgánico más abundante de la biosfera y el componente estructural de mayor interés en las paredes celulares de las plantas. Es un polímero no ramificado de unidades de glucosa unidas por enlaces glicosídicos β -1, 4 y su fórmula empírica es $(C_6H_{10}O_5)_n$ con un valor mínimo de $n=200$ (Casey, 1990; Carpita y McCann, 2000). La configuración β permite a la celulosa formar cadenas muy largas y rectas óptimas para construir fibras con una elevada fuerza tensil (Figura 6).

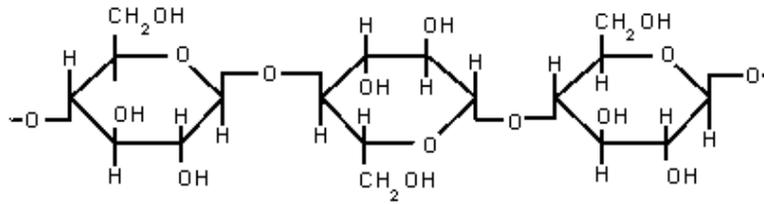


Figura 6. Fórmula de la celulosa

Las cadenas paralelas de celulosa se unen por enlaces de hidrógeno formando fibrillas elementales que se reúnen en microfibrilas visibles con microscopio electrónico (Stryer, 1990; Carpita y McCann, 2000). Este ordenamiento de las cadenas le confiere a la celulosa propiedades cristalinas. Las microfibrilas de la celulosa, están embebidas en una matriz compuesta principalmente de hemicelulosas, lignina y sustancias pécticas. La celulosa puede disolverse en disolventes polares por tener grupos hidroxílicos libres. Es soluble en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico entre otros. Es insoluble en ácido nítrico y ácido acético (Casey, 1992).

Lignina

La lignina al igual que la celulosa es uno de los componentes más importantes de las paredes celulares de las plantas y en contraste con la celulosa, es esencialmente única de las plantas vasculares. La lignina es un polímero tridimensional, constituido de unidades de fenilpropano que se unen entre sí por enlaces alquil-aril-éter o carbono-carbono, y contiene como sustituyentes grupos hidroxilo y metoxilo (Weinstock, 1997; Barba 2002; Del Río y col., 2007). Hay probablemente muchas ligninas, con propiedades y composiciones variables según el origen de la misma y al tratamiento al que se le haya sometido (Casey, 1992). Posee un importante papel en el transporte interno de agua y nutrientes en la planta, es un componente estructural que proporciona rigidez a la pared celular y actúa como puente de unión entre las células, creando un material que es notablemente resistente a los impactos, compresiones y flexiones.

Las ligninas son insolubles en agua y en ácidos minerales fuertes. Su insolubilidad en ácido sulfúrico al 72% es la base de una prueba cuantitativa para distinguirlas de la celulosa y otros carbohidratos en maderas y pulpas de madera. Los líquidos residuales

de la industria de la pulpa de madera son la fuente principal de la pequeña porción de ligninas que se están usando (Casey, 1992).

Existen dos tipos de lignina, las provenientes de maderas duras, llamadas ligninas guaiacil y las obtenidas de maderas blandas, denominadas ligninas guaiacil-siringil. Las primeras son polímeros constituidos principalmente de unidades de alcohol coniferil y trazas de unidades de alcoholes de p-cumaril y sinapil. Las ligninas guaiacil-siringil, están compuestas de unidades de coniferil y sinapil en diferentes proporciones (Weinstock, 1997; Pandey, 1999). (Figura 7).

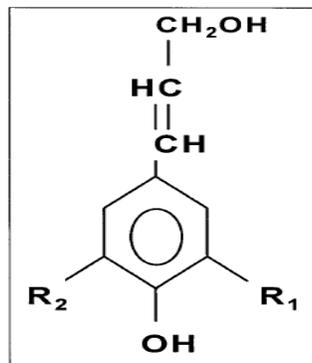


Figura 7. Unidad básica de la lignina. (A) $R_1 = \text{OCH}_3$, $R_2 = \text{H}$, (B) $R_1 = R_2 = \text{OCH}_3$ and (C) $R_1 = R_2 = \text{H}$. (A) coniferil, (B) sinapil y (C) p-cumaril

Las hemicelulosas

La celulosa y la lignina de las paredes celulares de la planta están estrechamente interpenetradas por una mezcla de polisacáridos denominados hemicelulosas. Las hemicelulosas son polisacáridos de cadenas más cortas que la celulosa, hidrolizándose más fácilmente en ácidos que la celulosa. Son insolubles en agua, solubles en álcali. Estructuralmente las hemicelulosas difieren de la celulosa por ser ramificadas y tener un peso molecular mucho más bajo (Casey, 1992; Carpita y McCann, 2000). Los azúcares que forman parte de las hemicelulosas pueden ser pentosas (xilosa, arabinosa), hexosas (glucosa, manosa, galactosa), ácidos hexurónicos (ácido glucurónico, metilglucurónico y galacturónico) y deoxihexosas (ramnosa y fucosa). El contenido de hemicelulosas, tanto por cantidad como por variedad, varía en función de especie de la planta en cuestión (Barba, 2002).

Cenizas

Son sustancias inorgánicas que se pueden determinar por incineración del material entre 575 y 850°C. Fundamentalmente son sales inorgánicas de calcio, potasio y magnesio. Forman carbonatos, fosfatos y oxalatos. (Fengel y Wegener, 1984; Anglés y col., 1997).

Usos de la celulosa y lignina en alimentos

La utilización de los materiales lignocelulósicos se asocia a gran escala a la producción de madera y de pasta para papel. Sin embargo, dada la diversidad de fracciones poliméricas que se pueden aislar a partir de distintos materiales lignocelulósicos, es importante mencionar otras aplicaciones de los materiales derivados (metilcelulosa, carboximetilcelulosa, etc), específicamente hablando, en el campo de los alimentos (Ruzene y col., 2007). La carboximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, metilcelulosa e hidroxipropilmetilcelulosa se emplean principalmente como aditivos alimentarios. Estos compuestos se obtienen químicamente por un proceso en dos etapas: en la primera, la celulosa obtenida de la madera o de restos de algodón se trata con sosa cáustica; en la segunda, esta celulosa alcalinizada se hace reaccionar con distintos compuestos orgánicos según el derivado que se quiera obtener. Las propiedades son muy variables de un derivado a otro y dependen, entre otras, del grado de sustitución (Casey, 1990). La carboximetilcelulosa (CMC) funciona como agente auxiliar en el batido de helados, cremas y natas; y para la formación de geles en gelatinas y pudines. Funciona como espesante en aderezos y rellenos (Bianchi y col., 1993; Ichikawa y col., 1994; Zorba y Ova 1999), como agente suspensor en jugos de frutas (Smith y col., 1996), como coloide protector en emulsiones y mayonesas (Torabizadeh y col., 1996), como agente protector cubriendo la superficie de frutas e inhibiendo la pérdida de agua (Banks, N., y col., 1997) y como estabilizador en productos listos para hornear (Kaur y Singh, 1999). La CMC tiene la propiedad de no causar sinéresis del agua a temperaturas de congelación es decir, no existe una separación espontánea del agua debido a la contracción del gel, por lo que se utiliza como estabilizador en alimentos congelados (mezclas de carnes, pescado y vegetales). Mientras el alimento es congelado, el éter de celulosa ayuda a mantener la humedad y evita que los vegetales o las frutas se quemem, además ayuda a estabilizar la solubilidad de jugos de fruta congelados

(Carrington y col., 1996). La habilidad que tiene la CMC para evitar la cristalización es utilizada en la fabricación de helados y productos derivados del azúcar como mieles. Los alimentos congelados fritos pueden contener hasta 1% de CMC; cuando la congelación se produce, la CMC que se congela en contacto con el aceite o grasa produce una barrera alrededor del alimento frito reduciendo en gran medida la absorción de grasa (Barbut y Mittal, 1997; Priya y col., 1996; Sharma y col., 1999). Debido a que la CMC no es metabolizada por el cuerpo humano ha sido aprobada su utilización en los alimentos bajos en calorías (Annapure y col., 1997). La celulosa microcristalina (CMC) es un polvo de origen natural con una amplia variedad de aplicaciones alimentarias. Puede utilizarse como agente integrador, emulsificador, estabilizador, anticoagulante o desaglutinante. La celulosa microcristalina se utiliza ampliamente en aderezos para ensalada, productos lácteos, alimentos congelados, batidos para postres y panadería (Barba, 2002). Las ligninas obtenidas a partir de los procesos de extracción organosolv son susceptibles de un mejor aprovechamiento por encontrarse menos degradadas que las obtenidas por procesos de extracción más agresivos como el Kraft, por ejemplo, en la elaboración de productos como la vainillina (Vázquez, et. al. 1997).

Aspectos generales del secado

La deshidratación de biomateriales es uno de los procesos más comunes que se utilizan para mejorar la estabilidad del producto, ya que el secado disminuye considerablemente la actividad de agua del material, reduciendo la actividad microbológica y minimizando los cambios físicos y químicos durante el almacenamiento (Mayor y Sereno, 2004; Yadollahinia y col., 2009).

Proceso de secado convectivo. Al secar un sólido húmedo mediante un gas con temperatura y humedad fijas, aparece siempre un patrón general de comportamiento (Figura 8). Inmediatamente después del contacto entre la muestra y el aire de secado, la temperatura del sólido se ajusta hasta que alcanza un estado estable. La temperatura del sólido y la proporción de secado pueden aumentar o disminuir hasta alcanzar la condición de estado estable. (Periodo de ajuste A-B). En el estado estable, una medida de la temperatura mostrará que la temperatura de la superficie húmeda del sólido es la temperatura de bulbo húmedo del aire de secado. Una vez que la temperatura superficial del sólido alcanza la temperatura de bulbo húmedo del aire, se encuentra que la proporción de secado permanece constante. Este es el llamado periodo de secado a velocidad constante (Periodo B-C) y los factores externos son los que controlan la evaporación de la humedad, sin que el sólido ejerza una influencia directa sobre la velocidad de secado (Foust, 1979; Geankoplis, 1999).

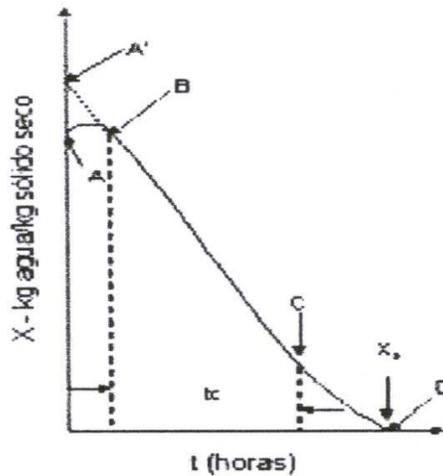


Figura 8. Curva típica de secado para un sólido húmedo en aire caliente a temperatura constante. La curva muestra la variación del contenido de humedad en función del tiempo (Tomada de Foust, et al. 1979).

El régimen de secado a velocidad constante, continúa con la masa que es transferida de la superficie al aire y que es continuamente reemplazada por el movimiento del líquido procedente del interior del sólido. El periodo termina cuando el sólido alcanza el contenido crítico de humedad (C), donde el contenido de humedad del sólido es apenas adecuado para suministrar la superficie completa.

Cabe resaltar que el mecanismo del movimiento del líquido y consecuentemente la velocidad del movimiento del líquido varía notablemente con la estructura del sólido. Los materiales de origen biológico exhiben periodos cortos de velocidad constante. (Foust, 1979).

Después de que el sólido alcanza el contenido crítico de humedad, la temperatura de la superficie del sólido aumenta y la velocidad de secado disminuye rápidamente. Este periodo de velocidad decreciente se divide en dos subperiodos, el de secado de superficie insaturada y el controlado por el movimiento interno de humedad. En el primer subperiodo, la superficie está cada vez más y más desprovista de líquido, en virtud de la proporción de movimiento del líquido hacia la superficie, el cual es más lento que la proporción de transferencia de masa desde la superficie hacia el aire, hacia el punto D, no hay un área en la superficie del sólido que esté húmeda, este periodo es llamado primer periodo de velocidad decreciente. Mas allá del punto D, la humedad a eliminar es la interna del sólido, el flujo de humedad dentro del sólido comienza a gobernar la velocidad de secado y se presenta el subperiodo de velocidad de secado

controlado por el movimiento interno de la humedad, hasta que la velocidad de secado se aproxima a cero, cuando la humedad del producto se aproxima a la humedad de equilibrio. El contenido de humedad en equilibrio se alcanza cuando la presión de vapor sobre el sólido iguala a la presión de vapor parcial del aire de secado. Este, es el llamado segundo periodo de velocidad decreciente (Foust, 1979; Geankoplis, 1999).

En sólidos orgánicos no porosos, la humedad se mueve probablemente hacia la superficie principalmente en función de la difusión molecular, en sólidos porosos, el flujo por capilaridad es el mecanismo de transferencia de masa que prevalece.

Para procesos de secado, en los cuales el periodo de velocidad decreciente ocupa el mayor tiempo y además son controlados por la transferencia de masa interna, el modelo matemático aplicado es el de la difusión Fickiana para las últimas etapas del secado. La velocidad del movimiento de la humedad se expresa mediante la ecuación de la segunda ley de Fick, la integración de esta ecuación da la ecuación para difusión unidireccional de agua en placas infinitas y con difusividad constante (Crank, 1975).

Esta ecuación expresa la relación de la fuerza impulsora a cualquier tiempo de secado con relación a la fuerza impulsora total, e involucra el contenido de humedad libre al tiempo inicial, el contenido de humedad libre a cualquier tiempo, el contenido de humedad libre de equilibrio y al espesor total de la placa cuando el secado solo se verifica desde la cara superior. Consecuentemente, la remoción de humedad, de acuerdo a la segunda Ley de Fick, es directamente proporcional al coeficiente de difusividad y al tiempo de secado e inversamente proporcional al cuadrado del espesor del material bajo estudio (Crank, 1975; Aguilera y Stanley, 1999).

Sin embargo, la ecuación de difusión unidireccional supone que el espesor de la placa y el coeficiente de difusión efectiva (D_{eff}) son constantes, pero no es así para materiales de origen biológico, ya que la D_{eff} varía con la temperatura y el contenido de humedad crítica; y el espesor de la placa varía por el encogimiento que sufre el material (Geankoplis, 1999). Por lo tanto, el mecanismo de difusión no es del todo adecuado para describir apropiadamente los fenómenos de transferencia de masa en sistemas no homogéneos y multifásicos como los tejidos vegetales. Otros factores que impiden el buen modelamiento del fenómeno de secado son los siguientes: la elevada complejidad estructural que presentan los tejidos vegetales y la falta de entendimiento del papel de la estructura en los mecanismos de transferencia de masa y calor. Por ello, se han

hecho algunas correcciones para compensar los efectos microestructurales y la complejidad de los fenómenos de transferencia de masa, en el modelamiento del secado (Mayor y Sereno, 2004). Por ejemplo, se han observado mejores resultados en las curvas de secado al utilizar coeficientes de difusión que varían con el contenido de humedad y encogimiento durante el proceso de secado; también se han utilizado modelos matemáticos de secado donde las características geométricas son relevantes durante el proceso (Sjöholm y Gekas, 1995; Aguilera y Stanley, 1999).

Influencia de la composición química y estructural de los vegetales en los procesos de transferencia de masa y calor durante el secado

Hasta hace poco tiempo, el estudio del secado de materiales biológicos sólo se había enfocado en la influencia de las condiciones de secado sobre la funcionalidad del material alimenticio (olor, color, sabor, textura, propiedades de rehidratación) (Lewicki y col., 1994; Karathanos y col., 1993; Waliszewski y col., 1999; Krokida y col., 2000; Boudhrioua y col., 2003; Lewicki y Pawlak, 2005; Vieira y col., 2007), en la actualidad, la deshidratación se ha empezado a abordar desde el punto de vista de la estructura del material y como podría influir ésta, en los fenómenos de transferencia de masa ocurridos durante el secado. Varios investigadores han comprobado que los cambios estructurales de los alimentos ocurridos durante su deshidratación convectiva, modifican las propiedades de transporte tanto de calor y masa, reduciendo la velocidad de secado (Wang y Brennan, 1995; Mayor y Sereno, 2004). Estudios recientes han encontrado que el encogimiento y colapso de vegetales están relacionados con el contenido de carbohidratos y en mayor medida con el papel de la pared celular y otras estructuras rígidas presentes (fibras) en el material (Prothon y col., 2003, Aguilera y Stanley, 1999). En un sentido práctico, la eficiencia de un proceso y las características finales de un producto guardan una fuerte dependencia de la composición y estructura del material antes de ser sometido a una modificación o proceso (Genskow, 1990; Aguilera, 2000; Prothon y col., 2003; Yan y col., 2007).

Prothon y col., 2003 simplificó y describió el tejido vegetal como un sistema de 4 fases: vacuola (solución acuosa en la cual se encuentran disueltas diferentes sustancias como

azúcares, proteínas, taninos, cristales, sales, venenos, pigmentos), citoplasma (fluido viscoso complejo constituido por organelos, y materiales de reserva como almidón y proteínas), pared celular (estructura rígida compuesta de celulosa, hemicelulosas, proteínas, y sustancias aromáticas como lignina) y espacios intercelulares (compuestos por aire). Las vacuolas ejercen una presión de turgencia dentro de la célula que ayudan a mantener a la membrana celular en tensión (lo cual ayuda a la conservación de su estructura) y la pared celular proporciona rigidez y forma a la célula (Campos, 2006; Prothon et. al. 2003). Los diferentes tipos de tejidos presentes en los vegetales (de reserva, de protección, de conducción) poseen estructuras y porosidades variadas, dada su función y su arreglo en el organismo (Fahn, 1982; Iker y Szczesniak, 1990; Fito y Chiralt, 2003b). Por lo tanto, la proporción de cada una de las sustancias y el tipo de tejido presentes en el vegetal influirán en los procesos de transferencia de masa y calor y en los cambios estructurales del material durante su procesamiento (Aguilera y Stanley, 1999). Kerdpiboon y col., 2007, encontraron que el tejido de zanahoria presentó un mayor encogimiento y deformación que el tejido de papa, este resultado fue atribuido a las diferencias en composición en los tejidos. Campos y col., 2007 estudió el encogimiento y deformación en cortes transversales de manzana y zanahoria durante su secado y encontró que la zanahoria presentó un mayor encogimiento y deformación que la manzana, este comportamiento fue explicado a partir del tipo de estructuras presentes en los vegetales y a las diferencias en porosidad y composición química. Han surgido diferentes teorías que explican la influencia de la microestructura en los cambios microestructurales (encogimiento y deformación). La teoría de la succión capilar, explica el colapso de poros (encogimiento irreversible) en términos de la succión capilar, debida a la formación del menisco del líquido, ya que este menisco es afectado por la tensión superficial del fluido. Conforme aumenta la presión de succión, el poro o capilar se contrae y puede colapsarse, por otro lado, la teoría de la viscosidad amorfa considera el encogimiento o colapso de una solución acuosa amorfa concentrada. La combinación de ambas teorías y su aplicación en el modelamiento del secado, puede dar una explicación más adecuada del proceso de secado de vegetales. (Prothon y col., 2003).

Encogimiento

Dada la importancia que tiene el encogimiento en los fenómenos de transferencia de masa y calor, ocurridos durante el secado de materiales biológicos, cabe mencionar su significado formal, y sus implicaciones en el proceso de secado de materiales vegetales.

Definición de encogimiento. El encogimiento de materiales vegetales, es el resultado de la pérdida de agua de las células (plasmólisis), y de la contracción de paredes celulares y poros, estos fenómenos pueden dar lugar a un colapsamiento celular y estructural, provocando la deformación del material (Figura 9). El colapso de células, poros y tejidos, es un fenómeno irreversible, porque la turgencia una vez perdida, no puede ser restaurada (Gekas, 1992, Prothon et. al., 2003, Mayor y Sereno, 2004).

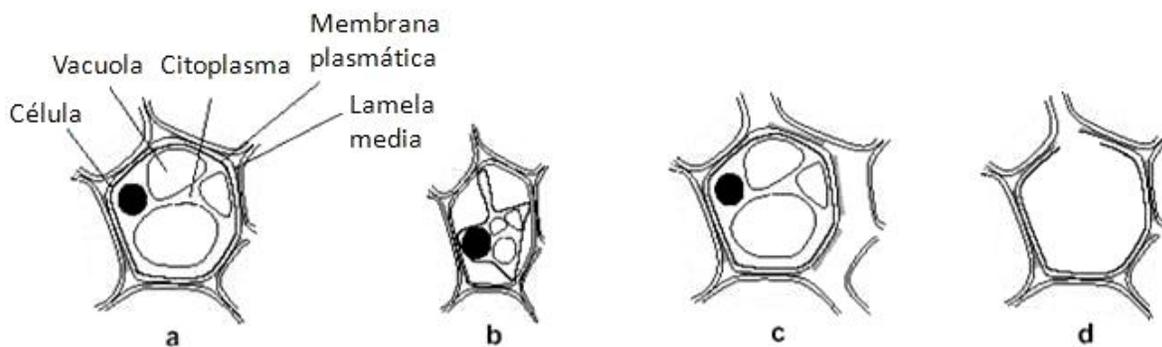


Figura 9. Cambios ocurridos a nivel celular durante el proceso de deshidratación. (a) Célula vegetal fresca, (b) Plasmólisis y encogimiento, (c) Separación célula-célula, (d) Ruptura y colapso celular

Los vegetales son materiales altamente heterogéneos que pueden ser considerados como una red sólida tridimensional o una matriz conteniendo grandes cantidades de una fase líquida, en la mayoría de los casos una solución acuosa. Los biopolímeros son los elementos estructurales más comunes de la matriz sólida. La estructura particular del biomaterial y las características mecánicas de sus elementos en equilibrio, definen el volumen de la muestra y determinan su tamaño y forma (Prothon et. al., 2003; Mayor y Sereno, 2004).

Proceso de encogimiento durante la deshidratación. De acuerdo a diferentes investigadores (Aguilera y Stanley 1999; Prothon y col., 2003), el encogimiento del biomaterial ocurre primero en la zona expuesta al aire de secado, de tal manera que la humedad del material es mayor en las zonas más alejadas. El gradiente de humedad en

el material genera esfuerzos y tensiones internas, generando procesos de contracción que conducen al encogimiento, deformación y colapso del material (Mayor y Sereno, 2004).

Factores que afectan la magnitud del encogimiento

Velocidad y temperatura del aire de secado. Algunos autores han estudiado la influencia de las condiciones de secado en el cambio de volumen de los biomateriales. En materiales como papa, manzana, zanahoria, ginseng, uva se han realizados trabajos para estudiar el efecto de las condiciones de secado sobre el encogimiento (Ratti, 1994; Kerdpiboon y col., 2007; Martynenko, 2003; Campos, 2006). En algunas investigaciones se ha demostrado que el encogimiento es menor cuando se trabaja a altas temperaturas y velocidades de secado (Khraisheh, 1997; Del Valle y col., 1998, Wang y Brennan, 1995, McMinn y Magee, 1997), sin embargo en otros casos, la influencia de estas variables no esta claramente definida (Ratti, 1994; Dissa y col., 2008). Otros investigaciones han demostrado que el grado y tipo de encogimiento de los biomateriales se debe a un efecto combinado de las condiciones de operación con la composición química y estructural de la muestra (Mayor y Sereno, 2004). Por ejemplo se ha encontrado que a bajas velocidades de secado el encogimiento es uniforme, debido a menores tensiones internas, y a la poca o nula formación de costra en la superficie del material, en cambio, a altas velocidades, el encogimiento es mayor en la superficie que en el interior, generando tensiones fuertes dentro del material y produciendo fracturas en el mismo (Aguilera y Stanley 1999; Prothon y col., 2003; Ramos, 2003). En materiales como papa, plátano, piña, mango y manzana se ha observado que a altas velocidades y temperaturas del aire de secado se forma una costra que impide el progreso del encogimiento del material, generando por lo tanto un material menos encogido (McMinn y Magee, 1997; Yan y col., 2007; Vázquez-Santacruz y col, 2008).

Volumen de agua removida. El encogimiento de los biomateriales se incrementa con el volumen de agua removida, ya que los vegetales están constituidos principalmente de agua (mayor al 80%), mientras mas agua sea removida de su estructura, mayores estreses y contracciones se originarán en el material. En algunos casos el equilibrio

mecánico es alcanzado cuando el encogimiento del material es igual al volumen de agua removida. En materiales como zanahoria se ha encontrado que este comportamiento permanece durante todo el proceso de secado (Lozano y col., 1983; Krokida y Maroulis, 1997) y en otros casos, como, en secado de papa (Wang y Brennan, 1995) y manzana (Lozano y col. 1980; Moreira y col., 2000) se encontró que el volumen de agua removida durante las etapas finales de secado fue mayor que la reducción del volumen. Este comportamiento ha sido explicado a través de la disminución de la movilidad de la matriz sólida del material a bajos contenidos de humedad. Se ha demostrado que a altos contenidos de humedad, cuando el material se encuentra en estado gomoso, el volumen del material decrece linealmente con el contenido de humedad; en cambio, a bajos contenidos de humedad, cuando el material se encuentra en estado vítreo, la velocidad y extensión del encogimiento decrecen significativamente (Mayor y Sereno, 2004).

Tipos de encogimiento

Materiales biológicos como una solución de glucosa, presentan un encogimiento en dirección de la difusión, la espuma de leche presenta un encogimiento homogéneo o isotrópico durante el secado, otros materiales como la papa y manzana presentan un encogimiento arbitrario (Gekas, 1992, Prothon y col., 2003; Campos, 2006). Tales comportamientos en los alimentos, han llevado a clasificar al fenómeno de encogimiento en tres tipos diferentes: Encogimiento unidimensional (en la dirección de la difusión), encogimiento isotrópico o tridimensional y encogimiento anisotrópico o arbitrario. Los vegetales se caracterizan por presentar el encogimiento anisotrópico y en menor medida el isotrópico (Gekas, 1992, Prothon y col., 2003; Campos, 2006).

Medición del encogimiento

El encogimiento puede ser calculado en términos del cambio de volumen, área, espesor o densidad del material. Estos cambios en las dimensiones del material pueden ser medidos por métodos físicos o a través del análisis de imágenes (Gekas y Lamberg, 1991; Sjöholm y Gekas, 1995; Zogzas y col., 1994; Hatamipour y Mowla, 2003; Karathanos y col., 1996; Marousis y Saravacos, 1990; Yan y col, 2007; Prothon, 2003;

Mayor y col., 2005; Campos, 2006; Kerdpiboom y col, 2007, Martynenko, 2006). El Cuadro 1, muestra las diferentes formas matemáticas para medir el encogimiento.

Cuadro 1. Ecuaciones matemáticas para medir el encogimiento

Dimensión reducida	Material	Geometría	Ecuación	Referencia
Volumen	Papa	Rodajas	$s_\lambda = \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)$	Gekas & Lamberg.(1991)
Espesor	Manzana	Rodajas	$s_v = \left(\frac{V}{V_0} \right) = f \left[\frac{X}{X_0} \right]$	Sjöholm & Gekas,(1995)
Volumen	Zanahoria	Cubos	$\%s = \left(\frac{V_0 - V_t}{V_0} \right) \times 100$	Kerdpiboom et. al. (2006)
Espesor	Manzana	Rodajas	$\frac{A_t}{A_0} = a + m \frac{X_t}{X_0}$	Mayor, et. al. (2005)
Área	Ginseng		$\varepsilon_t = \left(\frac{A_t - A_e}{A_0 - A_e} \right)$	Martynenko. (2006)
Volumen	Plátano, piña y mango	Rodajas	$V = V_f - \frac{M_{t+s} - M_f - M}{\rho_s}$	Yan y col. (2008)

S_λ : encogimiento en función del espesor, λ : espesor, λ_0 : espesor inicial, S_v : encogimiento en función del volumen, V = volumen, V_0 = volumen inicial, V_t : volumen al tiempo t de secado, X : humedad, $\%S$: porcentaje de encogimiento, A_t : área al tiempo t de secado, A_0 : área inicial, X_t : humedad al tiempo t de secado, X_0 : humedad inicial, ε_t : encogimiento al tiempo t, A_e : área de la muestra en el equilibrio, V_f : volumen del matraz, M_{t+s} : peso del matraz mas la muestra y el disolvente, M_s : es el peso del matraz, ρ_s : densidad de tolueno/n-heptano.

Modelando el encogimiento durante el secado convectivo

El secado de vegetales es un proceso complejo porque involucra procesos simultáneos de transferencia de masa y energía en un sistema que sufre diferentes cambios en su composición física, química y estructural (Mayor y Sereno, 2004). En algunas ocasiones con el objetivo de facilitar los modelos del secado, el encogimiento es considerado insignificante, sin embargo, para poder describir adecuadamente el secado de vegetales, es necesario tomar en cuenta el encogimiento en el momento que se está modelando el proceso de deshidratación, ya que, el encogimiento que sufren los

vegetales es raramente insignificante (Aguilera y Stanley, 1999; Mayor y Sereno, 2004). Se han obtenido valores de difusividad efectiva (D_{eff}) a partir de modelos Fickianos incluyendo y excluyendo el encogimiento, y se han generado curvas de secado más precisas cuando el encogimiento del material es considerado (Simal y col., 1998; Park, 1998).

Una forma de corregir el problema del encogimiento, es incorporándolo dentro del coeficiente de difusión, en términos del cambio de volumen (Ecuación 1). La relación entre el volumen inicial o de referencia y el volumen al tiempo t de secado, es elevada a una potencia, lo cual, indica como está cambiando el volumen. En el caso de soluciones de glucosa, en los cuales el cambio de volumen es en la misma dirección que la difusión (unidimensional), el exponente d es igual a 2, pero si el encogimiento ocurre en las tres dimensiones, aunque la difusión sea unidimensional, el exponente d es igual a $2/3$. Sin embargo, se ha visto que durante el secado de papa, el encogimiento no es tridimensional ni mucho menos unidimensional. Tales resultados sugieren que la ecuación para corregir el coeficiente de difusión puede tener un exponente fraccionario, donde d varía entre 1 y 3 (Sjöholm y Gekas, 1995).

$$\frac{D_{eff}}{D_{eff,ref}} = \left(\frac{V}{V_{ref}} \right)^{2/d} \dots\dots\dots(1)$$

A partir de datos experimentales el cambio del volumen se correlaciona con el contenido de agua (X) a través de una ecuación obtenida experimentalmente (Ecuación 2).

$$s_v = \left(\frac{V}{V_{ref}} \right) = f \left[\frac{X}{X_{ref}} \right] = a + mX \dots\dots\dots(2)$$

El valor de d es estimado a partir de la relación entre el coeficiente de reducción de volumen S_v y el coeficiente de reducción de espesor S_λ (Ecuación 3):

$$s_v = s_\lambda^d \dots\dots\dots(3)$$

$$D_{eff} = D_{ref} (a + mX)^{2/d} \dots(4)$$

Si se combinan la ecuación 1 y 2 y se obtiene el valor de d , se puede resolver la segunda Ley de Fick, proporcionando D_{eff} de referencia, la cual, puede ser medida experimentalmente u obtenida de la literatura. De esta manera se ha podido medir el encogimiento de diferentes vegetales y corregir la segunda ley de Fick, para una mejor descripción del secado (Ecuación 4).

El valor de d , nos da información acerca del tipo de encogimiento del material. A partir de estas deducciones, se ha probado que pocos alimentos presentan un encogimiento unidimensional como las soluciones de glucosa (Sjöholm y Gekas, 1995). Por otro lado, se ha demostrado que los hidrogeles presentan un encogimiento tridimensional (Pakowski y col., 2006). Pero en el caso de vegetales el encogimiento no es en una dirección específica, ni su disminución es proporcional al agua removida, como en el caso, de papa y manzana (Sjöholm y Gekas, 1995; Mayor y col., 2004).

Análisis de imágenes

Importancia del análisis de imágenes en el estudio de la estructura de los alimentos

Los consumidores seleccionan sus alimentos en función de su percepción visual y frecuentemente esta observación es la única información directa proveniente del producto a adquirir (Fernández y col., 2005). La sensación visual es una mezcla de color, forma y tamaño de un objeto, esta sensación proporciona al consumidor información acerca de la calidad de un alimento, generando una respuesta de aceptación o rechazo.

Recientemente, se ha puesto mucha atención a la calidad de los productos deshidratados, lo cual, ha conducido al estudio de la estructura, por considerarse un factor influyente en las propiedades físicas y texturales del material (Aguilera, 2003, McMinn y Magee, 1997). La estructura del biomaterial juega un papel muy importante durante el procesamiento, este hecho ha tomado importancia en los últimos años,

debido al uso de técnicas de alta resolución (MEN, RMN, MET, etc) y a la aplicación de herramientas novedosas como el Análisis de Imágenes (AI) que han permitido reconocer la importancia de la estructura del material en los sistemas alimentarios a través de la relación estructura-proceso-funcionalidad; contribuyendo a entender el papel de la misma en los fenómenos de transporte y en las propiedades físicas y sensoriales de los alimentos (Bolin y Huxsoll, 1987; Barletta, 1993; Ramos y col., 2003, Ferrando y Spiess, 2001; Fito y Chiralt, 2003a Aguilera, 2003 y 2005).). A partir del AI se han obtenido diversos parámetros morfométricos (área proyectada, diámetro de feret, mayor longitud, factor de forma, compactación, dimensión fractal de contorno y dimensión fractal de textura) que han ayudado a describir de manera más satisfactoria los cambios estructurales que sufren los alimentos durante su procesamiento tales como encogimiento, deformación, rugosidad, porosidad, etc (Mulet y col., 2000; Ramos y col., 2003; Fernández, 2005; Martynenko, 2006; Kerdpiboo y col., 2007; Campos, 2006, Quevedo y col., 2007; Yan y col. 2007; Yadollahinia y Jahangiri, 2009).

Fundamentos del análisis de imágenes

La fotografía de película y la fotografía digital. Hasta antes de los noventa, la fotografía de película era la forma más común de captar una imagen, posteriormente el uso de la fotografía digital se generalizó. El proceso de captura de imágenes de película es similar al de imágenes digitales. Los principales elementos que intervienen en ambos procesos son un visor, un conjunto de lentes, un sistema de enfoque, un obturador, un flash y un disparador. En el caso de la fotografía de película, la imagen se imprime en el negativo (material que contiene una sustancia sensible a la luz como nitrato de plata) y a partir de él se obtiene la fotografía. La cámara digital en lugar de trabajar con película utiliza un conjunto de fotosensores (CCD) que captan el reflejo del objeto, después la imagen es procesada y almacenada en formato binario en una tarjeta de memoria, ya que la computadora sólo reconoce este lenguaje (La información procedente de cada fotosensor se traduce en un píxel, que a su vez está representado en formato binario) (Coviella, 2006).

El detalle de una fotografía de película depende del tamaño de los granos de plata fotosensibles, de modo que cuando el tamaño del grano es grande, mayor es el área

que ocupa cada partícula y menor la cantidad de fotones incidentes sobre la película, obteniéndose un menor detalle de la foto. Algo similar sucede con una imagen digital, la resolución o detalle depende del número de fotosensores del CCD (Charge Coupled Device), por lo tanto, a mayor número de fotosensores mayor resolución tendrá la imagen. Una cámara digital trabaja con millones de fotosensores alineados en columnas y filas, cada uno de los cuales se puede almacenar como un valor entre 0 y 255, representando así uno de los 256 tonos de gris diferentes.

Como se mencionó anteriormente, una imagen digital está formada por píxeles, los cuales almacenan la información de su tono o luminosidad en dígitos binarios (ceros y unos) o bits. Es decir, un píxel se representa en forma de bits. Un número binario es una cadena de dígitos binarios o bits, donde el valor de cada bit dependerá de su posición en la cadena. A un conjunto de 8 bits se le llama byte, los bytes son las unidades básicas de información en los dispositivos de almacenamiento en una cámara digital y en una computadora. El número más bajo que puede contener un Byte es 0 (00000000) que se traduce como negro y el mayor es 255 (11111111) que se traduce como blanco (Coviella, 2006).

Una imagen digital en blanco y negro es una matriz de $M \times N$ elementos numéricos (columnas y filas) cuyos valores posibles son dos tonos: el blanco y el negro (1 bit por píxel), una imagen a escala de grises es una matriz de $M \times N$ elementos cuyos valores posibles son 256 tonos de grises, es decir, de 8 bits por píxel y una imagen digital a colores esta formada por 3 matrices de $M \times N$ elementos cuyos valores posibles son $256 \times 256 \times 256$ (24 bits por píxel), donde cada octeto produce 256 tonos de grises que se dedican a representar la intensidad luminosa en cada uno de los tres tonos primarios del rojo, verde y azul, de cada píxel. Es decir cada píxel pueda tomar uno de los $256 \times 256 \times 256 = 16,777,216$ de colores distintos que pueden formarse, a diferencia de las imágenes en escala de grises, las imágenes a color requieren de la combinación de las 3 bandas de color, para representar el color de un píxel, a este tipo de imagen se le denomina RGB de 24 bits (Figura 10).



Figura 10. Imagen a tres profundidades de color. a) Imagen en blanco y negro o de 1 bit, b) Imagen en escala de grises o de 8 bits, c) Imagen a colores o de 24 bits

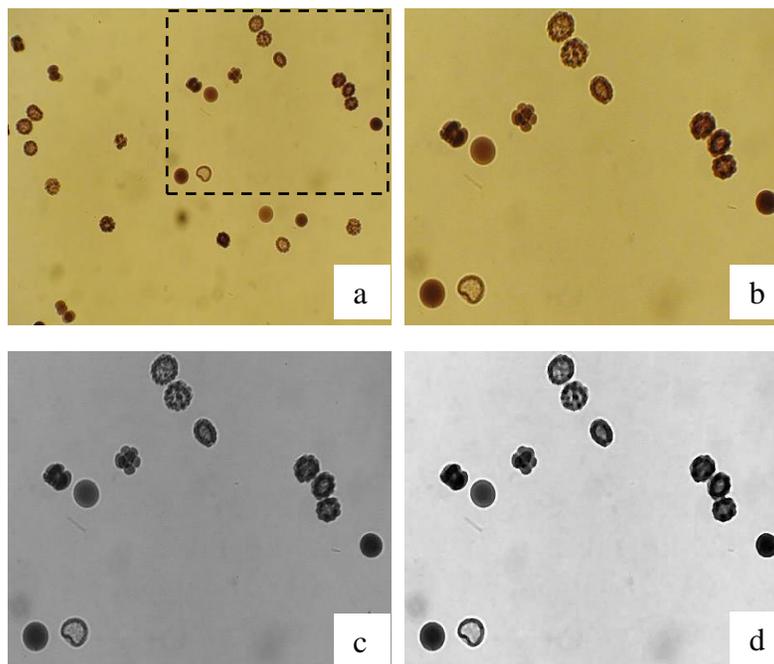
El análisis de imágenes engloba una serie de técnicas que comprenden una secuencia de operaciones cuyo origen es una imagen y cuyo resultado final es otra imagen modificada. El objetivo de estas técnicas es procesar una imagen de tal modo que la resultante sea más adecuada que la imagen original para una aplicación específica.

Análisis de imágenes

Generalmente los métodos de análisis de imágenes involucran cuatro pasos esenciales (Castleman, 1996; Lira, 1997; Fernández y col., 2005):

1. *Adquisición de imágenes.* Este paso consiste en obtener una imagen digital del objeto o la zona a estudiar, esto puede realizarse a través de una cámara digital directamente o a través de un sistema de captura acoplado a un microscopio o estereoscopio e incluso dentro de un equipo de procesamiento o a la salida del mismo para realizar mediciones en tiempo real o en intervalos. En este paso un aspecto importante a considerar para la obtención de imágenes de manera adecuada es estandarizar las condiciones de iluminación, cuidando que la fuente de luz, la intensidad de iluminación y la orientación de la muestra sean constantes, evitando en cualquier momento el brillo u opacidad para obtener una imagen adecuadamente contrastada y así obtener resultados reproducibles y libres de interferencias (Figura 11a).
2. *Segmentación de imágenes.* A través de la segmentación el objeto de interés es separado del fondo y de otras entidades secundarias. Se puede recortar la imagen

para facilitar la extracción del objeto de interés (Figura 11b), después la conversión de la imagen de color a escala de grises se lleva a cabo (Figura 11c), en algunos casos la imagen se filtra para remover el ruido característico de la imagen digital y mejorar el contraste (Figura 11 d), después la aplicación de un threshold a niveles de gris de 50 y la sustracción del fondo para obtener una imagen binaria (Figura 11e), posteriormente se rellenan los huecos que se encuentran dentro de la imagen (Figura 11f). Generalmente las regiones que se pretenden estudiar, son los poros de los materiales adsorbentes, gotas de una emulsión o espuma, células de tejido animal o vegetal, poros de la miga de un pan, manchas de un fruto, entre otras zonas o estructuras de interés. El proceso de segmentación proporciona imágenes binarizadas constituidas solo de píxeles blancos y negros (Figura 11).



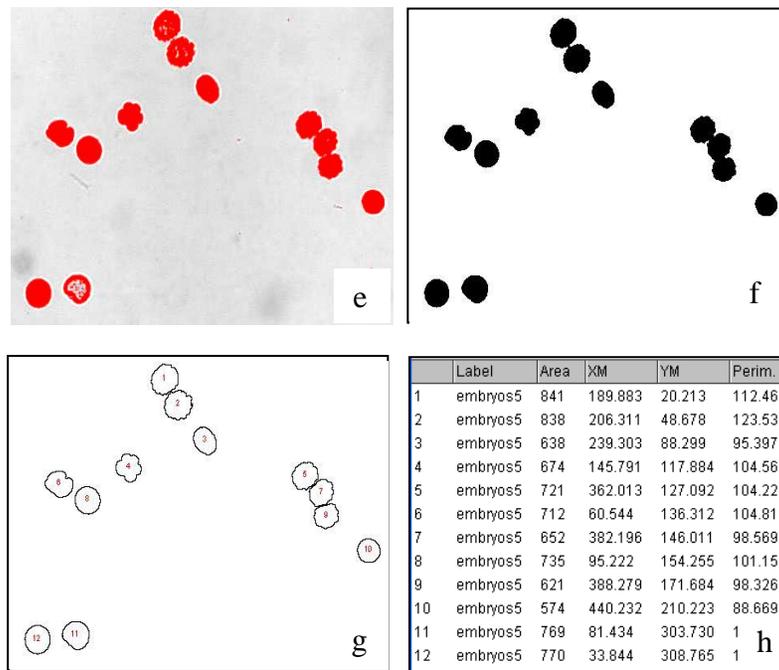


Figura 11. Procesamiento de una imagen de embriones: a) Foto original (RGB), b) Selección y extracción de la zona de interés, c) Conversión de la imagen a escala de grises (8 bits), d) Aplicación de dos filtros para mejorar el contraste, e) Segmentación de la imagen, f) Imagen binarizada (blanco y negro), g) Conteo y medición de partículas y h) Resultados de medición de áreas y perímetros de partículas. Nota: Las imágenes a partir de la b están aumentadas y no muestran su tamaño real con el fin de que la galería fuese simétrica. El tamaño real, es el del recorte de la primera imagen.

3. *Extracción de parámetros o rasgos de la imagen.* El proceso de extracción de parámetros se concentra en medir propiedades geométricas (área proyectada, perímetro, factor de forma, rugosidad, dimensión fractal, parámetros texturales de la imagen, tales como la homogeneidad, entropía, área, perímetro y textura fractal), entre otros muchos descriptores de forma, tamaño y estructura para proporcionar información para el análisis y evaluación cuantitativa de la macroestructura y microestructura de los materiales biológicos (Figuras 11g y 11h).

4. *Reconocimiento, clasificación e interpretación.* Los algoritmos de procesamiento de imágenes se usan para extraer un conjunto de características de la imagen. En base a un patrón, el objeto puede ser clasificado dentro de un grupo característico. El paso más importante en cualquier procedimiento de clasificación es seleccionar un conjunto apropiado de características para representar un objeto.

Parámetros métricos y morfológicos obtenidos a partir del análisis de imágenes

Los parámetros más comunes que suelen obtenerse de un objeto, son aquellos que describen su tamaño y forma (métricos y morfológicos). Dichos parámetros obtenidos a partir del análisis de imágenes, se utilizan para cuantificar los cambios estructurales que sufre un material durante su procesamiento tales como encogimiento y deformación (Fernández y col., 2005).

Parámetros métricos

- **Perímetro (P).** El perímetro es definido como el número de píxeles pertenecientes al contorno de un objeto.
- **Área proyectada (AP).** El área es definida como el plano bidimensional con contornos definidos. Es la suma de los píxeles de una región definida. Este parámetro puede utilizarse para describir el encogimiento global de un objeto.
- **Mayor longitud (ML).** Este parámetro mide la longitud de una línea conectada entre los dos puntos más lejanos de un objeto. Este parámetro puede utilizarse para describir el encogimiento longitudinal de un objeto.

Parámetros morfológicos

- **Diámetro Feret (DF).** Este parámetro describe la forma de un objeto. Es el diámetro de un objeto circular ficticio que tiene la misma área que el objeto de medición. Este parámetro puede utilizarse para describir el encogimiento global de un objeto.
- **Compactación (Compact).** Compactación es una medida de la forma de un objeto. Es definida como el perímetro al cuadrado dividido entre el área (Ecuación 4).

$$C = P^2/A \dots\dots\dots(4)$$

- *Factor de forma (FF)*. Es una medida de la circularidad de un objeto y es definido como 4π multiplicado por el área y dividido entre el perímetro al cuadrado (ver Ecuación 5). Un círculo perfecto tiene un valor de factor de forma de uno y una línea tiene un valor de cero.

$$SF = 4 \pi A / P^2 \dots\dots\dots (5)$$

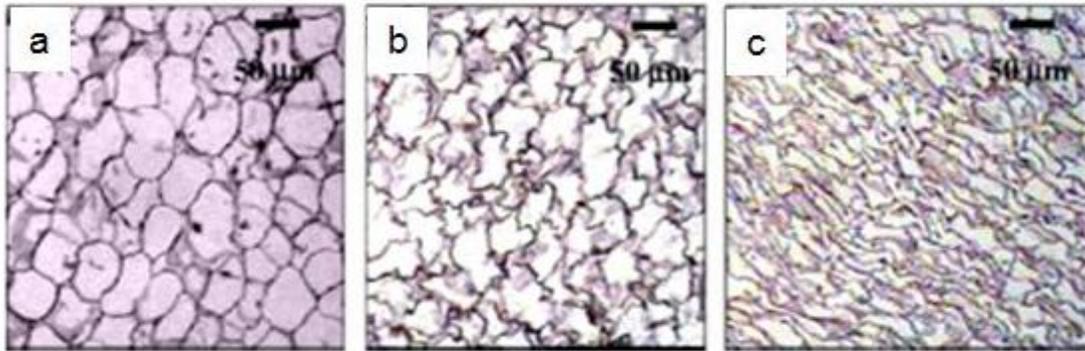
La compactación mínima de un círculo perfectamente medido es 4π . Cuando un objeto tiende a una línea la compactación tiende al infinito. Cabe señalar que la compactación y el factor de forma son inversos entre si.

Análisis fractal

Aplicaciones del análisis fractal en el campo de las ciencias de los alimentos

El análisis fractal (AF) ha sido aplicado satisfactoriamente para cuantificar la irregularidad de una gran diversidad de sistemas biológicos (Mandelbrot, 1977). En el campo de las ciencias de los alimentos, el análisis fractal se ha aplicado para estudiar la superficie y morfología de los biomateriales antes, durante y después de su procesamiento. A partir del AF se han caracterizado exitosamente las superficies y formas de productos como chocolate, pan, papa, polvos de café, leche, maltodextrina, entre otros alimentos (Pedreschi y Aguilera, 2000; Quevedo y col., 2002, Chanona y col., 2003) estudiaron los cambios morfológicos durante el secado convectivo de soluciones de glucosa y un agente gelificante, y encontraron una relación directa entre la heterogeneidad del alimento y su dimensión fractal. Kerdpiboon y col., 2007, cuantificó la rugosidad de las paredes celulares de tejido de zanahoria durante el secado, a través de la DF_C , demostrando que un aumento en la rugosidad del contorno celular se tradujo en el incremento de los valores de DF_C (Figura 12). Campos y col, 2007, cuantificó a través de DF_C la rugosidad del contorno de rodajas de papa durante

su deshidratación convectiva, ellos demostraron que la DF_C aumentó con el aumento en la irregularidad del contorno de las rodajas durante el proceso de secado.



$DF_C = 1.75$

$DF_C = 1.80$

$DF_C = 1.84$

Figura 12. Microestructura de cubos de zanahoria durante el secado convectivo a 60°C y 0.5 m/s. (a) 0 minutos, (b) 150 minutos y (c) 300 minutos

Fundamentos del análisis fractal

Geometría euclidiana y geometría fractal. La geometría euclidiana es la ciencia que se refiere específicamente a la medición de la Tierra y se conoce desde varios miles de años atrás. Euclides de Alejandría (365-300 A.C.) es considerado el padre de la geometría porque organizó y conjuntó todos los conocimientos relacionados con la medición de la Tierra en una obra constituida por 13 libros llamada “Los elementos”. Esta obra trata sobre las propiedades de los triángulos, líneas paralelas, paralelogramos y otras figuras relacionadas, también habla acerca del área, la circunferencia, polígonos irregulares, la raíz cuadrada, entre otros temas. Sin embargo, el concepto de dimensión, como lo concibe la geometría euclidiana, resulta poco preciso para describir a objetos que presentan formas complejas. La dimensión euclidiana está relacionada con aquellos objetos que llenan totalmente el espacio dimensional a una escala de observación. Por ejemplo, considera que un sólido, tiene únicamente tres magnitudes medibles: largo, ancho y alto, en lo que se refiere a un plano: largo y ancho, a una línea: su longitud y un punto carece de magnitud. Pero si se considera una hoja de papel, es posible que la primera percepción sea la de un plano,

sin embargo la hoja tiene un determinado grosor, muy pequeño pero no por ello despreciable, por lo tanto, nuestra percepción cambia y afirmamos que se trata de un objeto sólido, un examen más minucioso nos revela que la hoja es porosa y, por lo mismo, no se trata de un objeto realmente sólido, es decir, la dimensión de un objeto varía dependiendo de la escala de observación. Por lo tanto, la hoja de papel y la mayoría de los objetos presentes en la naturaleza poseen dimensiones no enteras, a pesar de que a simple vista aparenten una forma regular. También los fenómenos ocurridos en la naturaleza frecuentemente no siguen un comportamiento ideal y por lo tanto predecible, sino, desordenado y caótico, aparentemente aleatorio, estos procesos naturales son estudiados a partir de la Teoría del Caos (Monroy, 2002).

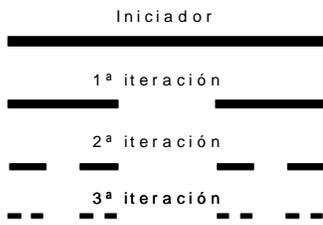
De la incapacidad de la geometría euclidiana para describir satisfactoriamente las formas irregulares, surgió una nueva generación de investigadores, ávidos de encontrar la manera de describir tales formas y comportamientos. Existieron varios matemáticos que estudiaron más profundamente los espacios dimensionales y sentaron las bases para la geometría fractal, sin embargo, Mandelbrot destaca entre todos, por haber sido el principal integrador y difundidor de la misma.

La geometría fractal permite el estudio y la descripción de morfologías irregulares, como son las formas adoptadas por los objetos creados por la naturaleza. La geometría euclidiana no describe satisfactoriamente la forma de una nube, un árbol o un copo de nieve (Mandelbrot, 1977). Esta geometría tradicional describe las formas mediante dimensiones enteras, en tanto que en la geometría fractal la dimensión de un objeto no se restringe a valores enteros (polvo de Cantor tiene una $DF = 0.6309$, la curva de Von Koch tiene una $DF = 1.2618$, la carpeta de Sierpinski posee una $DF = 1.8957$). En términos matemáticos, la geometría fractal se ocupa de describir y analizar subconjuntos de espacios métricos llamados fractales, que poseen cierto grado de autosimilitud y una dimensión generalmente fraccionaria (Hinojosa y col., 1998). Una dimensión es fractal cuando el objeto a que se refiere ocupa un espacio expresado mediante un número fraccionario y no entero, una dimensión euclidiana se refiere a la ocupación total de espacio por un objeto (Barnsley, 1988). Retomando el ejemplo de la hoja de papel, la geometría fractal, permite describir y clasificar adecuadamente dos objetos con las mismas medidas (una hoja de papel y una hoja de esponja), cuyas respectivas dimensiones se encuentran entre 2 y 3. La porosidad de los objetos haría

que, en este caso, el primero se encontrara más cerca de 3 que el segundo objeto, porque el primer objeto llena el espacio más compactamente que el segundo, aunque ambos ocupan el mismo largo, ancho y grueso. Aunque todo objeto puede ser descrito de manera muy compacta a través de puntos, líneas, planos y sólidos, en ocasiones se requiere calcular la dimensión fractal de un objeto para fines precisos (Monroy, 2002). Existen dos tipos de fractales los naturales y los matemáticos. Los fractales naturales son aquellos que podemos encontrar en la naturaleza como el brócoli, los árboles, las líneas costeras, etc (Figura 13), este tipo de fractales son autosimilares pero sólo a una escala de observación determinada. Los fractales matemáticos son generados por un proceso de iteración y poseen características como: autosimilitud, detalle a toda escala, longitud infinita, no son diferenciables y exhiben una dimensión fraccional (no entera) (Chanona y col., 2001; Téllez, 2007). Como ejemplos tenemos el polvo de Cantor y la curva de Von Koch (Figura 14), los cuales son producidos por procesos de iteración (Russ, 1994). Por ejemplo el polvo de cantor comienza con un segmento lineal conocido como el iniciador. El cual se divide en tres segmentos menores de la misma longitud y se elimina el segmento central. Ahora cada segmento nuevo es $1/3$ del original. Este proceso se repite indefinidamente, hasta que se produce el polvo de Cantor (Figura 5a). Si se observa cada segmento nuevo es idéntico al iniciador. Por lo tanto el conjunto de Cantor exhibe de forma evidente una de las propiedades más importantes de los fractales: la *autosimilitud* (Mandelbrot, 1977).



Figura 13. Fractales naturales: a) brócoli y b) línea costera



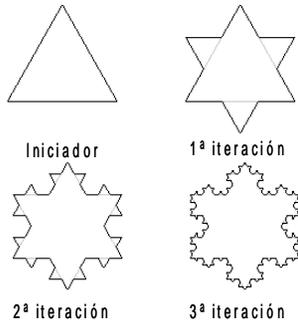
(a)

$$DF = \ln(N)/\ln(R) = \ln(2)/\ln(3) = 0.6309$$

Donde:

N = Número de líneas de long 1/R = 4

R = Factor de escalamiento = 3



(b)

$$DF = \ln(N)/\ln(R) = \ln(4)/\ln(3) = 1.2618$$

Donde:

N = Número de líneas de long 1/R = 4

R = Factor de escalamiento = 3

Figura 14. Fractales matemáticos con sus valores correspondientes de dimensión fractal: a) Polvo de cantor y b) Curva de Von Koch.

La curva de Von Koch se caracteriza por ser de longitud infinita y ninguno de sus puntos es diferenciable de los demás. El iniciador de la curva es un triángulo equilátero a la que se le aplica una función de transformación. Se toma cada lado del triángulo y se divide en tres segmentos; el segmento intermedio se reemplaza con los lados de un triángulo y se repite el mismo proceso tantas veces como se desee. Lo interesante de esta curva es que su longitud va aumentando con cada transformación (Mandelbrot, 1977; Monroy, 2002).

Métodos para la determinación de la dimensión fractal

Existen diferentes métodos para obtener la dimensión fractal de un objeto, la aplicación de cada uno, dependerá de lo que se desee medir. Es decir cada método mide una DF diferente (DF_C , DF_A , DF_T , etc) ya que se basa en propiedades diferentes del objeto. Por lo tanto, la aplicación e interpretación de cada método será diferente en cada caso.

Método de conteo de cajas para la determinación de la dimensión fractal de una curva.
 El método de conteo de cajas es uno de los métodos que se utilizan con mayor frecuencia para determinar la dimensión fractal de una curva, debido a la facilidad de los cálculos matemáticos y computacionales. Consiste básicamente en dibujar cajas sucesivamente más grandes sobre la imagen y contar el número de cajas (N) que tocan la imagen. La pendiente de la gráfica log-log del número de cajas y su respectivo tamaño (r) es la dimensión fractal de conteo de cajas (DF) (Figura 15) (Chanona, 2001; Karperien y Sturt 2004). Mediante una alternativa más práctica, a partir del análisis de imágenes, la dimensión fractal de contorno de un objeto se estima sobreponiendo una malla de píxeles de longitud r sobre el objeto y contando el número de píxeles (N) que ocupan el contorno. Este procedimiento se repite utilizando diferentes tamaños de malla (r) (Figura 16). La expresión que relaciona N y r se expresa mediante una Ley de potencia (Ecuación 6):

$$N = K r^{-DF} \dots\dots\dots(6)$$

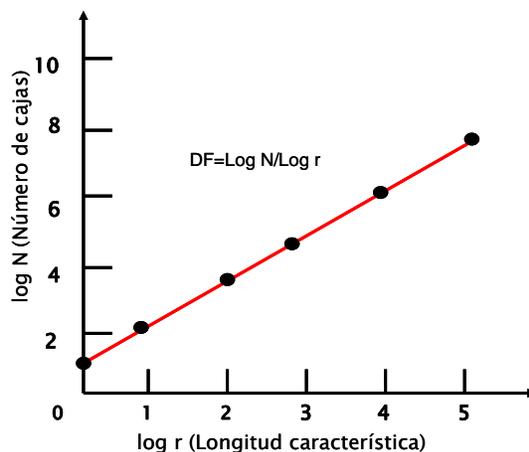
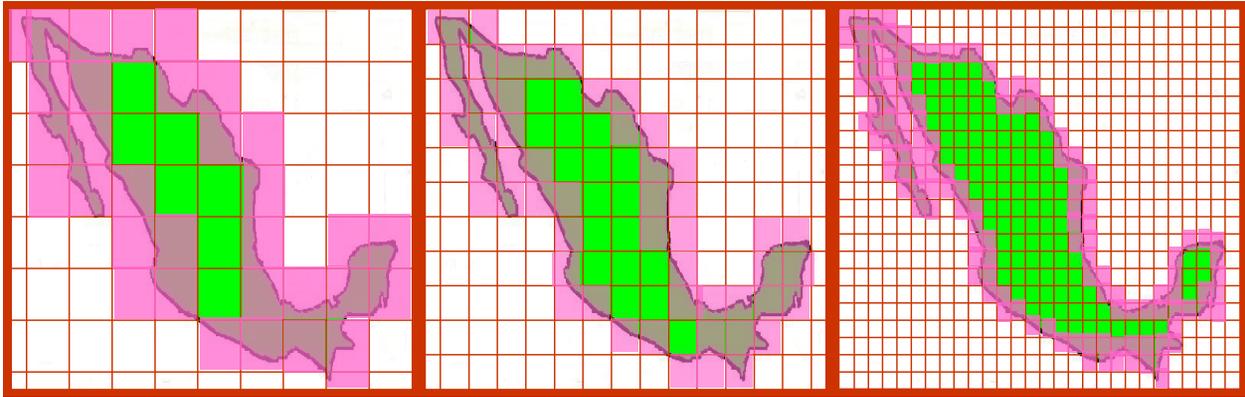


Figura 15. Gráfico log-log, donde la pendiente es DF



$r = l = 100 \text{ Km.}$
 $N = 38$

$r = l = 50 \text{ Km.}$
 $N = 85$

$r = l = 25 \text{ Km.}$
 $N = 177$

Figura 16. Método de conteo de cajas (escala arbitraria) (Adaptada de Monroy, 2002)

Dimensión fractal de perímetro o contorno (DF_P o DF_C)

El método de perímetro-área mide que tanto el perímetro de un objeto cubre el plano bidimensional (Karperien y Sturt, 2004) (Figura 17). La DF_P o DF_C para un conjunto de objetos, se determina a partir de la relación de la ley de potencia entre el perímetro y el área (Ecuación 7):

$$P = k A^{D/2} \dots \dots \dots (7)$$

Donde A es el número de píxeles que cubren el área de una imagen, el perímetro P es el número de píxeles que tocan el contorno de la imagen y k es una constante. La pendiente del gráfico log-log del área y su perímetro da la dimensión fractal de perímetro del objeto (Ecuación 8):

$$DF_P = 2 \log(P)/\log(A) \dots \dots \dots (8)$$



Figura 17. Dimensión fractal de perímetro para objetos cuyo contorno cubre en diferente proporción el plano

Cuando se desea medir la DF_P o DF_C de un objeto fractal de una imagen digital, se coloca una malla sobre la imagen para estimarla, para tomar en cuenta esta rectangularización, el perímetro P es expresado como $P/4$, donde 4 determina la constante de proporcionalidad para un sistema de píxeles. Por lo tanto, para estimar la DF_P de un objeto se debe utilizar la ecuación siguiente (Ecuación 9) (Olsen, 1993):

$$DF_P = 2 \log(P/4)/\log(A) \dots \dots \dots (9)$$

Este método mide el grado de irregularidad del contorno de un objeto. Un objeto con un contorno liso tendrá una $DF_P=1$, mientras que otro objeto con un contorno tortuoso tendrá una DF_P cercana a 2 (Figura 17).

Dimensión fractal de área (DF_A)

Este método mide la proporción del plano que es ocupado por la superficie de un objeto (Figura 18). La DF_A se basa en el método de conteo de cajas y consiste en dibujar cajas sucesivamente más grandes sobre la superficie del objeto y contar el número de cajas que tocan toda la superficie (Karperien y Sturt, 2004). La dimensión fractal de área (DF_A) se determina a partir de la relación de la ley de potencia entre el área y la máxima longitud (Ecuación 10):

$$A = L^D \dots \dots \dots (10)$$

La DF_A es la pendiente del gráfico log-log área y su máxima longitud (Ecuación 11):

$$DF_A = \log A / \log L \dots \dots \dots (11)$$

Si un objeto es un cuadrado perfecto llenará completamente el espacio bidimensional ($A=L^2$) y su DF_A será igual a 2 (Jiménez, 2005). Milne, (1991) propone otra alternativa para estimar la DF_A , mediante el método de área-perímetro (Ecuación 12).

$$DFA = \log A / \log (P/4) \dots \dots \dots (12)$$



Figura 18. Dimensión fractal de área para objetos cuya área cubre en diferente proporción el plano

DF_A al igual que la DF_P propuestas por Olsen y col., 1993 y Milne, 1991 también pueden ser utilizadas para obtener la dimensión fractal de un conjunto de objetos como se ejemplifica en la Figura 19.

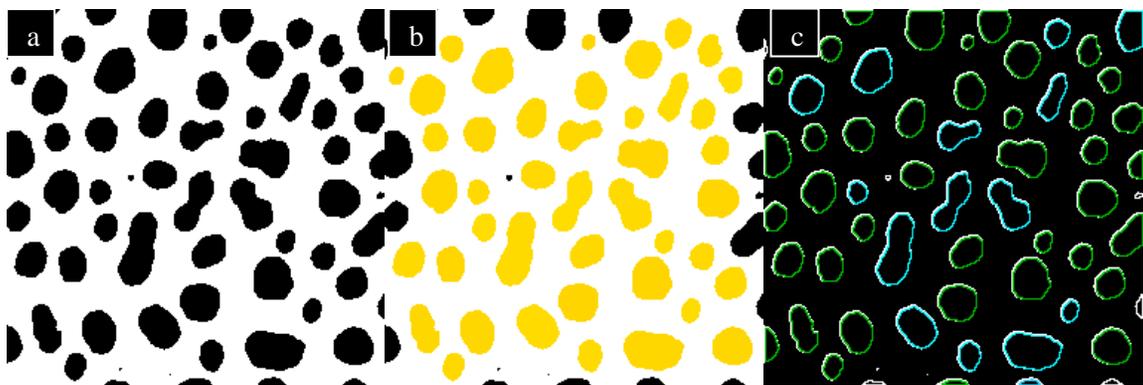


Figura 19. Imágenes de un conjunto de partículas a partir de las cuales se extrajeron la DF_A Y DF_P respectivamente: a) DF_A del conjunto = 1.7728 (Método área-máxima longitud), b) DF_A = 1.7906 (Milne), c) DF_P del conjunto = 1.0446 (Olsen)

La satisfactoria aplicación del análisis fractal para monitorear los cambios físicos de los alimentos durante su procesamiento ha resultado de interés en el área de tecnología de los alimentos (Kerdpi boon y col., 2007).

Procesos organosolv: una alternativa a los procesos convencionales

El uso de procesos organosolv para la obtención de celulosa a partir de materiales lignocelulósicos, ha sido motivo de investigación en los recientes años. Estos procesos son una mejor alternativa a los procesos convencionales de extracción de celulosa (Kraft y sulfito), ya que han sido desarrollados con el objetivo de hacer un uso más eficiente de la materia prima a través de la adecuada separación de sus fracciones (celulosa y lignina) y la posibilidad de utilización de los subproductos de reacción y la recuperación y reutilización de sus disolventes (Abad y col., 2001; Ligeró y col., 2004). Además otra ventaja que presentan frente a los métodos convencionales, es que los disolventes utilizados como agentes deslignificantes, son generalmente ácidos orgánicos (de ahí el nombre de organosolv), que pueden ser biodegradados o neutralizados, sin causar mayor daño al ambiente (Ligeró y col., 2004; Vila, 2002).

Proceso de extracción organosolv

Los procesos organosolv consisten en el ataque a los materiales lignocelulósicos con mezclas agua-disolvente orgánico. Puede existir además un ácido mineral, cuya función sea como catalizador de la reacción de deslignificación.

Entre la variedad de disolventes orgánicos propuestos en la literatura (Johansson y col.; 1987), el ácido acético ha recibido una particular atención dada su habilidad para lograr una extensiva y selectiva deslignificación, además es generado durante el pulpeo por hidrólisis de los grupos acetilo, por lo que no requiere de la adición de nuevo disolvente. La utilización de ácido acético durante el pulpeo, ha sido estudiada en medios catalizados por ácido clorhídrico (proceso acetosolv), por ácido fórmico (procesos formacel) y en medios no catalizados (procesos acetocel) (Vila y col., 2002; 1994; Abad y col., 2001; Vázquez y col., 1995, Saake y col., 1998; Gottlieb y col., 1992). Todas estas opciones, pueden ser consideradas tecnologías de alto rendimiento, debido a que la materia prima es fraccionada en celulosa y licores conteniendo lignina y productos de degradación de las hemicelulosas, los cuales pueden ser separados mediante precipitación de la fase fenólica. La lignina libre de sulfuros, los azúcares hemicelulósicos, el furfural (generado mediante la deshidratación de las pentosas) y el

ácido acético (producido por la hidrólisis del grupo acetilo) son subproductos de reacción de interés comercial, los cuales pueden contribuir a la economía global del proceso.

El proceso organosolv consta de las siguientes etapas (Vila y col., 2002) (Figura 20):

1) Molienda: Mediante un molino se reduce el tamaño de las astillas a un tamaño de partícula deseado. Después las astillas son tamizadas para obtener tamaños de partícula entre 1 y 2 mm.

2) Cocción: en el digestor se utiliza como reactivo solubilizante de la lignina al ácido acético y como catalizador al ácido clorhídrico. Estos reactivos promueven la degradación hidrolítica de la lignina y hemicelulosas. Además se obtienen subproductos como lignina libre de sulfuros, xilosa y furfural. La cocción dura 3 horas a 130°C.

3) Lavado: La suspensión resultante es enviada a la sección de separación y lavado, donde parte de los licores son separados por filtración y el resto de ellos es retenido en la pulpa. La pulpa es lavada con agua en una unidad de percolación, desplazando los licores restantes de la cocción.

4) Recuperación: los licores de cocción son enviados a la sección de recuperación de disolvente y catalizador junto con los licores que habían sido retenidos en las pulpas. La lignina obtenida de la separación de disolventes, es purificada para que pueda ser usada para posteriores aplicaciones.

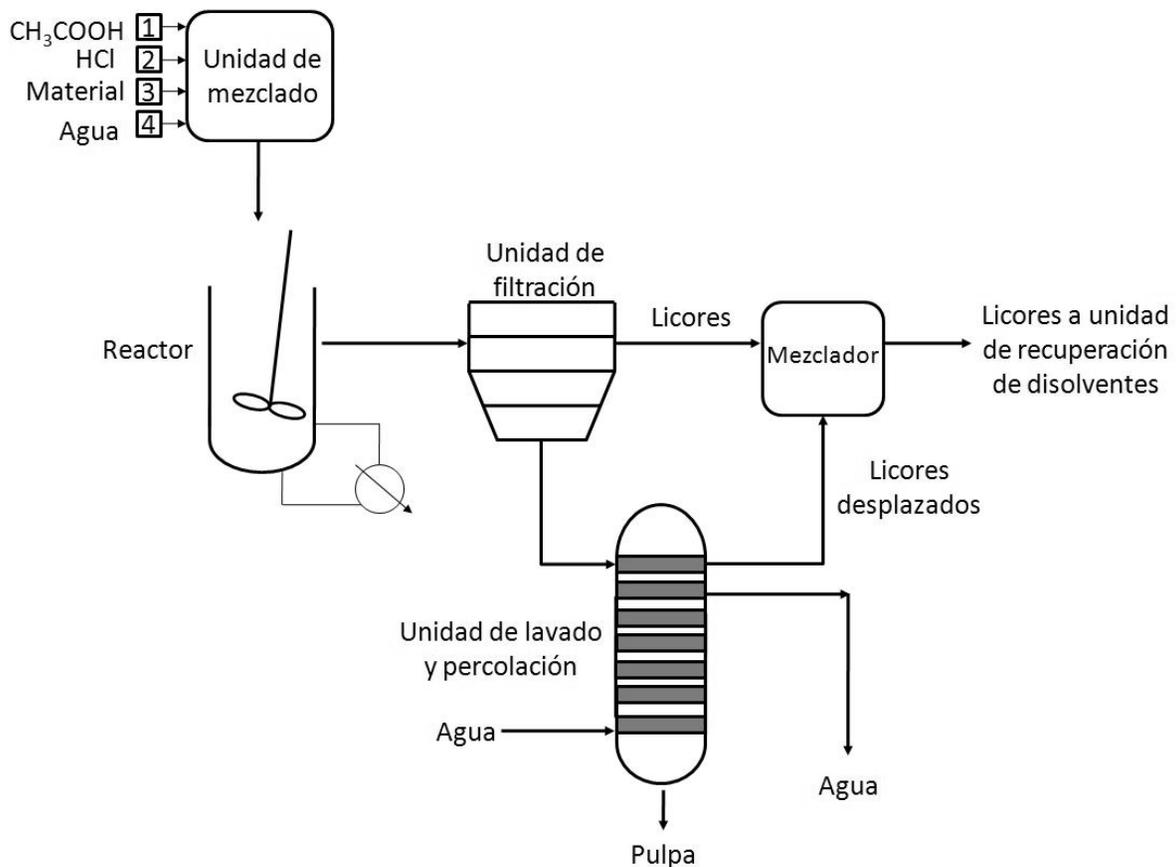


Figura 20. Diagrama de flujo del proceso organosolv (acetosolv)

Principales factores que influyen en el proceso de extracción acetosolv

Las variables que afectan el proceso acetosolv son el tipo de material (composición química y estructural), el tamaño de partícula y las condiciones de reacción (concentración de disolventes, tiempo y temperatura de cocción). Uno de los más importantes requerimientos en el proceso acetosolv, es asegurar que el licor de cocción se encuentre uniformemente distribuido a través de todo el material. Una inadecuada distribución de los licores de cocción en las partículas conduce a centros de partículas no cocidas y bajos rendimientos de pulpa. La impregnación de los licores de cocción en las partículas del material lignocelulósico, puede llevarse a cabo mediante dos procesos: (1) el flujo másico de líquido y soluto dentro de las partículas y (2) la difusión del soluto a través de las partículas saturadas de líquido. Estos dos tipos de movimiento actúan bajo diferentes fuerzas; el movimiento del líquido dentro de las partículas esta

governado por fuerzas capilares y presión aplicada, mientras que la difusión de los químicos dentro de las partículas saturadas de líquido es independiente del gradiente de concentración entre el líquido fuera y dentro de la partícula. El flujo del líquido a través de capilares depende principalmente del diámetro de cada capilar y de las características morfológicas del material. También el tamaño de partícula influye sustancialmente en la uniformidad de la impregnación de las partículas y en la calidad de la pulpa producida. La penetración y difusión se lleva a cabo a diferentes velocidades, en cada una de las direcciones de la estructura de material (longitudinal, radial y tangencial) (Libby, 1980). Este fenómeno ha sido estudiado en maderas y se ha encontrado que la penetración ocurre principalmente en la dirección de la fibra (longitudinal), mientras que la difusión se lleva a cabo en todas las direcciones. Por lo tanto, tanto el grosor, como la longitud de las fibras o partículas influirán en el proceso de extracción. En maderas, se ha demostrado que la velocidad de flujo másico es inversamente proporcional a la longitud de la partícula o fibra, siendo, por lo tanto, más rápida la penetración en fibras cortas. La velocidad de penetración del licor de cocción dentro del material, depende de las propiedades físicas del licor de cocción, del tipo de material en cuestión (estructura, composición química), de la presión diferencial, de la longitud del sendero de penetración, de la temperatura y de la dirección estructural en el material. El flujo másico del licor de cocción dentro de las partículas del material, puede ser acelerado mediante la aplicación de presión externa al sistema para aumentar las fuerzas capilares. La velocidad de penetración de los licores aumenta con el incremento en la temperatura, debido a la disminución en la viscosidad del licor (Casey, 1990; Sixta y col., 2004).

JUSTIFICACION

El *Agave atrovirens* Karw, es un material lignocelulósico con un amplio potencial para la obtención de celulosa y subproductos como lignina y hemicelulosas de alto valor agregado, que aún no ha sido aprovechado. Por lo tanto, resulta de interés científico y tecnológico estudiar el proceso de obtención de celulosa (secado y extracción), a través de la relación proceso-estructura-funcionalidad.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Estudiar la influencia del arreglo estructural del tejido de *Agave atrovirens* Karw en los fenómenos de transferencia de masa, encogimiento y deformación ocurridos durante el proceso de deshidratación convectiva así como evaluar la microestructura obtenida, en el proceso de extracción de celulosa.

OBJETIVOS PARTICULARES

Proceso de secado convectivo

- Estudiar la influencia de la velocidad y temperatura del aire durante el secado de las RACT y RACL y evaluar la influencia que tiene el tipo de corte sobre el coeficiente de difusividad efectiva (D_{eff}).
- Cuantificar los cambios estructurales sufridos en las RACT y RACL durante el secado a través de análisis de imágenes: área proyectada (AP), factor de forma (FF), mayor longitud (ML) y dimensión fractal de contorno (DF_C).
- Con el objetivo de realizar un estudio más profundo de la influencia del arreglo estructural en el proceso de secado y en los cambios estructurales de las muestras, se eligió la condición de secado de 60°C y 2 m/s (punto central del diseño experimental del proceso de secado) para la realización de los siguientes objetivos:

- Realizar medidas directas de volumen y espesor de las RACT y RACL durante el secado y compararlas con las obtenidas por medio de análisis de imágenes.
- Obtener el exponente fractal (d) a partir de las mediciones de volumen y espesor y estudiar de esta forma el tipo de encogimiento en las RACT y RACL.
- Obtener mediciones de la actividad de agua (aw), durante el proceso de secado de RACT y RACL y correlacionarlas con las cinéticas de secado.
- Cuantificar los cambios microestructurales sufridos en las RACL y RACT durante el secado, a través de análisis de imágenes, para después correlacionarlos con los cambios ocurridos a nivel macroscópico de las muestras.

Proceso de extracción de celulosa (acetosolv)

- Estudiar la influencia de la concentración de ácido acético y ácido clorhídrico sobre el proceso de extracción de celulosa a partir de Agave molido, mediante el Rendimiento en Pulpa (RP), Selectividad (SEL), Lignina de Klason (LK), Azúcares Reductores (AR) y Holocelulosa al clorito (HOLO).
- Evaluar la influencia que tiene el tamaño de partícula y tipo de corte (RACT y RACL) sobre el proceso de extracción de celulosa, mediante el rendimiento en pulpa (RP), selectividad (SEL), Lignina de Klason (LK), azúcares reductores (AR) y holocelulosa al clorito (HOLO).
- Estudiar la influencia de la concentración de ácido acético y ácido clorhídrico sobre el proceso de extracción de celulosa a partir de muestras molidas de RACT y RACT, mediante el Rendimiento en Pulpa (RP), Selectividad (SEL), Lignina de Klason (LK), Azúcares Reductores (AR) y Holocelulosa al clorito (HOLO).

- Realizar la caracterización espectroscópica (RMP y FTIR) de los licores obtenidos del proceso de extracción de celulosa a partir de *Agave atrovirens* Karw para identificar la presencia de lignina.

HIPÓTESIS

Es posible suponer que el arreglo estructural del tejido de *Agave atrovirens* Karw, tenga un papel importante en el desempeño de los procesos de secado y extracción de celulosa, debido a que los mecanismos de difusión durante el secado de RACT y RACL y los mecanismos de penetración durante el proceso de extracción en partículas de RACT y RACL, dependerán del tipo de estructura presente en cada tipo de corte empleado. Lo cual conduce a suponer que existe un arreglo estructural adecuado que conduzca a la obtención de mejores eficiencias de secado de *Agave* y extracción de celulosa a nivel laboratorio.

MATERIALES Y MÉTODOS

Obtención y conservación de la materia prima

Se emplearon pencas de *Agave atrovirens* Karw provenientes de la Ciudad de México. Las pencas fueron extraídas conforme fueron requeridas para la experimentación a partir de 4 agaves de edades similares (5-7 años). Para su conservación las pencas se mantuvieron en refrigeración a 4° C durante su utilización.

Caracterización química de la materia prima

Determinación de la humedad

10 g de muestra de las pencas peladas se colocaron en una charola de aluminio previamente puesta a peso constante y fueron deshidratadas en estufa entre 100-115°C por hasta peso constante. El cálculo de la humedad se obtuvo por diferencia de peso de la muestra fresca y seca (**7.003-AOAC**).

Determinación de cenizas

La determinación de la cantidad de cenizas de cada muestra se realizó para obtener el contenido de minerales totales. Se colocó 1g de muestra seca en un crisol previamente puesto a peso constante. La muestra se carbonizó con un mechero Fischer hasta finalizar el desprendimiento de humos, y el crisol se colocó en una mufla a 500°C para la calcinación total de la muestra (4 horas) (**31.013 AOAC**). Posteriormente el crisol se colocó en una estufa por 15 minutos y después se trasladó a un desecador por 10 minutos. El cálculo para la determinación de cenizas se obtuvo mediante la siguiente ecuación 13:

$$\%Cenizas = \frac{a - b}{m} \times 100 \dots\dots\dots(13)$$

donde:

a= peso del crisol con cenizas

b= peso del crisol vacío

m= peso de la muestra seca en gramos

Determinación de lignina insoluble en ácido sulfúrico por medio del método modificado de lignina de Klason

El método modificado de Lignina de Klason proviene del método estandarizado ASTM D-1106, el cual determina la cantidad de lignina insoluble en ácido mediante la hidrólisis y solubilización de los carbohidratos contenidos en la muestra en una solución de ácido sulfúrico al 72%.

A 1g de muestra seca se le adicionaron 10 ml de H₂SO₄ al 72 % y la mezcla se mantuvo en agitación a 45°C durante una hora. Una vez transcurrido este tiempo, la reacción se interrumpió con la adición de 50 ml de agua destilada y la mezcla se transfirió a un matraz Erlen Meyer de 500 ml y se diluyó hasta el 3% de H₂SO₄. Para completar la hidrólisis, el matraz se selló con papel aluminio y se colocó en autoclave a 120°C y 1.05 bar durante 1 hora. Una vez completada la hidrólisis, la muestra se extrajo del autoclave y se colocó en un baño de agua fría. Una vez fría, la mezcla se filtró en un embudo buchner utilizando un papel filtro para sólidos gelatinosos. El sólido colectado en el papel filtro se lavó con agua destilada y se secó en estufa a 105°C hasta peso constante. Posteriormente la muestra se transfirió a un desecador y se dejó enfriar por 10 minutos. Los filtrados o hidrolizados obtenidos fueron llevados a un pH de 6 para la determinación inmediata de azúcares reductores.

Para calcular el contenido de lignina en la muestra se utilizó la siguiente ecuación 14:

$$\%LK = \frac{A \times 100}{W} \dots\dots\dots(14)$$

donde:

A= es el peso de la lignina

W = es el peso de la muestra seca

Determinación de azúcares reductores

La concentración de azúcares reductores en los hidrolizados, fue determinada mediante el método del Ácido Dinitro Salicílico o DNS (Miller, 1959). Este método prueba la presencia de azúcares reductores, mediante la oxidación del grupo funcional aldehído de la glucosa y el grupo funcional cetona de la fructosa y la simultánea reducción del ácido 3, 5-dinitrosalicílico (DNS) bajo condiciones alcalinas.

En un tubo de ensaye, se colocaron 3 ml del hidrolizado y 3 ml de DNS y se taparon con parafilm para evitar la pérdida de líquido por evaporación durante su calentamiento. Después la muestra se calentó en baño maría a 90°C durante 5 - 15 minutos hasta que se observó el cambio de color de la muestra de rojo a café. Transcurrido este tiempo se adicionó 1 ml de solución de tartrato de sodio y potasio al 40% para estabilizar el color obtenido y la muestra se enfrió a temperatura ambiente.

Posteriormente la absorbencia de la muestra se determinó a una longitud de onda de 575 nm mediante un espectrofotómetro (marca).

Para la determinación de la concentración de las muestras, se construyó previamente una curva tipo de glucosa. Se prepararon soluciones de glucosa de concentración conocida (1000, 900, 800, 700, 600, 500, 400, 200, 100, 50 ug/ml) y un blanco de reactivos y se procedió por el método de DNS para la determinación de azúcares reductores.

Determinación de holocelulosa al clorito

Este método determina el contenido de holocelulosa en madera. La holocelulosa es el material fibroso libre de lignina y comprende toda la hemicelulosa y celulosa de la madera. Este procedimiento se basa en la deslignificación de la muestra al tratarla con NaClO_2 (Tappi Useful Method 249-75).

A 1 g de muestra seca se le agregaron 19.8 ml de hipoclorito de sodio al 5% y 0.2 ml de ácido acético glacial. La mezcla se tapó con papel aluminio y se agitó por 9 horas. Transcurrido este tiempo, la muestra se filtró y lavó con agua destilada en un embudo buchner, utilizando un papel filtro para sólidos gelatinosos. La pulpa obtenida se secó en una estufa a 60°C hasta peso constante. Posteriormente la muestra se transfirió a un desecador y se dejó enfriar por 10 minutos. El contenido de holocelulosa se calcula de la siguiente manera (ecuación 15):

$$\% \text{Holocelulosa} = \left(\frac{A - B}{C} \right) \times 100 \quad \dots\dots(15)$$

donde:

A es el peso seco de la holocelulosa en gramos

B es el peso de las cenizas de A en gramos

C es el peso seco de la muestra inicial en gramos

Experimentos de secado

Acondicionamiento de las muestras

Las pencas de Agave se lavaron con agua para eliminar la tierra y otros materiales ajenos a ellas, y se les retiraron la cutícula y epidermis. Las pencas peladas se cortaron en trozos con una sierra para facilitar su manejo y estos trozos fueron rebanados en el sentido transversal (CT) y longitudinal (CL) del eje principal de la hoja mediante una rebanadora eléctrica (Mavi, Rin-2508, México) para obtener rebanadas de un espesor de 3 mm, el cual fue medido con un micrómetro en 5 puntos diferentes de la muestra para reportar un valor promedio ((Mitutoyo, Kawasaki 39652-20, Japón). Posteriormente a partir de estas rebanadas se obtuvieron rodajas con un diámetro de 3.8 cm utilizando un sacabocados del diámetro referido. Las rodajas de agave cortadas transversalmente (RACT) y longitudinalmente (RACL) se utilizaron para los experimentos de deshidratación convectiva.

Equipo de secado

Los experimentos de secado se realizaron a través de un secador experimental tipo túnel con control de la temperatura y velocidad del aire y una sección de muestreo dividido en tres subsecciones. En la sección de muestreo se colocaron ventanas de vidrio para permitir la observación de los cambios estructurales ocurridos a las muestras (Figura 21). Las rodajas se secaron a las temperaturas de 50, 60 y 70°C y a las velocidades de 1, 2 y 3 m/s. La temperatura y la velocidad del aire se midieron a través de un termoanemómetro digital (TSI Inc 8330-M, USA). En cada condición de secado, 3 rodajas de Agave se colocaron dentro de la sección de muestreo para obtener con cada una, información respecto a su peso, forma y microestructura durante su deshidratación. Las muestras se secaron hasta peso constante.

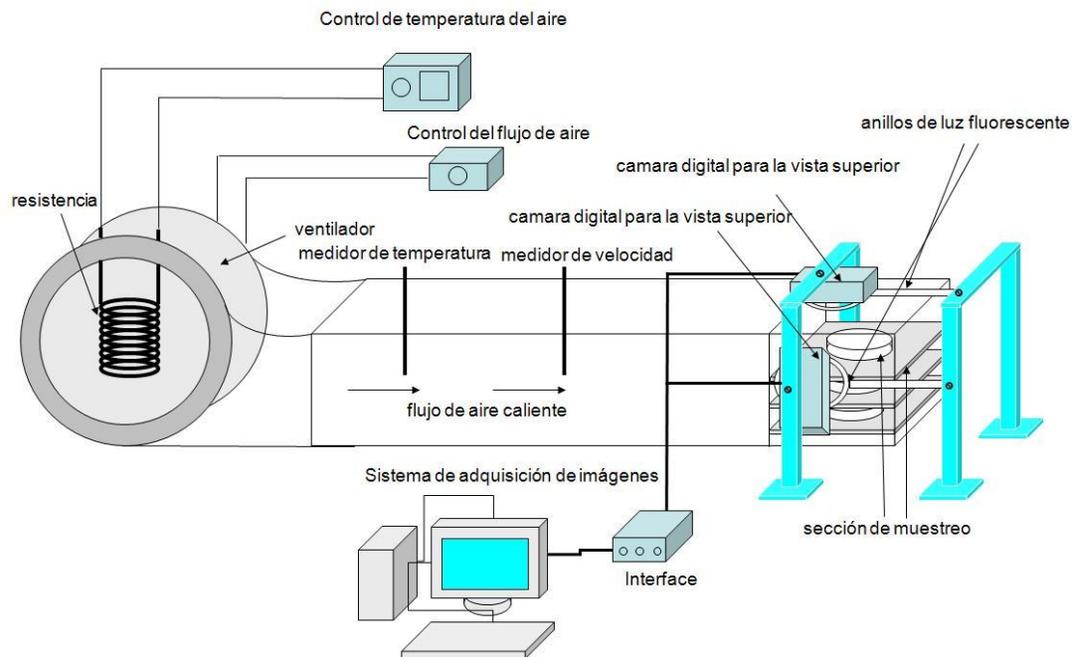


Figura 21. Diagrama del secador experimental mostrando el sistema de adquisición de imágenes

Cinéticas de secado

Una de las 3 muestras presentes en la sección de muestreo del secador, se utilizó para la obtención de las cinéticas de secado. El monitoreo de la pérdida de peso en la muestra se realizó en intervalos de 5 minutos durante los primeros 30 minutos de secado, después cada 10 minutos hasta completar los 60 minutos de secado y finalmente cada 20 minutos hasta finalizar el proceso de secado, de tal manera que se consideraron quince tiempos de secado (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140 y 160 minutos). El registro de la pérdida de peso se realizó en una balanza analítica (OAHUS, Analitical plus). El contenido inicial de humedad en las muestras fue determinado de acuerdo con el método de la AOAC 31.1.03 (AOAC, 1995). Todos los experimentos fueron realizados por duplicado y el punto central (60 °C y 2 m/s) por triplicado.

Para efectos de comparación, se realizaron experimentos de secado al sol de muestras de Agave, monitoreándose el peso de las mismas hasta peso constante. Los

experimentos se realizaron por triplicado. El monitoreo de la pérdida de peso en las muestras se realizó diariamente durante 7 días. Cabe mencionar que el espesor de las muestras fue el mismo que para las muestras secadas en el secador de túnel pero no hubo un corte específico para las muestras porque en esta experiencia solo se quiso realizar una comparación general de los dos tipos de procesos de deshidratación (secado en túnel y secado al sol).

Obtención de los coeficientes de difusión efectiva (D_{eff})

De las cinéticas de secado obtenidas de los diseños factoriales, se obtuvieron los coeficientes de difusión efectiva promedio (D_{eff}) basados en la segunda Ley de Fick, descrita en la introducción de este trabajo.

Cabe resaltar que pese a que la segunda ley de Fick se ve limitada para una descripción realista del fenómeno, los valores cuantitativos que se pueden obtener a partir de los D_{eff} son útiles para efectos comparativos entre las diferentes condiciones de operación del proceso de secado, por tal razón se calculó E de la segunda ley de Fick y después se graficó Ln E contra el tiempo de secado. De acuerdo con la segunda ley de Fick, en la pendiente de la recta se incluye el coeficiente de difusividad efectiva del agua a través del sólido durante el secado convectivo, (Ecuaciones 16 y 17). Por lo tanto a partir de la pendiente del grafico se pudo obtener la D_{eff} experimental:

$$\ln E = \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \frac{D_{eff} \pi^2}{a^2} \theta \dots\dots\dots(16)$$

$$m = \frac{D_{eff} \pi^2}{a^2} \Rightarrow D_{eff} = \frac{m a^2}{\pi^2} \dots\dots\dots(17)$$

Sistema de adquisición de imágenes

En el secador se acopló un sistema de adquisición de imágenes (SAI) para la grabación de las rodajas de Agave durante su secado. El SAI consistió de dos videocámaras CCD (Sony, DRC-TRV120, Japan) conectadas por medio de una interfase a una computadora personal (Hewlett-Packard HP Compaq dc 5700 Microtower Intel (R) Pentium (R) 4CPU 3GHz, 1 GB of RAM, and Hard Disc of 80 GB) con tarjeta de video (ATI, All in Wonder Rage-128pro, USA) y un sistema de iluminación constituido por dos anillos de luz fluorescente (Universal driver model 13 plus, USA) colocados alrededor de los lentes de las videocámaras para una adecuada iluminación de las muestras. Las videocámaras se colocaron a 5 cm de la sección de muestreo para obtener imágenes de la vista lateral y superior de la muestra (Figura 21). Las imágenes se adquirieron mediante el programa ATI 6.2, Multimedia Center.

Análisis de imágenes (AI)

Se obtuvieron imágenes simultáneas de las vistas lateral y superior de la rodaja de Agave durante su secado. Los intervalos de tiempo para adquisición de imágenes fueron los mismos que los utilizados para las cinéticas de secado, con el objeto, de comparar las cinéticas de secado con las cinéticas de encogimiento y deformación obtenidos del AI.

El AI se realizó con el programa Image J 1.34 NIH (National Institutes of Health, Bethesda, MD, USA) para evaluar los cambios estructurales a nivel macroscópico de las rodajas de Agave durante su secado. Las imágenes obtenidas de la vista superior y lateral de las muestras se capturaron a color RGB y se almacenaron in formato BMP a un tamaño de 640 X 480 píxeles (un pixel tiene una resolución de 0.018 cm). La segmentación de la imagen consistió en el cambio a escala de grises, recorte y binarización. De las imágenes procesadas se extrajeron diferentes parámetros morfométricos como área proyectada (AP) mayor longitud (ML), factor de forma (FF) y

la dimensión fractal de contorno (DF_C) se obtuvieron mediante el plugin Frac lac 2.3-Plan a Sliding Box Lacunarity Scan del Imaje J.

Microscopía electrónica de barrido (MEB y MEBA)

Con el propósito de realizar una examinación global de los cambios microestructurales ocurridos en las muestras debidos al proceso de deshidratación, las rodajas deshidratadas hasta peso constante, fueron almacenadas en contenedores herméticos para las observaciones en MEB. La preparación de las muestras para su observación fue la siguiente: las muestras secas se cortaron en cubos (3-4 mm por lado) y se recubrieron con oro mediante un ionizador (Desk II Denton Vacuum, Moorestown, NJ, USA) durante 500s a 100 mTorr y 20 mA. Posteriormente las muestras se observaron in un MEB JSM 5800LV (Jeol Inc., Peabody, MA, USA) a 15kV y 0Pa, y se tomaron imágenes digitales mediante un programa de captura digital de imágenes con el cual estaba equipado el MEB. Para efecto de comparación, muestras de Agave frescas fueron observadas a través de MEBA. Para realizar dichas observaciones las muestras frescas se cortaron en cubos de 0.5 cm de lado y se observaron directamente en el MEBA XL30 (Philips, USA).

Análisis estadísticos y diseño experimental del proceso de secado

Los datos experimentales de secado, se sometieron a un análisis de varianza considerando un nivel de confianza del 95%. Los cálculos correspondientes se efectuaron mediante el programa Sigma Plot 10.

Dos diseños factoriales completos 3^2 (uno para cada tipo de muestra: RACT y RACL) se emplearon para determinar el efecto de la temperatura y la velocidad de secado sobre el coeficiente de difusividad efectiva y sobre los parámetros morfométricos AP, FF, ML y DF_C . Los gráficos de las superficies de respuesta se obtuvieron a través del programa estadístico Sigma Plot 10.

Evaluación del punto central del diseño experimental del proceso de secado

Con el objeto de realizar una evaluación y análisis profundo sobre la influencia del tipo de corte sobre los cambios estructurales ocurridos durante el proceso de secado a nivel macro y microscópico, se eligió el punto central del diseño factorial del proceso de secado (60°C y 2 m/s), por ser una condición comúnmente empleada por otros investigadores para la deshidratación de productos vegetales y específicamente para el secado de celulosa (Ratti, 1994; Kulshreshtha y col., 1997; Carlsson y Arfvidsson, 2000; Vieira y col., 2007; Campos y col., 2007;).

Actividad de agua (a_w)

Para determinar la cantidad de agua libre presente en las rodajas de Agave durante el proceso de secado, a_w fue determinada usando un psicrómetro (Agua-Lab 3TE, Decagon Devices, Inc., Pullman, USA) calibrado con soluciones acuosas de NaCl no saturadas (Nieto y col., 2004).

Espesor y volumen

Para cuantificar el espesor y volumen de las rodajas de Agave durante el secado, 15 rodajas se colocaron en charolas dentro del secador y cada muestra se removió en los tiempos de secado establecidos.

El espesor de cada rodaja fue medido con un micrómetro en 5 puntos diferentes de la muestra para reportar un valor promedio ((Mitutoyo, Kawasaki 39652-20, Japón).

Posteriormente, cada rodaja fue cortada en cubos de 0.5 cm y los trozos se sumergieron en una probeta graduada de 10 ml conteniendo n-heptano. El volumen de la rodaja fue determinado mediante el volumen desplazado en la probeta con una precisión de 0.05 ml.

Determinación del exponente fractal (d)

Para estudiar la relación entre el cambio de volumen y espesor de la muestra, se calculó el exponente fractal como sugieren Gekas y Lamberg, 1991:

$$V/V_0 = (L/L_0)^d \quad (1)$$

donde :

V/V_0 es el cambio de volumen

L/L_0 es el cambio de espesor

d es el exponente fractal, el cual varía de 1 a 3

El exponente fractal es un indicador de la isotropía o anisotropía del encogimiento de la muestra en el proceso de secado.

Microscopía y análisis de imágenes (AI)

Con el objetivo de evaluar los cambios microestructurales ocurridos entre las muestras frescas y secas obtenidas del proceso de secado, se realizaron observaciones a través de estereoscopía, microscopía de luz y microscopía electrónica de barrido ambiental (MEBA).

Estereomicroscopía y microscopía de luz. Para observar la microestructura del tejido fresco de Agave mediante estereoscopía, muestras frescas fueron rebanadas a mano con una navaja para obtener rebanadas de 1 a 3 mm de espesor, posteriormente se tiñeron con el colorante fucsina para resaltar pared celular de las células del parénquima, tejido vascular como floema y xilema y fibras extraxilares. Las muestras se observaron en el estereomicroscopio (Nikon, SMZ 1500, Japan) equipado con una cámara digital (Nikon, DS-2Mv, Japan) y una interface (Nikon, DS-U2, Japan) acopladas a una computadora personal. La adquisición de imágenes se realizó a través del programa de captura de imágenes NIS-Elements F 2.30. Las imágenes se capturaron a color RGB y se almacenaron en formato JPG a un tamaño de 800 X 600 píxeles. Para

realizar las observaciones a través de microscopía de luz, muestras frescas de tejido para ambos tipos de corte (RACT y RACL) fueron cortadas con una navaja en cubos de 1 cm por lado y seccionadas en rebanadas de 50 μm de espesor utilizando un micrótopo de congelación (Microm, HM 505N, Germany). Cada corte obtenido, fue colocado en una caja de petri, conteniendo agua destilada y después fue montado en gelatina glicerizada coloreada con fucsina para resaltar las paredes celulares lignificadas. En el caso de las muestras deshidratadas y con el fin de asegurar que los cambios microestructurales ocurridos en las muestras fueran solo aquellos debidos al proceso de deshidratación, las muestras secas se seccionaron en rebanadas a mano mediante un bisturí y se montaron inmediatamente en gelatina glicerizada coloreada para su observación. Se observaron imágenes de las muestras utilizando un microscopio de luz (Nikon, Eclipse 50i, Japan) y el proceso de adquisición de imágenes fue el mismo que el reportado para los estudios de esteromicroscopía. El tamaño de las imágenes fue de 800 x 600 pixeles (un píxel tiene una resolución de 1.62 μm) y se capturaron 10 imágenes por cada muestra. La segmentación y extracción de parámetros de las imágenes se condujeron de la misma forma que en los estudios macroscópicos. Se obtuvieron el área proyectada (AP), la mayor longitud (ML) factor de forma y dimensión fractal de contorno de las células de las preparaciones de tejido fresco y seco, con el fin de cuantificar el encogimiento y deformación celular y correlacionar estos resultados con los obtenidos a nivel macroscópico.

Microscopía electrónica de barrido ambiental (MEBA). Para las observaciones en MEBA, rodajas secas y semisecas (40 minutos de secado) se cortaron en cubos de 0.5 cm por lado y se observaron directamente en el microscopio (Philips XL30, USA). El tiempo de secado de 40 minutos escogido para obtener las muestras semisecas, fue escogido en base a los resultados obtenidos en cinéticas de secado y a los estudios macroscópicos realizados, como el tiempo de secado en el cual el material sufre importantes cambios en humedad y morfológicos.

Secado de Agave por lote y molienda

Con el objetivo de estudiar la influencia del tipo de corte de la muestra y tamaño de partícula (Q_p) en el proceso de extracción de celulosa, se procedió a realizar el secado al sol y el secado en túnel a mayor escala para producir la cantidad de muestra necesaria para el proceso de extracción.

Con respecto a las corridas de secado en túnel, se obtuvieron dos lotes de muestra, uno para cada tipo de corte (RACT y RACL). Las corridas de secado al sol se realizaron sin tomar en cuenta el tipo de corte en las muestras, además, la epidermis en las mismas fue conservada, este procedimiento, fue realizado con el fin de simular las condiciones convencionales de secado al sol de materiales celulósicos. Las muestras obtenidas de las corridas de ambos tipos de secado fueron almacenadas en bolsas herméticas para su uso posterior.

El lote de muestra secada al sol se molió en un molino para granos y semillas (Glen Creston 830549, Inglaterra) y se tamizó a un tamaño de partícula (ϕ_p) de 2.36mm a 0.71mm (Sixta y col., 2004; Ligeró y col., 2004).

Para los lotes secados en túnel, se produjeron dos tamaños de partícula: $2.36\text{mm} > Q_p > 0.71\text{mm}$ y $Q_p < 0.71\text{mm}$ (Sixta y col., 2004; Ligeró y col., 2004).

Se obtuvieron cinéticas de secado, realizando dos diseños factoriales 3^2 uno para cada tipo de corte (RACT y RACL) para evaluar el efecto de la temperatura (50, 60 y 70°C) y la velocidad del aire de secado (1, 2 y 3 m/s). Nota: la geometría, el tamaño, el espesor y la humedad de equilibrio de la muestra se mantuvieron constantes en los experimentos de secado convectivo.

El desempeño del proceso de secado se llevó a cabo tomando en cuenta como variables de respuesta el coeficiente de difusión efectiva ($Deff_p$), parámetros morfométricos (area proyectada, mayor longitud, factor de forma y dimensión fractal de contorno)

Proceso de extracción de celulosa (acetosolv)

Cocción. Mezclas de Agave molido, agua y ácido acético se calentaron a ebullición en matraces balón, inmediatamente después de la ebullición de la mezcla, el ácido clorhídrico se agregó y la mezcla se mantuvo en reflujo durante 3 horas. La relación sólido-líquido fue de 1:20 (m/v) (Rocha y col., 2002). **Filtración.** Después de la cocción, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y la pulpa o sólido resultante se separó del licor café, mediante filtración en un embudo buchner con papel filtro para sólidos gelatinosos. **Lavados.** El sólido se lavó repetidamente con agua y se colocó dentro de una estufa a 60°C hasta peso constante. **Destilación y recuperación.** El licor se concentró mediante destilación en un rotavapor automático Buchi (marca) a 60°C, 80 mbares de presión y 35 rpm del matraz de destilación y los disolventes recuperados fueron almacenados para su separación y reutilización. **Purificación.** Los licores fueron purificados para llevar a cabo los análisis espectroscópicos (Figura 22). Para eliminar el agua remanente del licor concentrado, este se disolvió en etanol y agua en una proporción 1:1 en baño maría. Posteriormente el agua contenida en la muestra fue extraída con acetato de etilo, agregándosele posteriormente NaSO₂ para atrapar el agua remanente, finalmente la muestra fue filtrada, concentrada y secada.

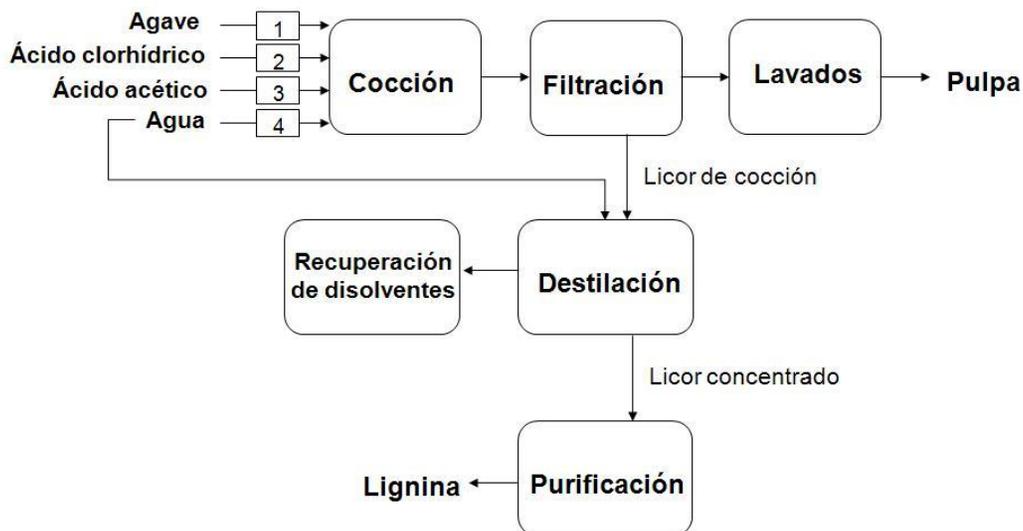


Figura 22. Diagrama de bloques del proceso de extracción acetosolv

Determinación del rendimiento en pulpa (RP)

El rendimiento en pulpa (RP) se determinó gravimétricamente tras el secado de las pulpas hasta peso constante (Ligero y col., 2004).

A partir del peso de la pulpa seca se calculó el rendimiento porcentual con la ecuación 18:

$$RP = \frac{\text{peso de la pulpa}}{\text{peso del agave inicial}} \times 100 \dots\dots\dots(18)$$

Determinación de la selectividad del proceso de deslignificación (RP/LKR)

La selectividad se determinó como el cociente del rendimiento en pulpa y lignina de Klason residual (Ligero y col., 2004) (ecuación 19). Valores altos de LKR indica una pobre deslignificación y por lo tanto una baja selectividad.

$$SEL = \frac{RP}{LKR} \dots\dots\dots(19)$$

Análisis espectroscópicos

Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). Los espectros de infrarrojo para los licores acetosolv y un estándar de lignina orgasolv (Sigma-Aldrich), fueron obtenidos a través de un espectrómetro de FTIR (Shimadzu, 8201). Las muestras secas fueron embebidas en pastillas de KBr. Los espectros fueron realizados en el modo de banda de absorción en el intervalo de 4000-400 cm⁻¹.

Resonancia Magnética de protón (RMNP). El espectro del licor organosolv fue obtenido a través de un espectrómetro (Bruker 400). Para la cuantificación de los protones, la

señal en regiones específicas del espectro fueron integradas con respecto a una línea base de amplio espectro.

Análisis estadísticos y diseños experimentales del proceso de extracción de celulosa (organosolv)

Los datos experimentales del proceso organosolv, se sometieron a un análisis de varianza considerando un nivel de confianza del 95%. Los cálculos correspondientes se efectuaron mediante el programa Sigma Plot 10.

Se realizó un diseño factorial 3^2 con el material molido sin considerar el tipo de corte, con el fin de evaluar el efecto de la concentración de ácido acético y ácido clorhídrico en el rendimiento en pulpa (RP). Una vez obtenidos las condiciones adecuadas para el proceso de extracción de celulosa en Agave molido, estas condiciones fueron utilizadas para realizar los experimentos correspondientes a las muestras provenientes del secado en túnel y evaluar el efecto de tamaño de partícula y tipo de corte, sobre el proceso de extracción de celulosa. La influencia del tipo de corte y tamaño de partícula fue evaluada a través del rendimiento en pulpa, lignina de Klason, selectividad (SEL), azúcares reductores (AR) y holocelulosa al clorito. Finalmente se realizaron dos diseños factoriales 3^2 de las muestras secadas en túnel (uno para cada tipo de corte) para evaluar el efecto del tipo de corte y la concentración de ácido acético y ácido clorhídrico sobre el proceso de extracción a través del rendimiento en pulpa.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización fisicoquímica de la materia prima

Los resultados de la caracterización fisicoquímica demostraron que el *Agave atrovirens* Karw contiene $94.6 \pm 0.891\%$ de humedad (b.h.), $3.4 \pm 0.47\%$ de cenizas (b.s.); $47.2 \pm 7.38\%$ de LK (b.s.) y $47.42 \pm 3.04\%$ de AR (b.s.) del cual el $26.3 \pm 0.429\%$ (b.s.) fue holocelulosa.

Cinéticas de secado

Se realizó el diseño factorial completo de secado convectivo de *Agave atrovirens* Karw como se indica en la metodología, tanto para las RACT como para las RACL. La humedad inicial promedio de las muestras frescas de Agave fue de $94.6 \pm 0.891\%$. Las cinéticas de secado fueron elaboradas a partir de los valores de humedad adimensionalizados. Las Figuras 23 y 24, muestran las cinéticas de secado para las RACL y RACT respectivamente, para todas las condiciones de secado empleadas. En ellas se observan dos periodos de secado, el primero de aproximadamente 0 a 40-60 minutos y el segundo de 40-60 a 160 minutos de secado, ocurriendo la mayor pérdida de humedad durante el primer periodo de secado.

Influencia de la temperatura y velocidad del aire sobre las cinéticas de secado de RACT y RACL. En las Figuras 23 y 24, se observa que la pérdida de humedad fue mayor conforme aumentaron la temperatura y la velocidad del aire de secado. La influencia de la pérdida de humedad con la temperatura y velocidad del aire se puede explicar a partir de la ecuación de Arrhenius y la capa molecular respectivamente, lo cual ya ha sido extensamente reportado en la literatura (Zogzas, 1994; Treybal, 2000; Kerdpi boon y col., 2007). A partir de los datos de $Deff_p$ obtenidos de las cinéticas de secado para las RACT y RACL, como era de esperarse, se observó una tendencia al aumento en los valores de D_{eff} , conforme aumentaron la temperatura y la velocidad del aire de secado, para todas las condiciones realizadas ($F_{(8, 17)} = 35.765$; $P < 0.001$), (Cuadro 2).

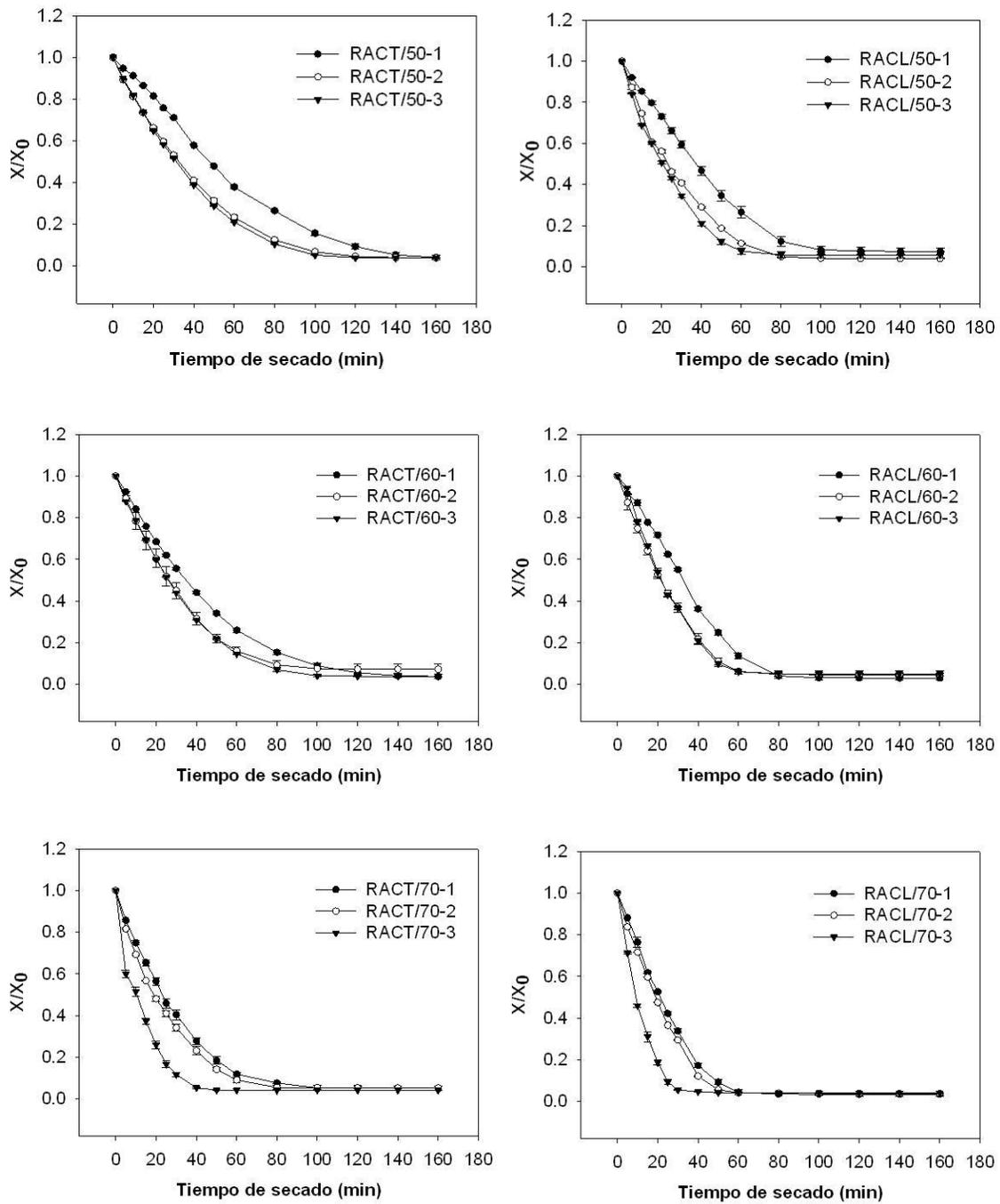


Figura 23. Variación de X/X_0 de RACT y RACL durante el secado a diferentes condiciones de temperatura y velocidad del aire. (Efecto de la velocidad del aire sobre la pérdida de humedad).

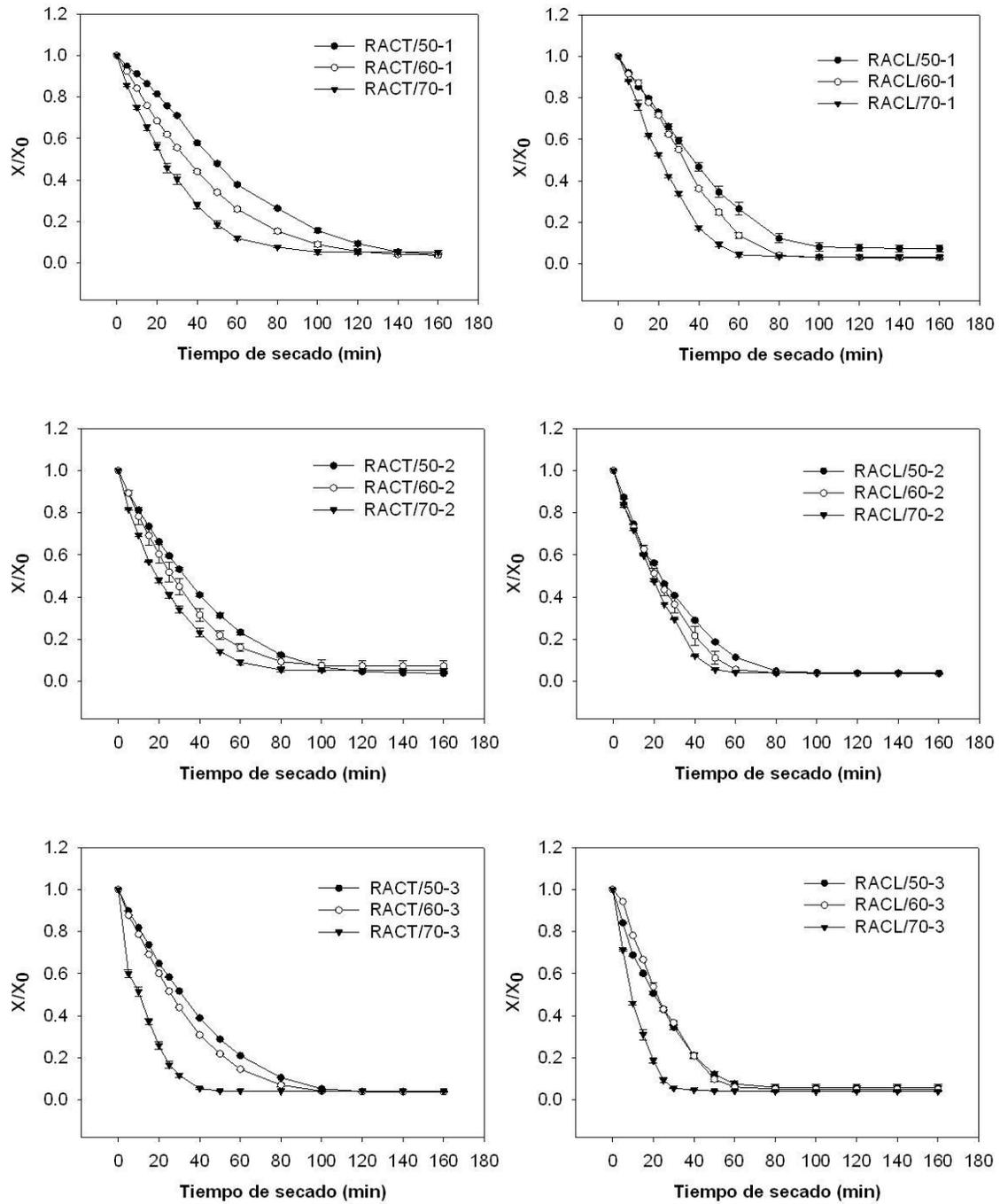


Figura 24. Variación de X/X_0 de RACT y RACL durante el secado a diferentes condiciones de temperatura y velocidad del aire (Efecto de la temperatura del aire sobre la pérdida de humedad).

Cuadro 2. Valores de D_{eff} para las RACL y RACT a diferentes condiciones de secado

Condición	RACL	RACT
	D_{eff} (m ² /s)	D_{eff} (m ² /s)
50 y 1 m/s	2.40E-09±1.16E-09	1.79E-09±8.60E-11
50 y 2 m/s	3.45E-09±2.15E-11	2.64E-09±7.07E-12
50 y 3 m/s	5.61E-09±2.14E-11	3.89E-09±2.15E-10
60 y 1 m/s	3.22E-09±4.30E-11	2.31E-09±1.71E-10
60 y 2 m/s	3.68E-09±3.05E-10	2.79E-09±3.37E-10
60 y 3 m/s	4.81E-09±7.07E-12	4.01E-09±1.75E-10
70 y 1 m/s	4.26E-09±8.60E-11	3.62E-09±7.07E-12
70 y 2 m/s	3.16E-09±2.19E-12	3.65E-09±1.72E-12
70 y 3 m/s	5.38E-09±2.15E-10	4.88E-09±3.22E-10

Influencia del arreglo estructural de las RACT y RACL sobre el proceso de secado. Con respecto a la influencia del tipo de corte sobre el desempeño del secado, las cinéticas concluyeron que el secado procedió más rápidamente para las RACL que para las RACT, ya que alcanzaron su humedad de equilibrio 40, 40, 40, 40, 20, 20, 40, 30 y 10 minutos antes que las obtenidas para RACT a las condiciones de de 50°C, 1m/s, 50°C, 2m/s; 50°C, 3m/s; 60°C, 1m/s; 60°C, 2m/s; 60°C, 3m/s, 70°C, 1; 70°C, 2m/s y 70°C, 3m/s respectivamente. Otro hallazgo importante es que se encontraron diferencias significativas entre los valores de D_{eff} para las RACT y RACL respectivamente, siendo

mayores los D_{eff} para RACL, sin considerar las condiciones de secado empleadas, $F(1, 17)=39.173$; $p<0.001$). Al considerar el efecto del tipo de corte en combinación con la condición de secado, se encontraron diferencias significativas de D_{eff} , solamente para las condiciones de 50°C, 2 m/s; 50°C, 3 m/s; 60°C, 1m/s; 60°C, 2 m/s y 60°C, 3m/s ($P=0.026$, $P<0.001$, $P=0.013$, $P=0.015$ y $P=0.029$).

Superficies de respuesta de la influencia de las condiciones de secado sobre D_{eff} de las RACT y RACL. Una vez que la velocidad y temperatura del aire de secado, así como también el tipo de corte empleado mostraron estadísticamente una influencia significativa sobre los valores de D_{eff} , en la Figura 25 se presentan las superficies de respuesta generadas a partir del ajuste de los valores D_{eff} obtenidos para RACL y RACT a un modelo lineal, por ser este, el que produjo valores altos de R^2 para ambos casos. En el Cuadros 3 se presentan los análisis de varianza y las dependencias para cada parámetro o coeficiente obtenido para el modelo lineal ajustado a los valores de D_{eff} de RACT y RACL respectivamente. Estudios anteriores de secado, han recomendado utilizar superficies de respuesta para analizar fácilmente la influencia de las condiciones en el proceso de secado (Shivhare, 1992).

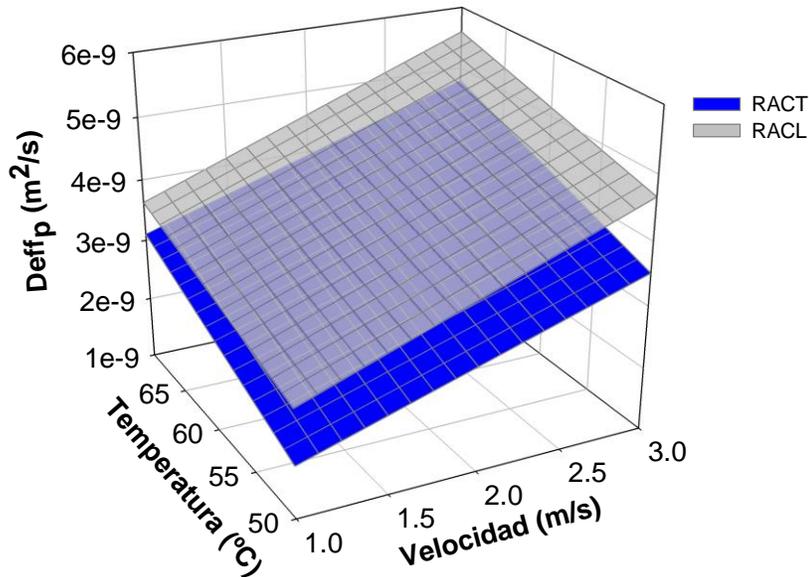


Figura 25. Superficie de respuesta para $Deff_p$ para RACT y RACL

Cuadro 3. Parámetros obtenidos de la regresión lineal para cada variable del proceso de secado (Valores correspondientes a D_{eff}).

Parámetro	RACT		RACL	
	Valor de D_{eff}	Dependencia	Valor de D_{eff}	Dependencia
y_0	-2.20E-09*	0.9836	-0.61E-09	0.9841
a	0.84E-09*	0.8571	0.98E-09*	0.8421
b	0.06E-09*	0.9818	0.05E-09**	0.9826
Ecuación lineal	$f = -2.2E - 09 + (0.84E - 09)x + (0.064E - 09)y$ $R^2=0.91$		$f = -0.61E - 09 + (0.98E - 09)x + (0.05E - 09)y$ $R^2=0.79$	

* $P < 0.05$ y ** $P = 0.1$; x =velocidad del aire en m/s y y = temperatura del aire en °C

En base a los valores de dependencias del coeficiente de difusividad con la temperatura y velocidad del aire, se puede mencionar que la difusividad efectiva (D_{effp}) dependió principalmente de la temperatura del aire de secado y en menor medida de la velocidad del mismo. Estos resultados concuerdan con lo reportado por otros investigadores durante el secado de vegetales (Bruin y Luyben, 1980; Mulet y col., 1989); ellos señalaron que la temperatura tuvo una influencia significativa en comparación con la influencia de la velocidad del aire sobre la difusividad del agua durante el secado de zanahoria. El Cuadro 2 y la Figura 25, muestran que los valores de D_{effp} fueron mayores para las RACL que para las RACT; el arreglo estructural presente en las RACT y RACL, influyó en la pérdida de humedad durante el secado (Figura 26), probablemente por el desarrollo de diferentes perfiles de humedad dentro de las RACT y RACL, otros factores que influenciaron las diferencias en la pérdida de humedad entre las RACT y RACL, fueron el encogimiento y deformación los cuales se llevaron a cabo simultáneamente con la difusión de humedad afectando la velocidad de remoción de agua (Krokida y Maroulis, 1997). Las RACT están compuestas de estructuras rígidas cortas dispuestas verticalmente con respecto al eje principal de la muestra, esta disposición en las fibras generó una baja resistencia a los cambios en tamaño y forma en las RACT provocando un mayor encogimiento y deformación de las mismas durante

el secado, que en el caso de las RACL y complicando la difusión de humedad a través del sólido. El arreglo estructural de las RACL se caracteriza por la presencia de fibras largas dispuestas en forma horizontal con respecto al eje principal de la muestra, lo cual, le confiere una mayor estabilidad y resistencia al encogimiento y deformación durante el proceso de deshidratación, permitiendo así el progreso de la difusión de humedad a través del sólido Figura 26.

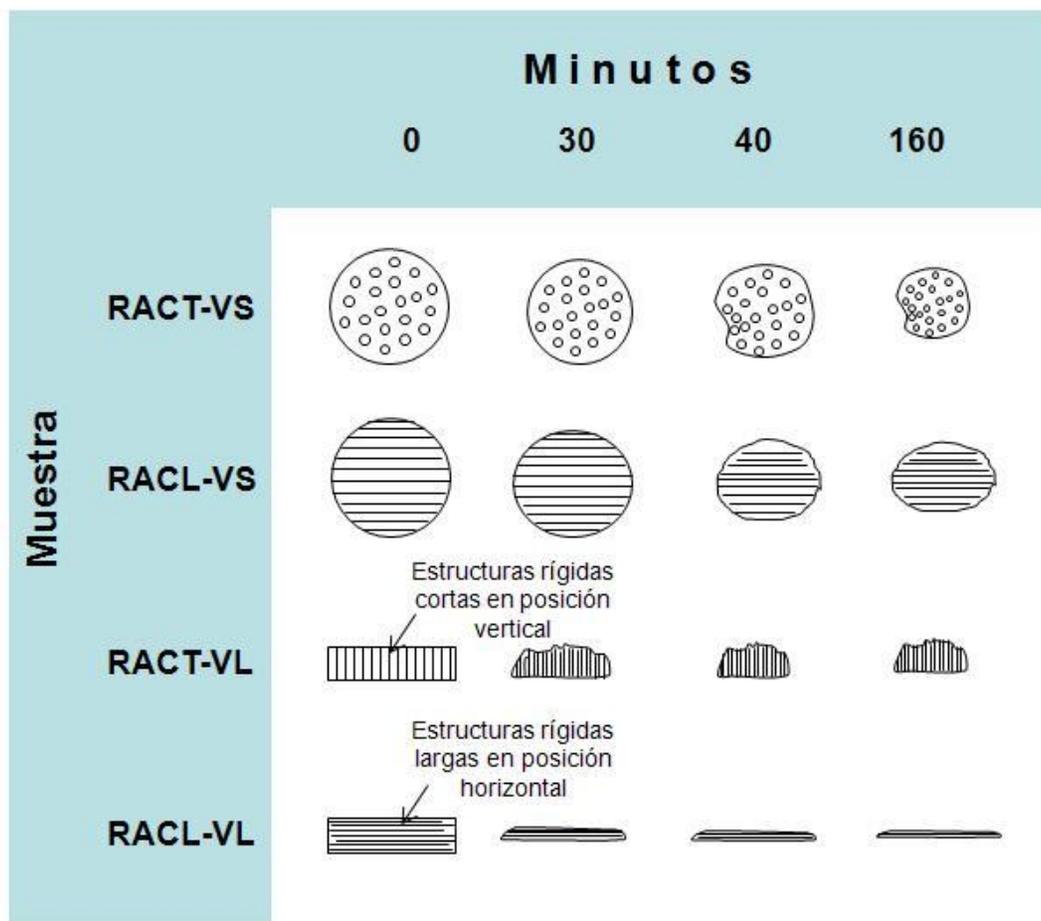


Figura 26. Esquema de RACT y RACL en vista superior y lateral, durante el secado

Cinéticas de secado al sol. Respecto a las cinéticas de secado al sol, la temperatura promedio registrada durante el tiempo de secado fue de 21.9 ± 1.5 °C y las muestras alcanzaron su humedad de equilibrio después del cuarto día de exposición (0.590 ± 0.0295 kg H₂O/kg s.s).

Análisis de imágenes de rodajas de Agave durante el secado convectivo

Las Figuras 1-6 del Anexo A muestran AP/AP_0 , FF/FF_0 y ML/ML_0 en función de la velocidad y tiempo de secado, tanto para la vista superior como para la vista lateral de las RACT y RACL. En las Figuras 27-30 se presentan galerías de imágenes para ambas vistas del área proyectada final de las RACT y RACL a diferentes condiciones de secado. Para todas las condiciones de secado ensayadas, los mayores cambios en los parámetros morfométricos ocurrieron durante los primeros 40 minutos de secado, periodo en el cual ocurrió una pérdida significativa de humedad en las muestras.

Comportamiento de AP/AP_0 , FF/FF_0 y ML/ML_0 durante el secado para la vista superior. Respecto a las cinéticas correspondientes a la vista superior de RACT y RACL; se puede observar que AP/AP_0 , FF/FF_0 y ML/ML_0 ; decrecieron conforme el secado transcurrió. Los valores de AP/AP_0 , ML/ML_0 y FF/FF_0 , alcanzaron su valor constante después de los 80, 60 y 50 minutos de secado a las temperaturas de 50, 60 y 70°C y velocidades de 1, 2 y 3 m/s respectivamente, para ambos tipos de corte (Figuras 1-6 del Anexo A).

Estos resultados demuestran que a altas temperaturas y velocidades de secado las muestras encogieron más rápidamente que aquellas secadas a condiciones bajas de secado, recordemos que los procesos de encogimiento se llevan a cabo simultáneamente con la pérdida de humedad en las muestras, por lo tanto, a condiciones drásticas de secado, la pérdida de agua será más rápida y por lo tanto el encogimiento. Estos resultados concuerdan con las investigaciones realizadas por Kerdpi boon y col., 2007, durante el secado de cubos de zanahoria y papa.

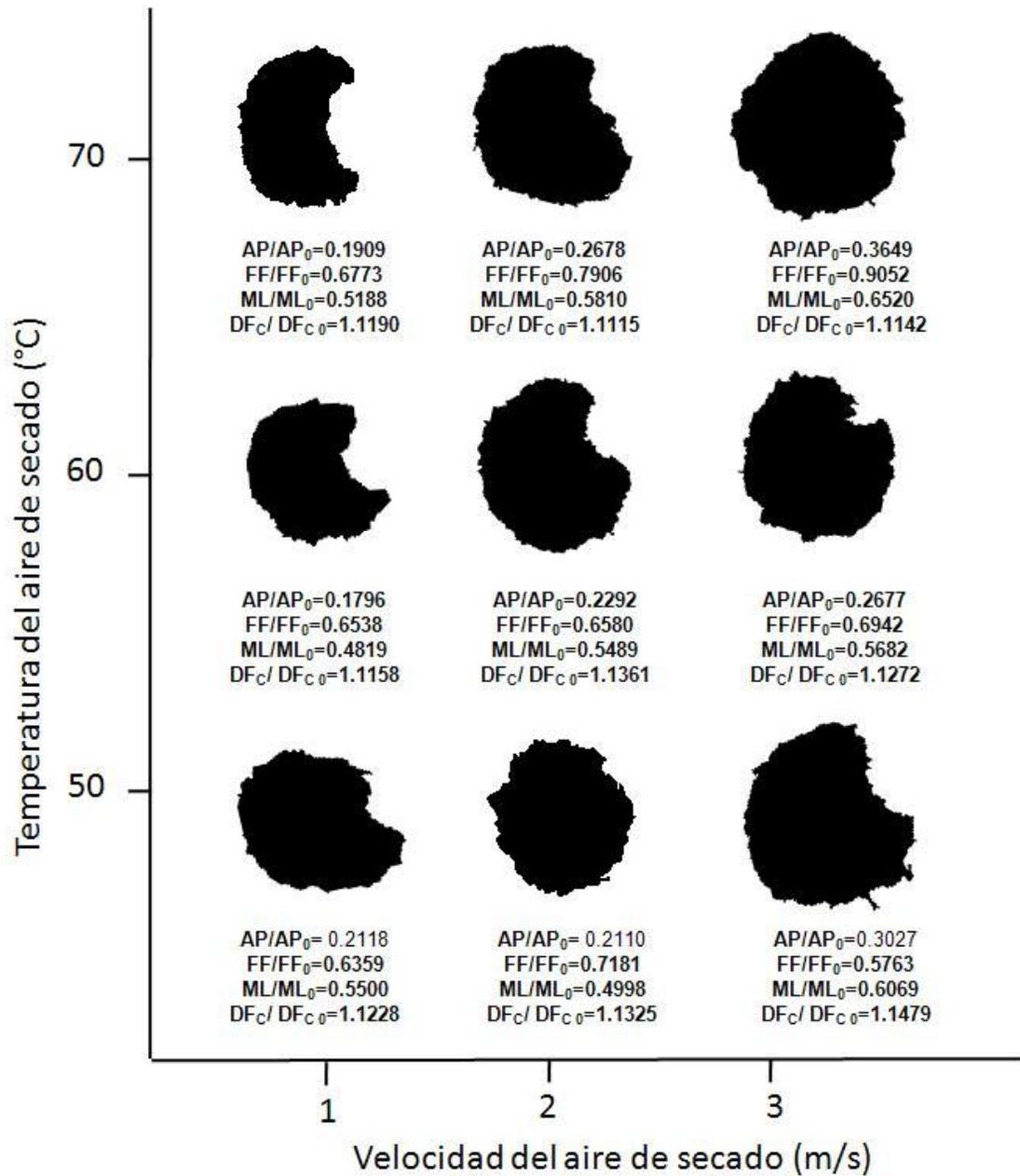


Figura 27. Área proyectada final de la vista superior de las RACT a diferentes condiciones de secado

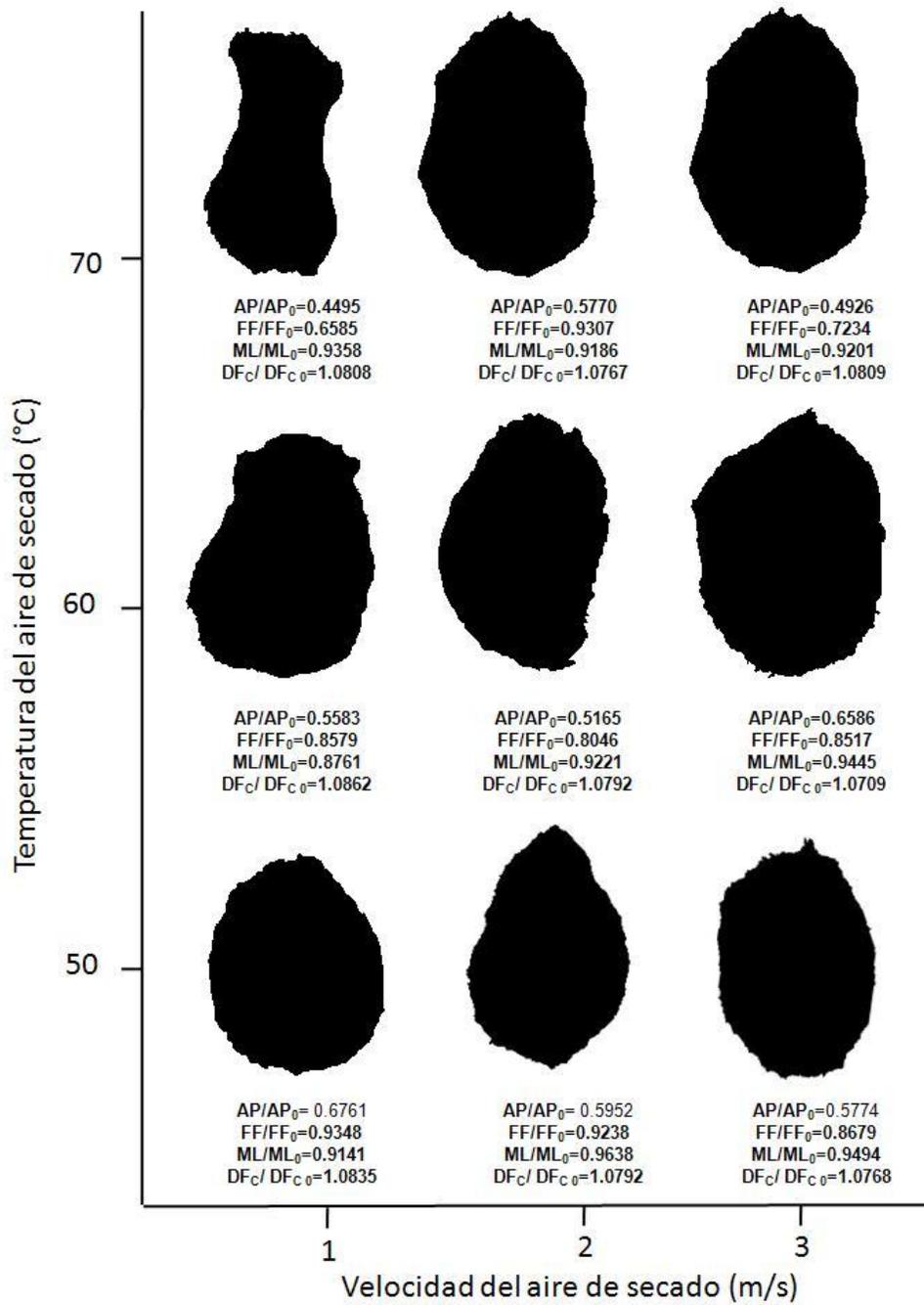


Figura 28. Área proyectada final de la vista superior de las RACL a diferentes condiciones de secado

Comportamiento de AP/AP_0 , FF/FF_0 y ML/ML_0 durante el secado para la vista lateral. Cabe señalar que los resultados obtenidos para PA/PA_0 correspondientes a la vista lateral para ambos tipos de corte (RACT y RACL), no representaron de forma adecuada el fenómeno de encogimiento en términos de AP/AP_0 , debido a la deformación ocurrida en las muestras (Figuras 1 y 2 del Anexo A; Figuras 29 y 30).

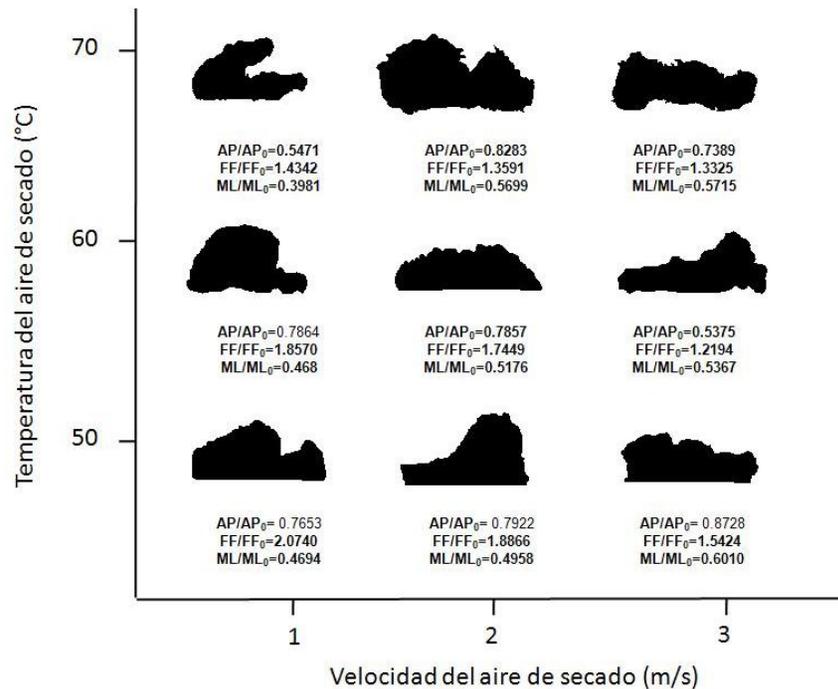


Figura 29. Área proyectada final de la vista lateral de las RACT a diferentes condiciones de secado

Comportamiento de AP/AP_0 , FF/FF_0 y ML/ML_0 durante el secado para la vista lateral de las RACT. La Figura 1 del Anexo A, muestran que AP/AP_0 para las RACT aumentó durante los primeros 20 minutos de secado y después comenzó a disminuir. El aumento en AP/AP_0 al principio del proceso fue debido a un efecto de plegamiento en las muestras, generando como consecuencia una mayor AP y un mayor FF. PA/PA_0 y ML/ML_0 y FF/FF_0 alcanzaron valores constantes después de los 80, 60 y 50 minutos de secado a las temperaturas de 50, 60 y 70°C respectivamente (Figuras 1, 3 y 5 del Anexo A). ML/ML_0 disminuyó mientras que FF/FF_0 aumentó durante todo el proceso

de deshidratación. Cabe mencionar, que no existió una influencia clara de la velocidad de secado sobre los parámetros morfométricos mencionados.

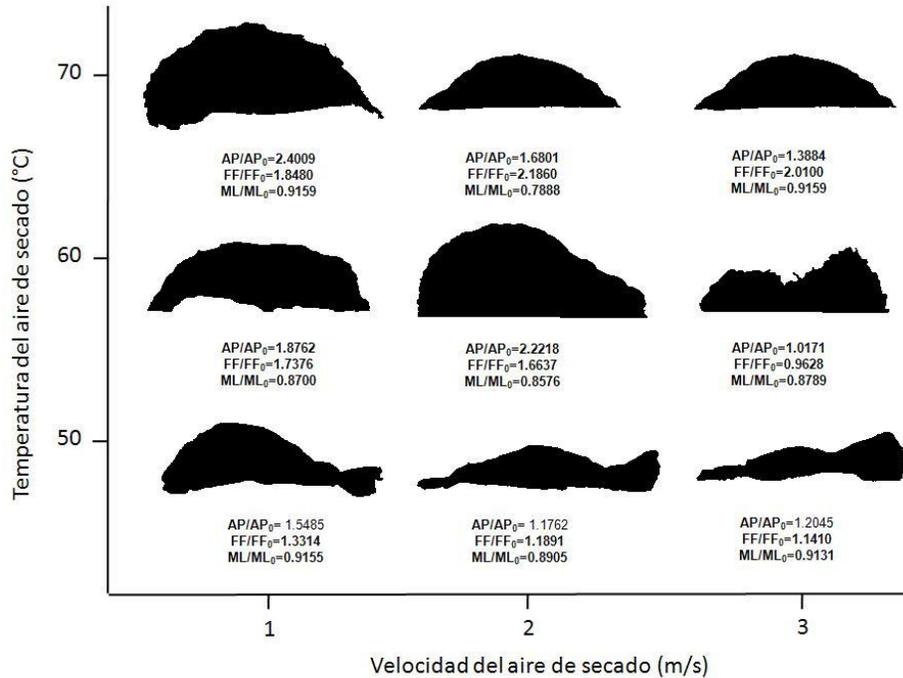


Figura 30. Área proyectada final de la vista lateral de las RACL a diferentes condiciones de secado

Comportamiento de AP/AP₀, FF/FF₀ y ML/ML₀ durante el secado para la vista lateral de las RACL. Con respecto a RACL, PA/PA₀ y FF/FF₀ disminuyeron en los primeros minutos de secado y después aumentaron debido a un efecto de doblamiento en las muestras, excepto a bajas velocidades de secado, donde se observó un aumento desde el principio del proceso (Figuras 2, 4 y 6 del Anexo A; Figura 30). Cabe mencionar que durante el periodo de decrecimiento en PA/PA₀ y FF/FF₀, estos parámetros dependieron directamente de las condiciones de secado, sin embargo, ML/ML₀ decreció desde el principio del proceso. PA/PA₀, ML/ML₀ y FF/FF₀ alcanzaron valores constantes a los 100, 60 y 50 minutos a las temperaturas de 50, 60 y 70°C respectivamente. Los valores de ML/ML₀ para RACT disminuyeron en un intervalo de 1 a 0.4 (60% aproximadamente), mientras que para RACL, ML/ML₀ solo decreció de 1 a

0.8 (20% aproximadamente); el grado de disminución dependió de la condición de secado.

Superficies de respuesta de los parámetros morfométricos resultantes del proceso de secado correspondientes a la vista superior, para evaluar la influencia de las condiciones de secado en el encogimiento y deformación. En las Figuras 31-34 y en los Cuadros 4, 6, 8 y 10 se presentan las superficies de respuesta y los análisis de varianza correspondientes para las RACT y RACL, que describen la pérdida de AP, ML, FF y el aumento de DF_C al final del secado, en función de la temperatura y velocidad del aire.

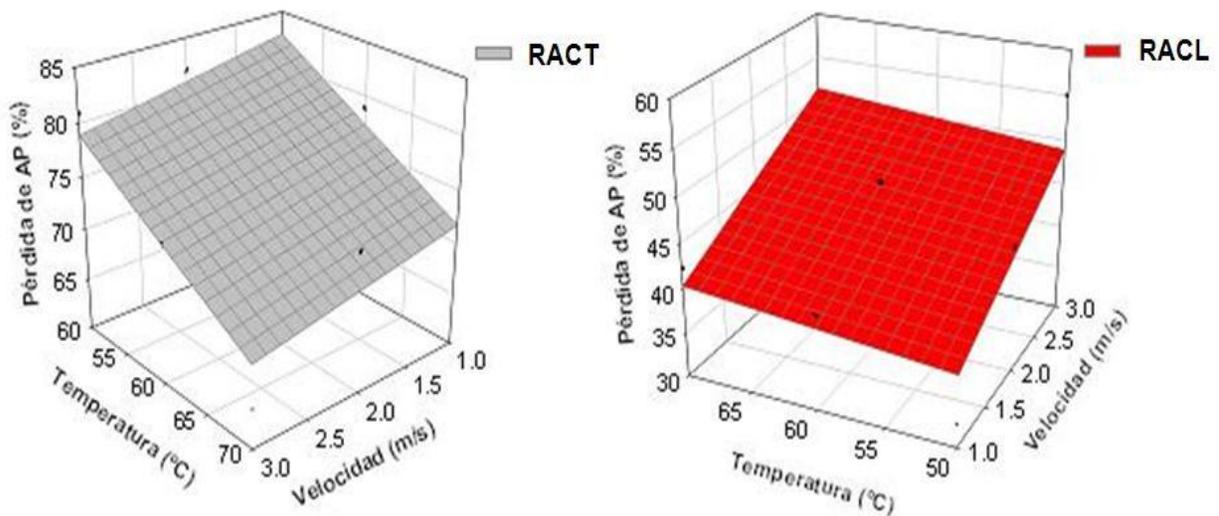


Figura 31. Superficies de respuesta para el porcentaje de disminución del Área Proyectada

Los Cuadros 5, 7, 9 y 11, presentan los porcentajes de pérdida finales de AP, ML, FF y el porcentaje de aumento de DF_C para RACT y RACL. Con el objeto de lograr un mejor entendimiento de los cambios estructurales sufridos en las muestras al final del secado, en las Figuras 33-45, se presentan imágenes de MEBA y MEB del tejido de las RACT y RACL a las correspondientes condiciones de secado ensayadas.

Cuadro 4. Parámetros obtenidos de la regresión lineal para cada variable del proceso de secado (Valores correspondientes al porcentaje de disminución de AP).

Parámetro	RACT		RACL	
	Valor	Dependencia	Valor	Dependencia
y₀	112.5*	0.9805	26.42**	0.9841
a	-1.963	0.8759	5.493*	0.8421
b	-0.555*	0.9812	0.120	0.9826
Ecuación lineal	$f = 112.5 - 1.963x - 0.555y, R^2 = 0.78$		$f = 26.42 + 5.493x + 0.120y, R^2 = 0.6$	

*P<0.05 y **P=0.1; x=velocidad del aire en m/s y y= temperatura del aire en °C

Cuadro 5. Porcentaje de disminución de AP calculado a partir del modelo lineal ajustado

T°/ V	RACT			RACL		
	1m/s	2m/s	3m/s	1m/s	2m/s	3m/s
50°C	82.787%	80.824%	78.861%	37.913%	43.406%	48.899%
60°C	77.237%	75.274%	73.311%	39.113%	44.606%	50.099%
70°C	71.687%	69.724%	67.761%	40.313%	45.806%	51.299%

Porcentajes de disminución de AP, FF y ML al final del secado para las RACT.

Respecto a las RACT, se puede observar que hubo una menor pérdida de AP, FF y ML, al aumentar la temperatura y velocidad del aire de secado (Cuadros 4, 6 y 8, Figuras 31-34; Figura 27). Estos resultados, pueden explicarse en función del arreglo estructural inicial de las RACT y del encogimiento y deformación sufridos en las mismas durante el proceso de secado. Es decir cuando el secado procedió rápidamente (altas temperaturas y velocidades), la superficie de sólido se secó más rápidamente que el interior provocando que el encogimiento fuese mayor en el exterior que en el interior de la muestra, complicando la salida de humedad y evitando un mayor encogimiento en las muestras, estos resultados concuerdan con trabajos realizados por McMinn y Magee, 1997; Yan y col., 2007; Vázquez-Santacruz y col, 2008; durante el secado de papa, plátano, piña y mango respectivamente. A bajas velocidades y temperaturas del aire de secado, las RACT presentaron un mayor encogimiento y deformación posiblemente porque la superficie y el interior encogieron uniformemente, reflejándose en mayores pérdidas de AP, ML y FF (Aguilera y Stanley 1999; Prothon y col., 2003 y Ramos, 2004).

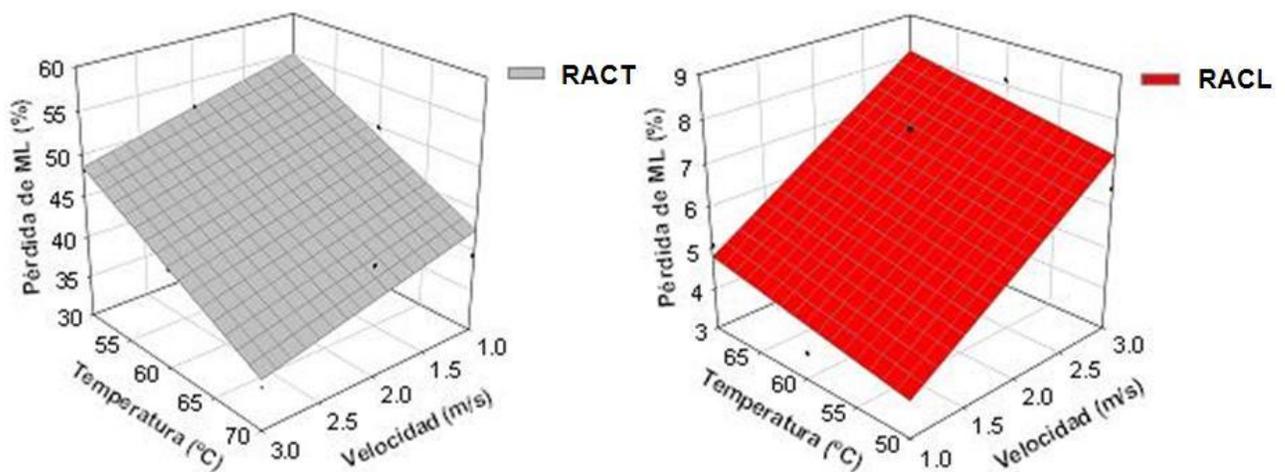


Figura 32. Superficies de respuesta para la pérdida de ML

Cuadro 6. Parámetros obtenidos de la regresión lineal para cada variable del proceso de secado (Valores correspondientes al porcentaje de disminución de ML).

Parámetro	RACT		RACL	
	Valor	Dependencia	Valor	Dependencia
y_0	89.61*	0.9881	-0.120	0.9912
a	-3.251*	0.8874	1.667*	0.8817
b	-0.627*	0.9848	0.046	0.9889
Ecuación lineal	$f = 89.61 - 3.251x - 0.627y, R^2 = 0.87$		$f = -0.120 + 1.667x + 0.046y, R^2 = 0.7$	

*P<0.05; x=velocidad del aire en m/s y y= temperatura del aire en °C

Cuadro 7. Porcentaje de disminución de ML calculado a partir del modelo lineal ajustado

T°/ V	RACT			RACL		
	1m/s	2m/s	3m/s	1m/s	2m/s	3m/s
50°C	55.009%	51.758%	48.507%	3.847%	5.514%	7.181%
60°C	48.739%	45.488%	42.237%	4.307%	5.974%	7.641%
70°C	42.469%	39.218%	35.967%	4.767%	6.434%	8.101%

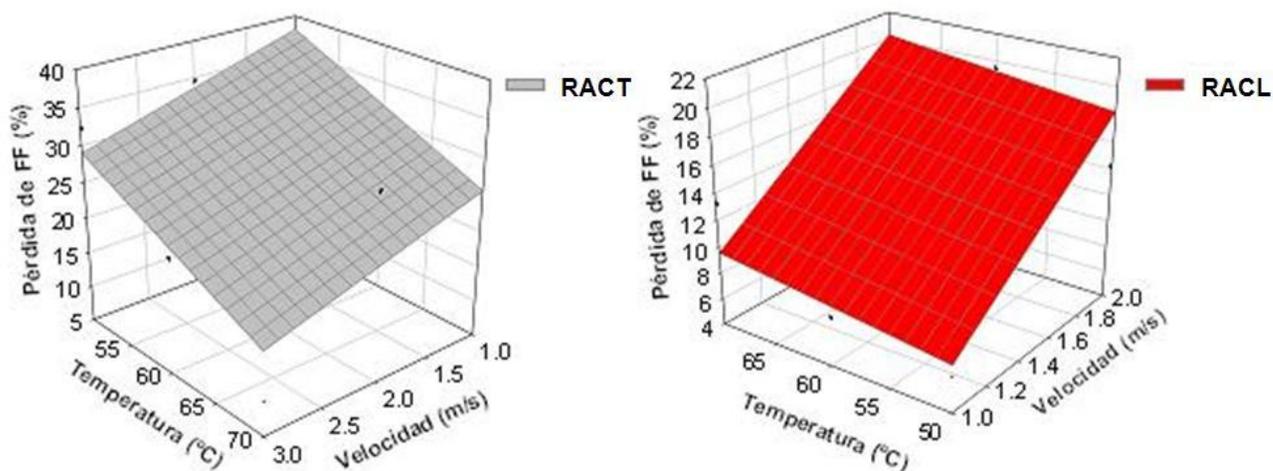


Figura 33. Superficies de respuesta para la pérdida de FF. (a) RACT y (b) RACL

Cuadro 8. Parámetros obtenidos de la regresión lineal para cada variable del proceso de secado (Valores correspondientes al porcentaje de disminución de FF).

	RACT		RACL	
Parámetro	Valor	Dependencia	Valor	Dependencia
y_0	74.10*	0.9805	-8.51	0.9822
a	-4.57	0.8759	10.74*	0.8326
b	-0.628**	0.9812	0.10	0.9801
Ecuación lineal	$f = 74.1 - 4.578x - 0.6281y, R^2 = 0.7$		$f = -8.512 + 10.74x + 0.104y, R^2 = 0.9$	

* $P < 0.05$ y ** $P = 0.1$; x =velocidad del aire en m/s y y = temperatura del aire en °C

Cuadro 9. Porcentaje de disminución de FF calculado a partir del modelo lineal ajustado para RACT y RACL

T°/ V	RACT			RACL		
	1m/s	2m/s	3m/s	1m/s	2m/s	3m/s
50°C	38.122%	33.544%	28.966%	7.428%	18.168%	28.908%
60°C	31.842%	27.264%	22.686%	8.468%	19.208%	29.948%
70°C	25.562%	20.984%	16.406%	9.508%	20.248%	30.988%

Dimensión fractal de contorno (DF_C) de las RACT. Respecto a los valores de DF_C , para las RACT, estos se incrementaron con el aumento en la temperatura del aire (Cuadro 11 y Figuras 29 y 34), es decir, la rugosidad de la superficie de las RACT fue mayor al aumentar las condiciones de secado. Posiblemente altas temperaturas de secado generaron elevados gradientes de humedad entre la superficie del material y el aire de secado, provocando un mayor estrés superficial y por lo tanto una mayor rugosidad (Ver imágenes de SEM en las Figuras 36-44). Estos resultados concuerdan con los obtenidos para el secado de rodajas de papa, por Campos, 2007. Por lo tanto, las fibras cortas dispuestas verticalmente en la muestras, fueron vulnerables al encogimiento y deformación superficial, debido a una contracción de las mismas que impidió el progreso en el encogimiento interno de la muestra, dando como resultado un menor encogimiento y deformación global con el aumento en las condiciones de secado.

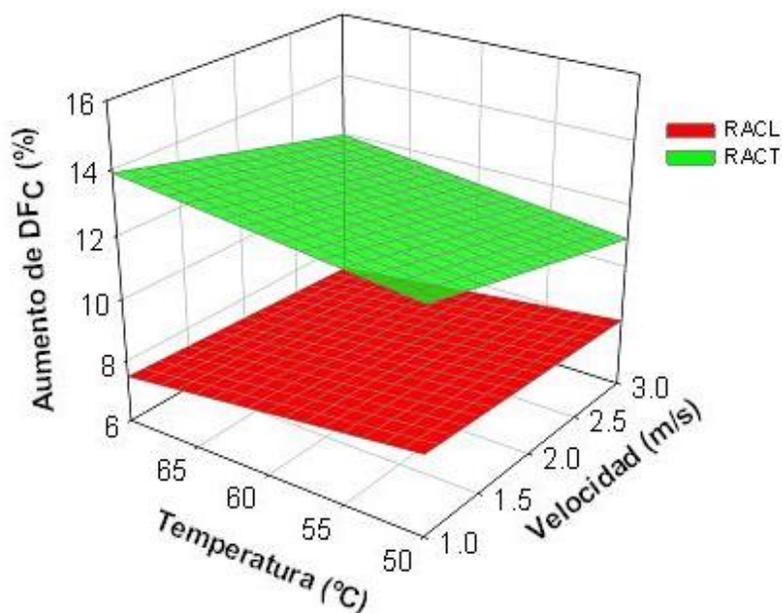


Figura 34. Superficies de respuesta del porcentaje de aumento de DF_c

Cuadro 10. Parámetros obtenidos de la regresión lineal para cada variable del proceso de secado (Valores correspondientes al porcentaje de disminución de DF_c).

	RACT		RACL	
Parámetro	Valor	Dependencia	Valor	Dependencia
y₀	11.18*	0.9815	11.34*	0.9867
a	-0.97*	0.8421	-0.17**	0.8601
b	0.05	0.9795	-0.05*	0.9835
Ecuación lineal	$f = 11.18 - 0.9740x + 0.052y, R^2 = 0.74$		$f = 11.34 - 0.179x - 0.052y, R^2 = 0.86$	

*P<0.05 y **P=0.1; x=velocidad del aire en m/s y y= temperatura del aire en °C

Porcentajes de disminución de AP, FF y ML al final del secado para las RACL. Respecto a los resultados obtenidos para RACL, contrariamente a lo ocurrido para las RACT, las pérdidas de AP, ML y FF fueron mayores con el aumento en la temperatura y

velocidad del aire de secado (Cuadros 5, 7 y 9, Figuras 28, 31-33). En este caso, las condiciones de secado influyeron directamente en el encogimiento y deformación de las muestras. Resultados similares fueron encontrados durante el secado de cubos de zanahoria (Kerdpiboon, 2007). Es posible asumir, entonces que no hubo un encogimiento superficial elevado que interfiriera con el encogimiento global de la muestra al aumentar las condiciones de secado (Ver imágenes de SEM en las Figuras 45-47), esta explicación se complementa con los resultados obtenidos para DF_C . En las Figuras 28 y 34, se observa que el aumento en DF_C del contorno de las muestras, fue mayor al disminuir la temperatura y velocidad del aire (Cuadro 11). Es decir la rugosidad fue menor al incrementar las condiciones de secado, indicando una baja deformación superficial a temperaturas y velocidades altas. Es posible argumentar, que las fibras largas dispuestas horizontalmente en las RACL, fueron resistentes al encogimiento y deformación superficial conforme la temperatura y velocidad del aire aumentaron, lo cual, permitió el progreso en el encogimiento interno de las muestras, dando como resultado un mayor encogimiento y deformación global con el aumento en las condiciones de secado.

Cuadro 11. Porcentajes de aumento de DF_C calculados a partir del modelo lineal ajustado para RACL y RACT

T°/ V	RACT			RACL		
	1m/s	2m/s	3m/s	1m/s	2m/s	3m/s
50°C	12.806%	11.832%	10.858%	8.561%	8.382%	8.203%
60°C	13.326%	12.352%	11.378%	8.041%	7.862%	7.683%
70°C	13.846%	12.872%	11.898%	7.521%	7.342%	7.163%

Al comparar los niveles de encogimiento, deformación y rugosidad obtenidos al final del secado, entre los dos tipos de muestra, pudo concluirse que existió una mayor disminución de AP, ML y FF así como también un mayor aumento en DF_C para las RACT que para las RACL para todas las condiciones de secado. Las diferencias entre los porcentajes de disminución de AP, FF y ML y el porcentaje de aumento en DF_C entre RACT y RACL fueron significativas ($P < 0.05$). Por lo tanto es posible afirmar que el encogimiento, la deformación y la rugosidad en las RACT fueron mayores.

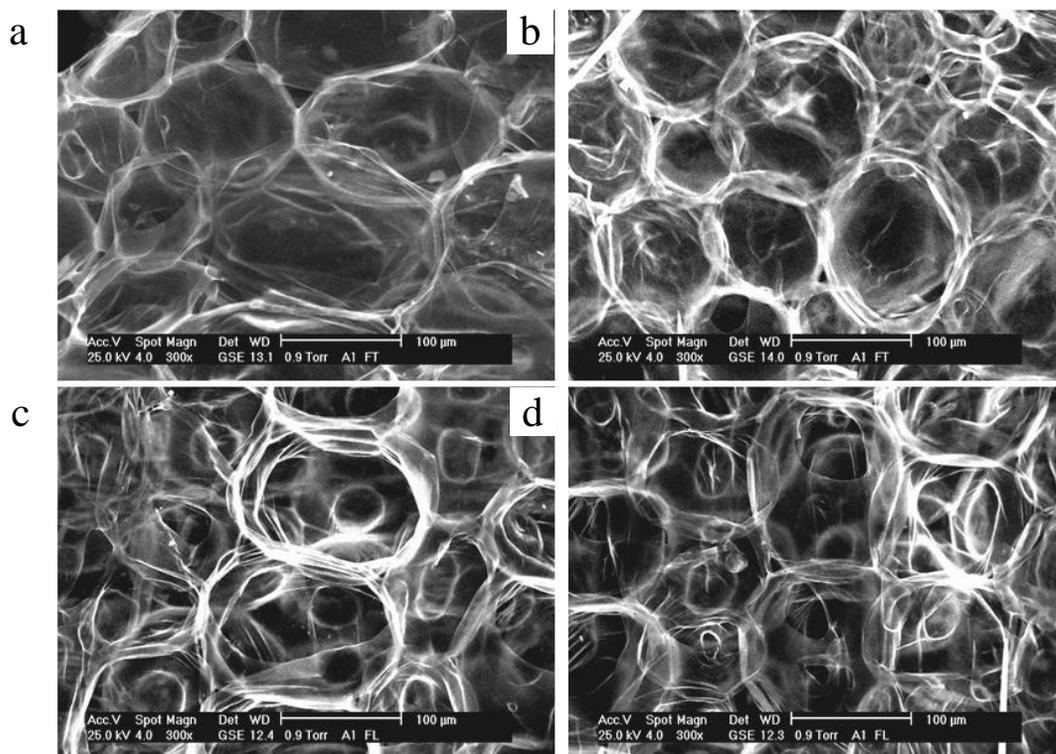


Figura 35. Imágenes de MEBA para tejido de Agave fresco. (a) y (b) RACT; (c) y (d) RACL

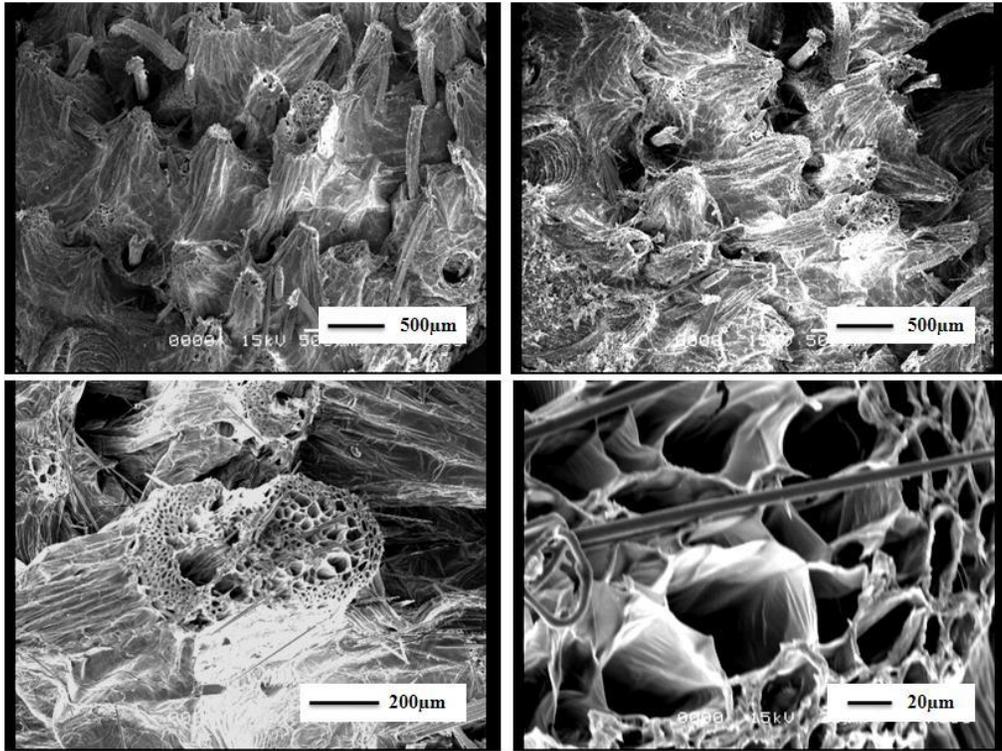


Figura 36. Imágenes de MEB para RACT a 50 °C y 1 m/s

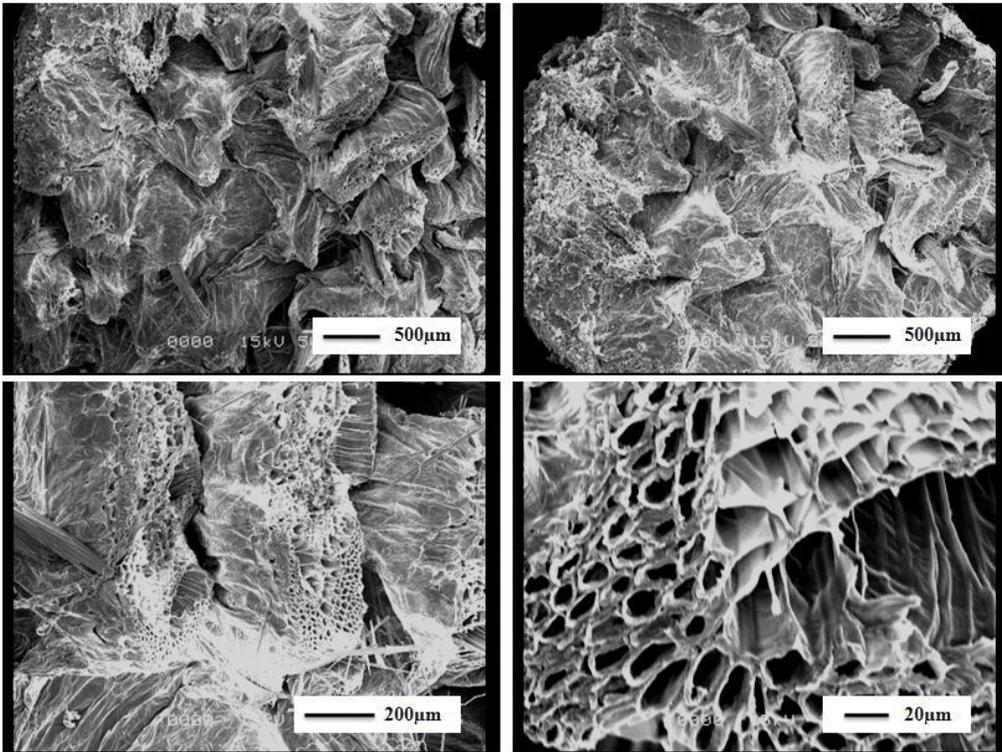


Figura 37. Imágenes de MEB para RACT a 50 °C y 2 m/s

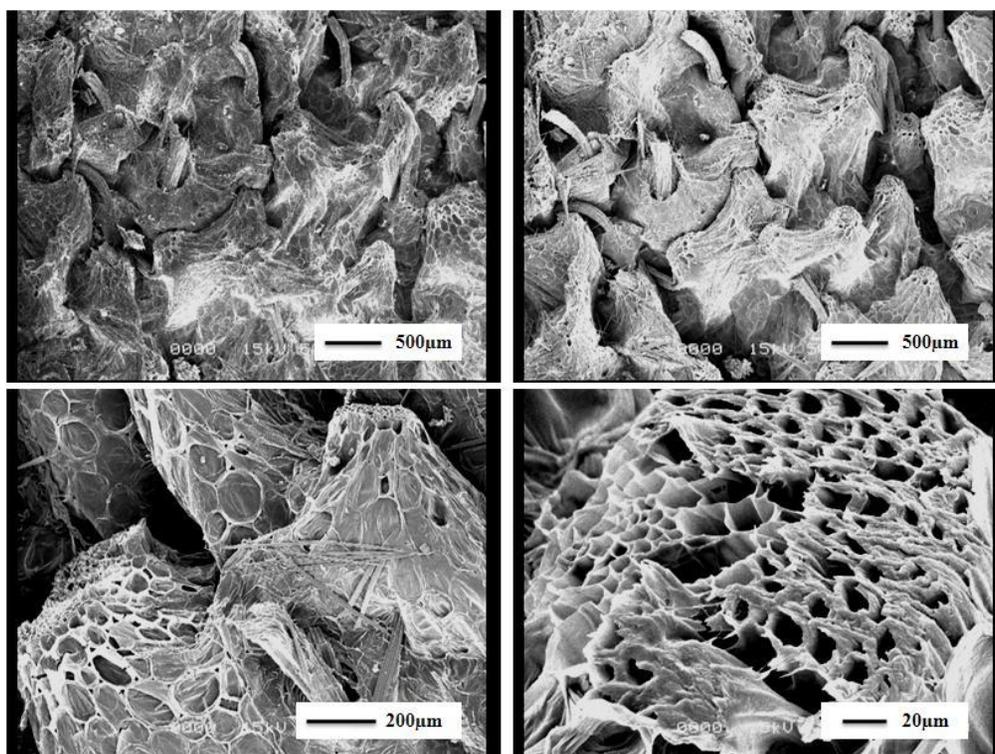


Figura 38. Imágenes de MEB para RACT a 50 °C y 3 m/s

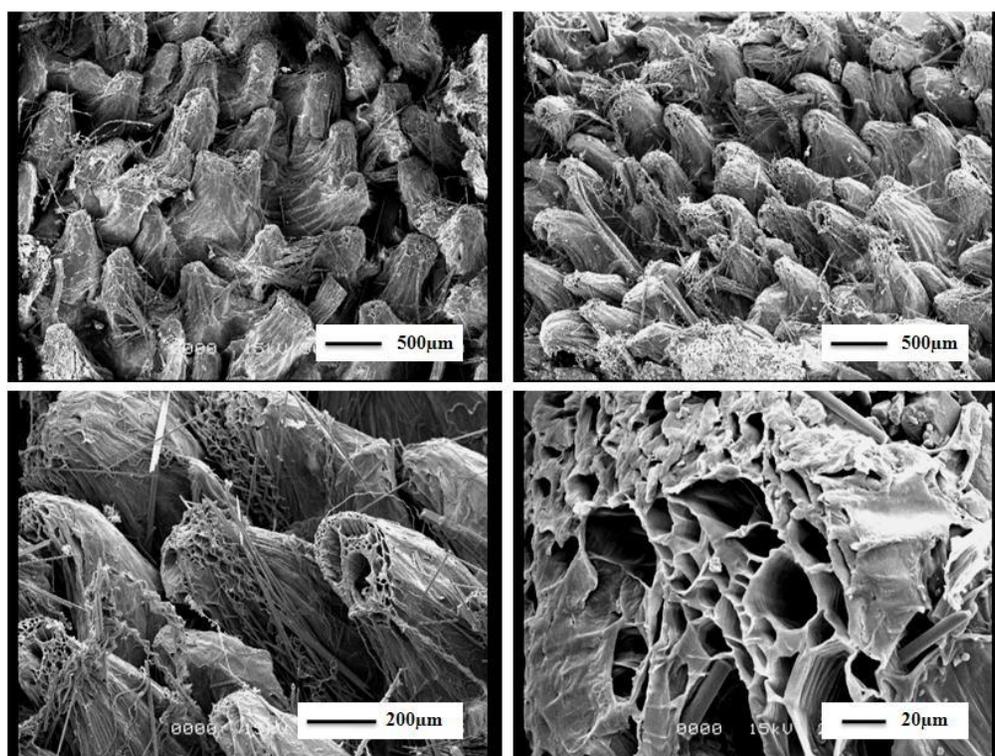


Figura 39. Imágenes de MEB para RACT a 60 °C y 1 m/s

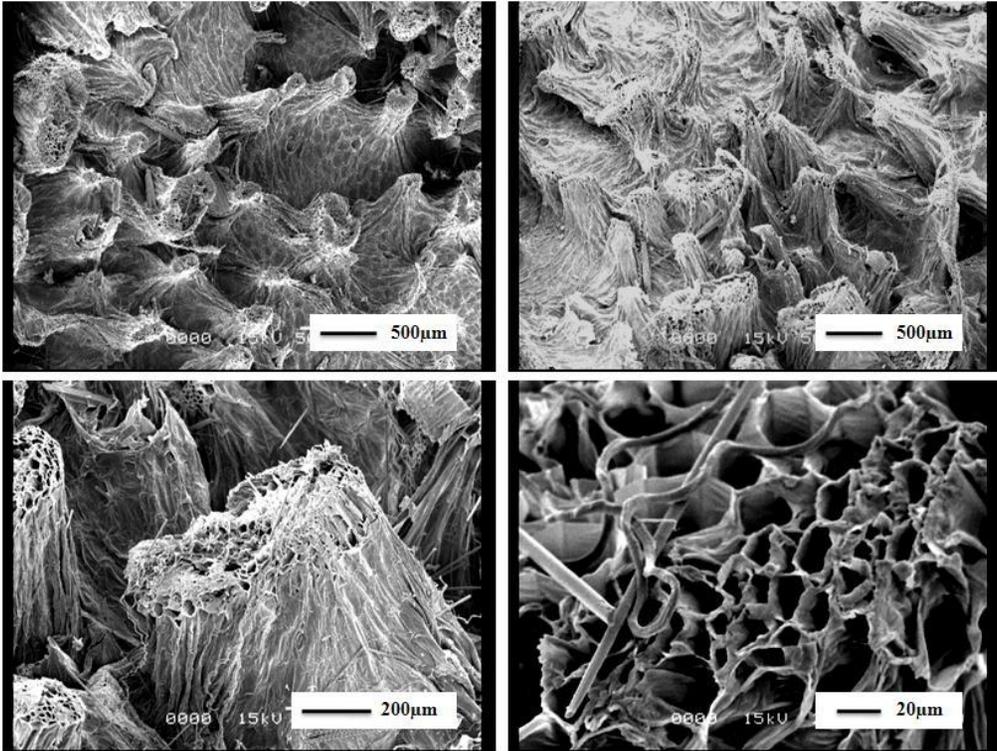


Figura 40. Imágenes de MEB para RACT a 60 °C y 2 m/s

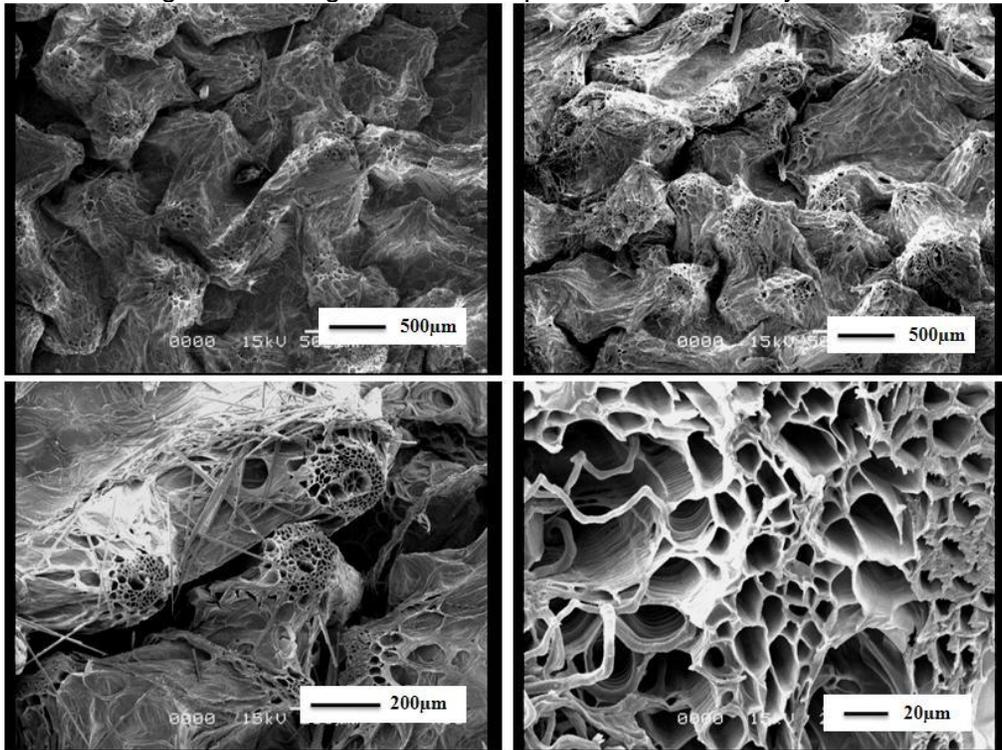


Figura 41. Imágenes de MEB para RACT a 60 °C y 3 m/s

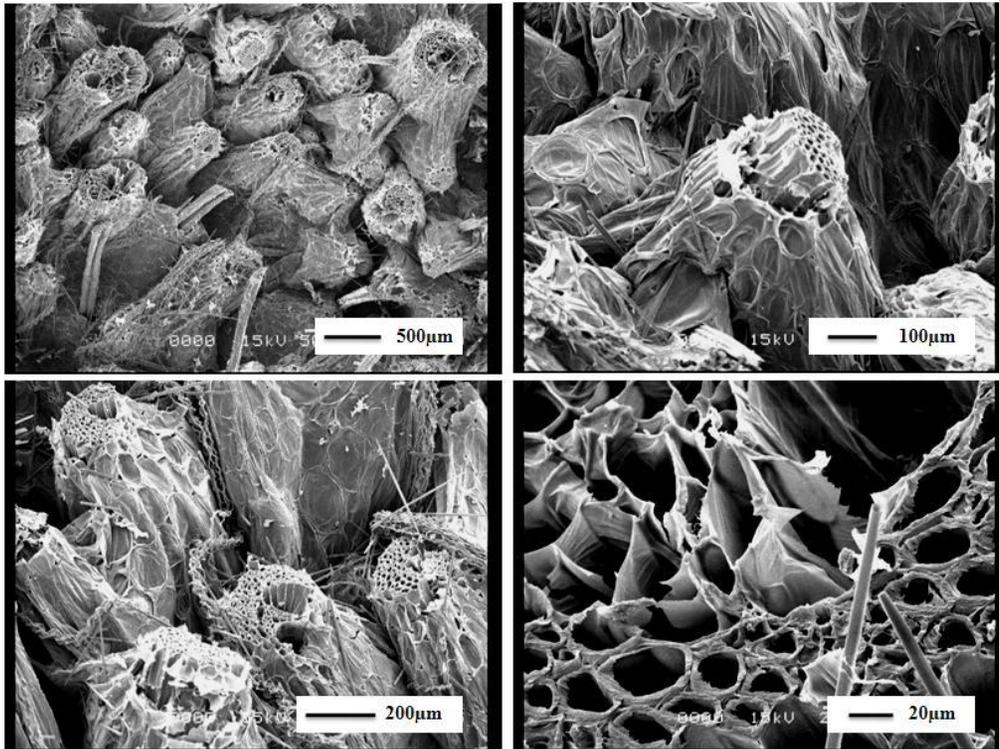


Figura 42. Imágenes de MEB para RACT a 70 °C y 1 m/s

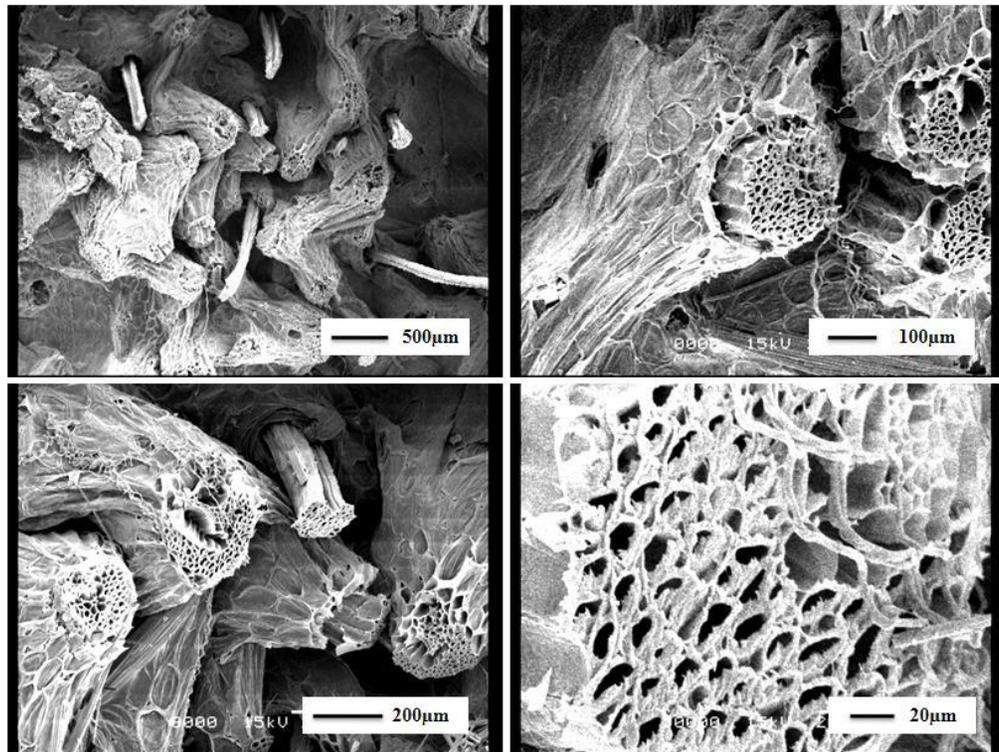


Figura 43. Imágenes de MEB para RACT a 70 °C y 2 m/s

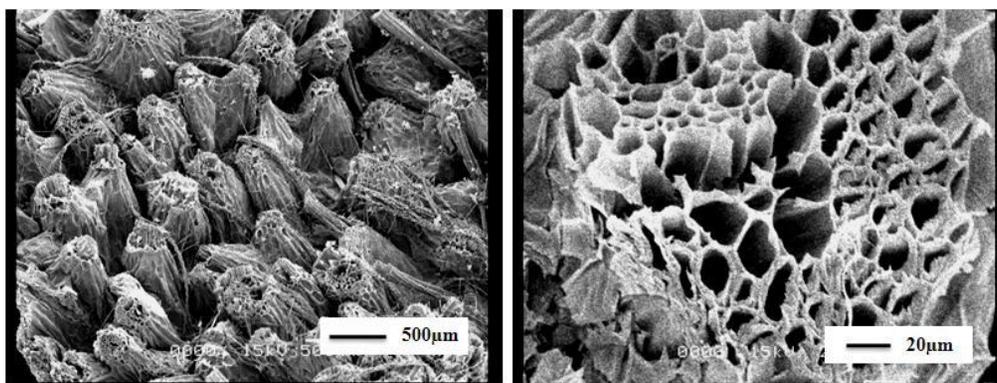


Figura 44. Imágenes de MEB para RACT a 70 °C y 3 m/s

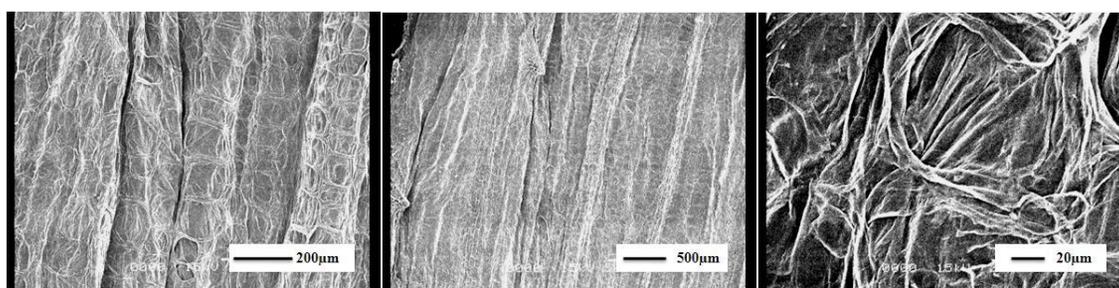


Figura 45. Imágenes de MEB para RACL a 50 °C y 2 m/s

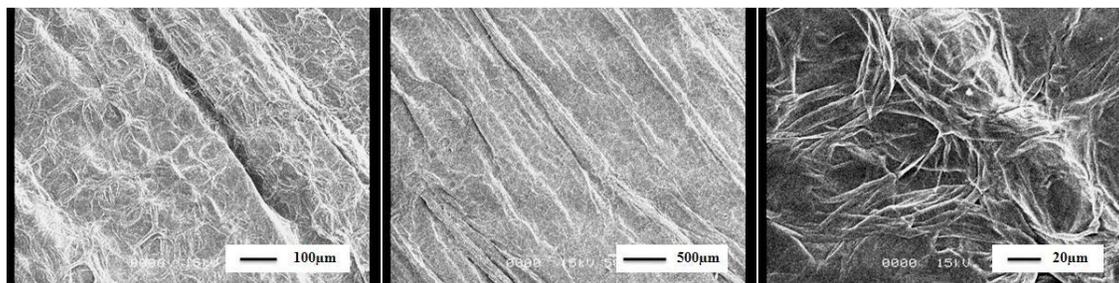


Figura 46. Imágenes de MEB para RACL a 60 °C y 2 m/s

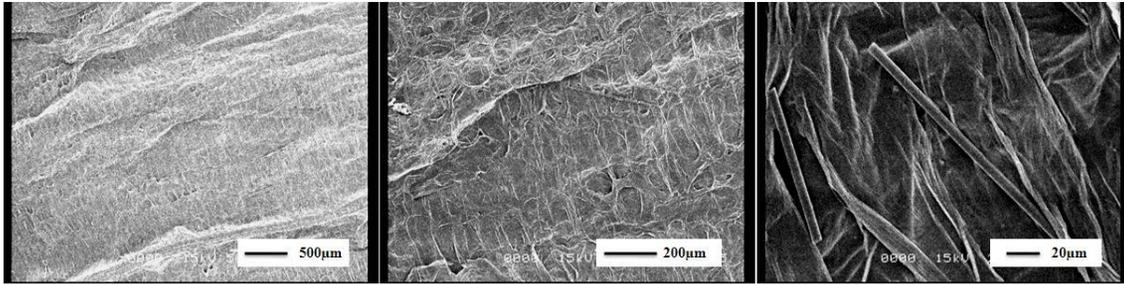


Figura 47. Imágenes de MEB para RACT a 70 °C y 2 m/s

Evaluación del punto central del diseño experimental del proceso de secado

Cinéticas de secado. El contenido inicial de humedad en las muestras fue de $94.5 \pm 0.5\%$ (b.s.). La Figura 48 muestra las cinéticas de secado a 60°C y 2m/s para RACL y RACT. En ellas se observa que durante los primeros 40 minutos de secado existió una separación gradual entre las curvas de secado y la pérdida de humedad entre ellas fue similar. Posteriormente a ese tiempo y hasta los 90 minutos de secado hubo una marcada separación entre las cinéticas de RACT y RACL, presentando esta última una pérdida de humedad mayor. En el periodo de 0-40 minutos de secado, la pérdida de humedad en el material estuvo principalmente influenciada por las condiciones de secado externas (velocidad y temperatura del aire), teniendo la estructura poca influencia en el proceso. En el periodo de 40-90 minutos de secado, los valores de X/X_0 entre RACT y RACL fueron significativamente diferentes, posiblemente en este intervalo, la estructura del material fue el factor controlante en la pérdida de humedad en el material, indicando que el arreglo estructural de las RACL presentó menos resistencia a la pérdida de humedad que en el caso de las RACT. Después de los 90 minutos de secado, ambas curvas alcanzaron su humedad de equilibrio, RACL alcanzó valores constantes de humedad a los 90 minutos de secado, mientras que RACT los obtuvo a los 100 minutos (Kerdpi boon, 2007, Foust, 1979).

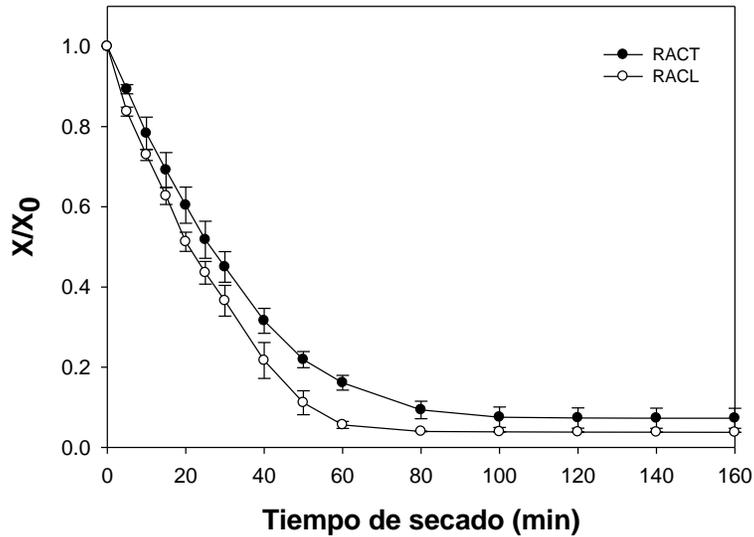


Figura 48. Variación de X/X_0 durante el secado a 60°C y 2 m/s

Actividad de agua (a_w)

La Figura 49, muestra la variación de a_w durante el secado a 60°C y 2 m/s para las RACT y RACL. Para los dos tipos de corte, se observa la presencia de dos periodos de decrecimiento de a_w , las cuales coincidieron con las encontradas para las cinéticas de secado. La primera de 0 a 40 minutos de secado fue de bajo decrecimiento en a_w y no hubo diferencia significativa entre los valores obtenidos de a_w para las RACT y RACL; el segundo periodo de 40 a 120 minutos de secado, se caracterizó por ser de elevado decrecimiento de a_w , existiendo un rápido y mayor decrecimiento en los valores de a_w de las RACL que en los valores de RACT.

Estos resultados pueden explicarse nuevamente en función de los cambios estructurales que sufrieron las muestras durante el secado. En el primer periodo, la influencia del arreglo estructural, encogimiento y deformación, sobre la cantidad de agua libre removida fue poco significativa, ya que las RACT y RACL presentaron valores similares de a_w . A partir de las cinéticas de secado, se observa que durante los primeros 40 minutos de secado, la cantidad de agua removida para las RACT fue del 70% y para las RACL del 77%. Durante el segundo periodo, la cantidad de agua eliminada, fue diferente para ambas muestras, siendo menor para las RACT. En el caso

de las RACL, el bajo encogimiento y deformación presentes, influyeron en que la disponibilidad de agua fuera elevada, descendiendo rápidamente durante el secado y alcanzando sus valores mínimos antes que en el caso de RACT. El encogimiento y deformación drásticos en RACT, influyeron en la disponibilidad de agua, aumentando la retención de la misma y por lo tanto manteniéndose siempre valores más elevados de a_w que en el caso de RACL.

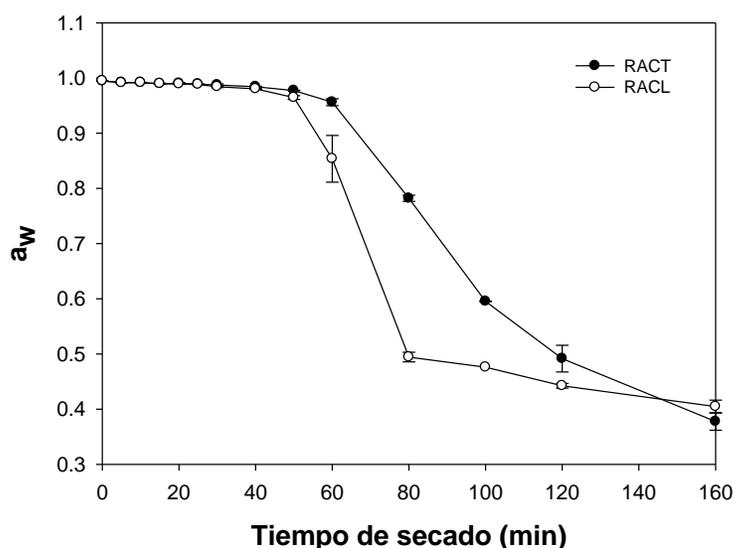


Figura 49. Variación de a_w durante el secado a 60°C y 2 m/s

Cambios en espesor y volumen de RACT y RACL durante el secado

Las Figuras 50 y 51 muestran las variaciones en espesor y volumen de RACT y RACL durante el secado. En ellas, se observan dos periodos importantes de pérdida de volumen y espesor. Los cuales coinciden con los encontrados para las cinéticas de secado y de a_w . Durante los primeros 40 minutos de secado, V/V_0 y L/L_0 disminuyeron gradualmente, y no hubo diferencias significativas entre RACT y RACL. Durante el segundo periodo (40-100 minutos) de secado, la pérdida de espesor y volumen fue mayor para RACL que para RACT. El espesor para RACT decreció 56% mientras que para RACL fue del 83%.

Los valores de V/V_0 se relacionaron con los valores de L/L_0 a través del exponente fractal (d) (Figura 52). Durante los primeros 40 minutos de secado, el exponente fractal d , aumentó de 1.552 ± 0.126 a 1.662 ± 0.111 para RACT y decreció de 1.471 ± 0.092 a 1.11 ± 0.147 para RACL. Transcurrido este periodo de tiempo, d se incrementó para ambas muestras, alcanzando valores de 1.848 ± 0.070 para RACL y 2.394 ± 0.128 RACT. Estos resultados indicaron que el encogimiento fue no isotrópico para RACT y RACL. También es importante puntualizar que RACT presentó un encogimiento más heterogéneo comparado con el sufrido en RACL.

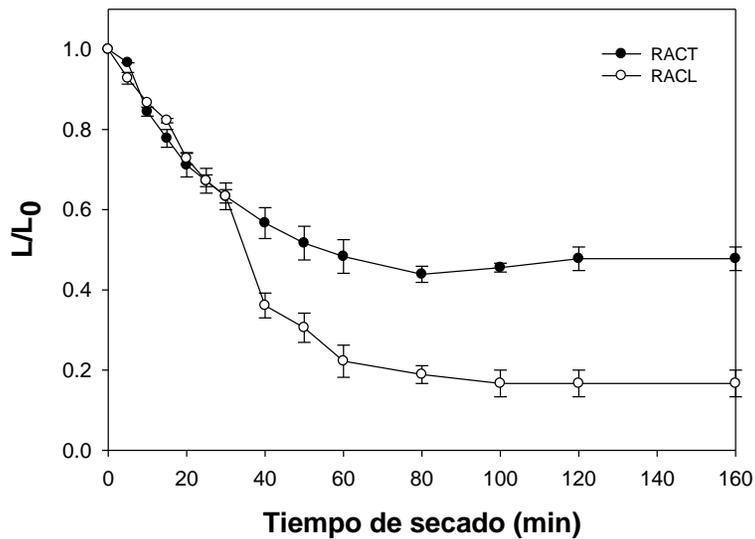


Figura 50. Variación de L/L_0 durante el secado a 60°C y 2m/s

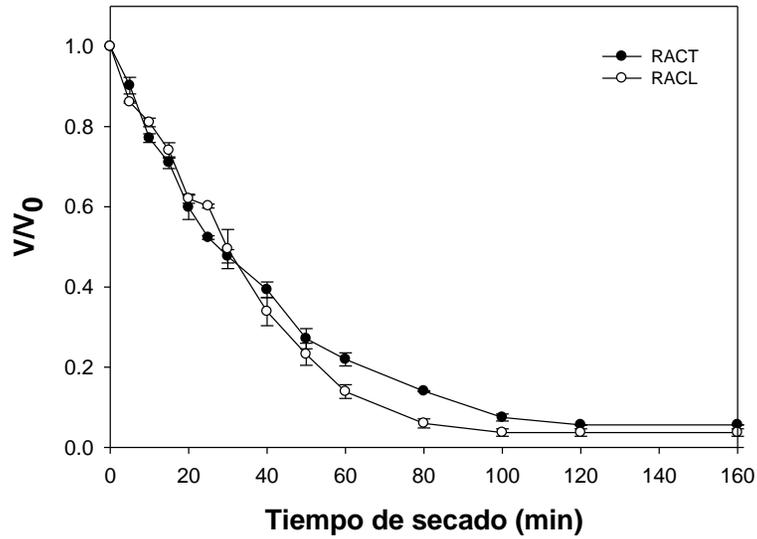


Figura 51. Variación de V/V_0 durante el secado a 60°C y 2 m/s

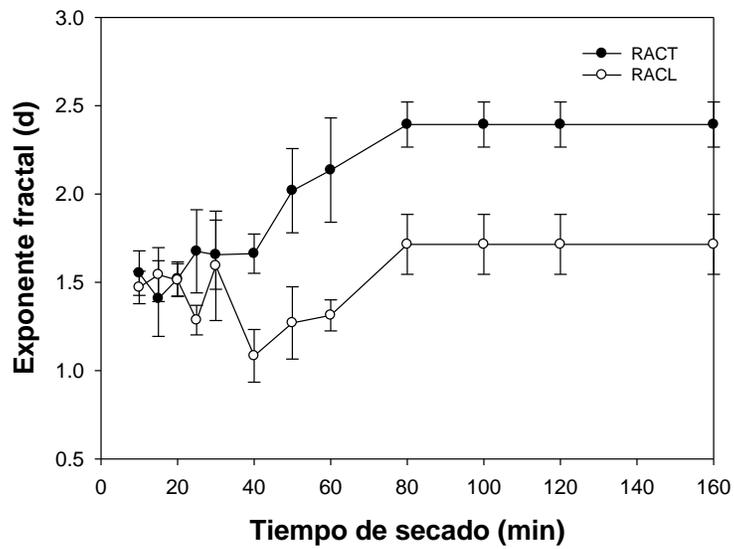


Figura 52. Variación del exponente fractal durante el secado a 60°C y 2 m/s

Estudios macroscópicos de RACL y RACT durante el secado convectivo

Las Figuras 53-56, muestran las variaciones de PA, FF, ML y DF_C en función del tiempo de secado para las imágenes de la vista superior y lateral de RACT y RACL respectivamente. Como se mencionó en el apartado de la discusión de los resultados del diseño experimental completo de secado, los cambios más notables en PA, SF, ML y DF_C ocurrieron durante los primeros 40 minutos de secado, los cuales fueron debidos a la gran cantidad de agua perdida en las muestras (70-80%); transcurrido este tiempo, los parámetros morfométricos disminuyeron lentamente hasta alcanzar valores constantes.

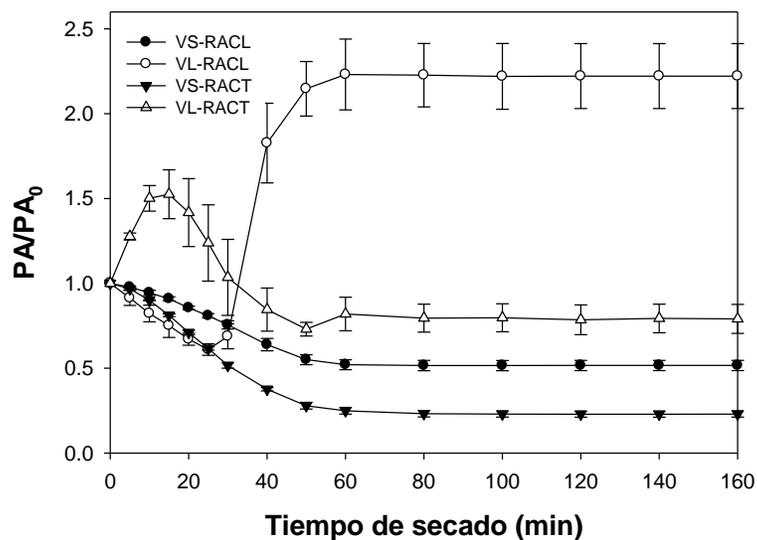


Figura 53. Variación de AP/AP_0 durante el secado a 60°C y 2 m/s

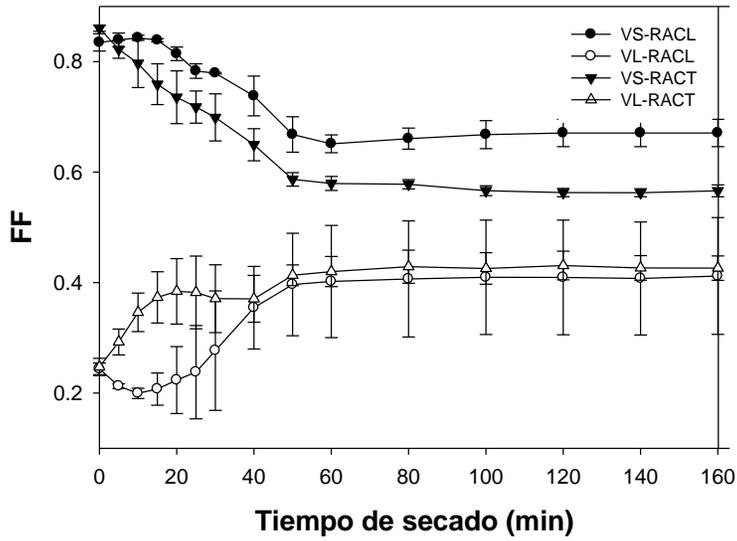


Figura 54. Variación de FF/FF_0 durante el secado a 60°C y 2m/s

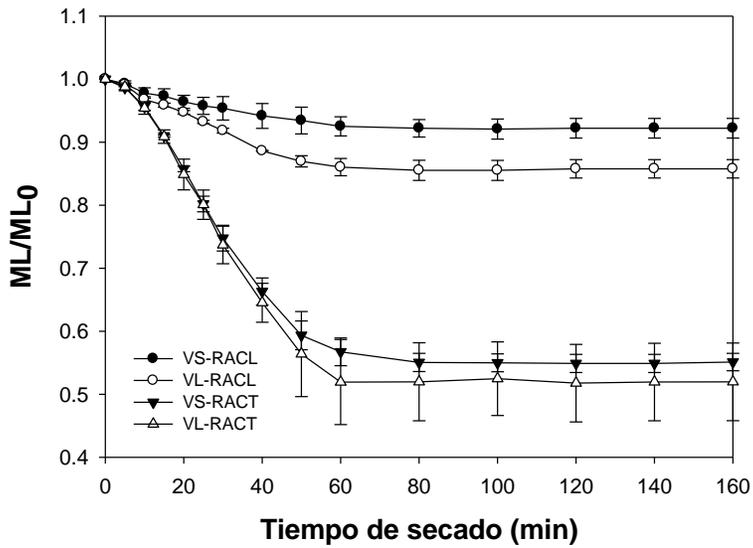


Figura 55. Variación de ML/ML_0 durante el secado a 60°C y 2m/s

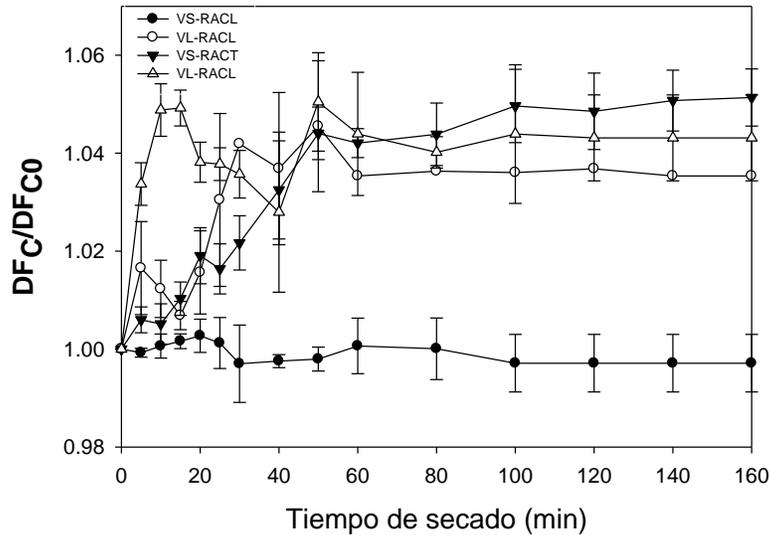


Figura 56. Variación de DF_C/DF_{C0} durante el secado a 60°C y 2m/s

Encogimiento y deformación en las RACL. Respecto a la vista superior de las RACL, el AP, FF y ML decrecieron durante el primer periodo de secado (40 minutos), permaneciendo casi constante después. La pérdida total de AP, FF y ML fueron del 48%, 22% y 7.8% respectivamente (Figuras 53- 55).

Respecto a la vista lateral de RACL, AP disminuyó un 39% durante los primeros 25 minutos de secado, sin embargo, transcurrido este tiempo, el AP se incrementó debido a la deformación y doblamiento en la muestra (Figuras 28, 53-55). De cualquier forma, la disminución total del espesor fue del 83%, valor que puede suplir, los valores del encogimiento total del AP en la vista lateral, debido a que representa el encogimiento real sufrido en la muestra. El FF decreció durante los primeros 10 minutos de secado (18%), y aumentó después debido al doblamiento de la muestra, el FF final aumentó el 45% de su valor inicial. ML se mantuvo decreciendo durante todo el proceso de secado, y su disminución total fue del 14%. Estos resultados muestran que el encogimiento en grosor fue mayor al encogimiento radial o de la vista superior, debido a que las fibras largas ofrecieron una mayor resistencia al encogimiento en la dirección radial que en la dirección axial. Los valores de (FD_C/ FD_{C0}) para ambas vistas, se incrementaron durante el primer periodo de secado manteniéndose casi constantes después e

indicando que los contornos de las muestras incrementaron su rugosidad debido a la deformación ocurrida en ellas (Figura 56).

Encogimiento y deformación en las RACT. Respecto a la vista superior de RACT, la pérdida total de AP, FF, ML fue del 77%, 34% y 45% respectivamente. El comportamiento del AP/AP_0 , FF/FF_0 y ML/ML_0 de la vista superior del RACT, con respecto al tiempo de secado, siguió la misma tendencia que en el caso de los valores obtenidos para el AP de la vista superior del RACL (Figuras 53-55). Sin embargo, las pérdidas totales del AP, FF y ML fueron significativamente más elevadas para la vista superior de RACT ($P < 0.05$).

Respecto a la vista lateral para RACT, AP y FF se incrementaron durante los primeros 15 minutos de secado, debido nuevamente a la deformación ocurrida en la muestra, transcurrido este tiempo AP decreció hasta los 40 minutos y FF se mantuvo constante hasta el final del secado; el incremento total de FF fue del 50% (Figuras 53-55).. La pérdida total de PA fue del 21%, pero recordemos, que la disminución total del espesor fue del 56% y que este resultado se podría tomar como un valor más confiable para el encogimiento en la dirección axial de la muestra. ML decreció durante el primer periodo de secado y después mantuvo valores constantes. ML decreció el 48% de su valor inicial. Estos resultados indican que existió un mayor encogimiento de RACT en la dirección radial que en la dirección axial debido a que las fibras rígidas cortas presentaron una mayor resistencia al encogimiento y deformación en el eje axial que en el eje radial. Los valores de FD_C / FD_{C0} para ambas vistas, se incrementaron durante el primer periodo de secado manteniéndose casi constantes después e indicando que los contornos de las muestras incrementaron su rugosidad debido a la deformación ocurrida en ellas (Figura 56).

Dados estos resultados, puede concluirse que el encogimiento global para RACL y RACT fue similar, pues, al realizar un análisis del encogimiento en cada vista, puede observarse que cada tipo de muestra tuvo niveles de encogimiento similares, cuando la resistencia en las fibras fue baja dada la posición de las mismas en la muestra. Sin embargo, ML global fue significativamente menor para RACT que para RACL en ambas vistas y FF se conservó más para RACL. Por lo tanto, parece razonable asumir que el tejido formado por estructuras rígidas largas o fibras (RACL), orientadas paralelamente

al eje radial de las muestras tuvo una mayor resistencia al encogimiento y deformación durante el secado que aquel formado por estructuras rígidas cortas orientadas perpendicularmente al eje radial de la muestra, estos resultados concuerdan con los obtenidos por Mulet y col, 2000, ellos encontraron que la orientación de las estructuras rígidas en coliflor influyeron en el grado de encogimiento del material . Por lo tanto, es posible asumir que el grado de encogimiento y más aún el grado de deformación ocurridos en RACT y RACL dependieron de la orientación de las estructuras rígidas en las muestras.

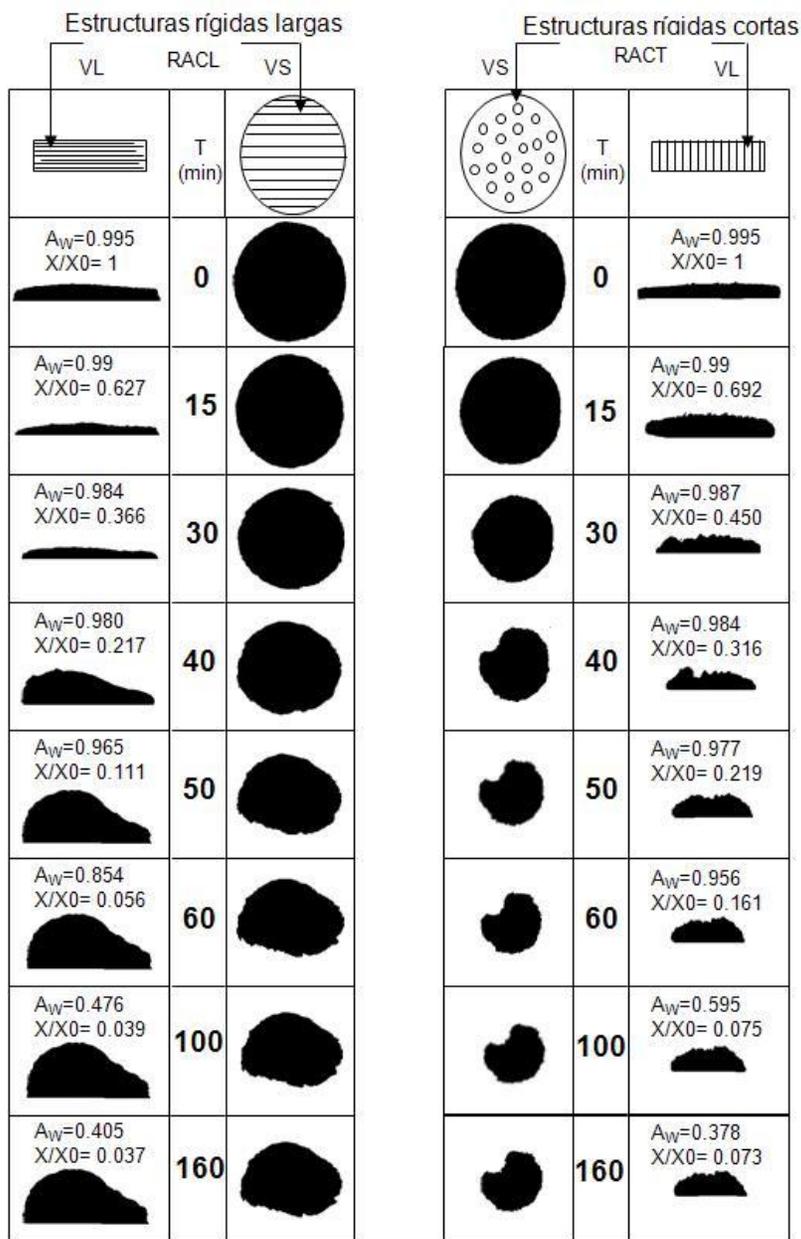


Figura 57. Galería de imágenes de RACL y RACT durante el secado a 60°C y 2m/s

Estudios microscópicos de RACL y RACT durante el secado

Características estructurales del tejido de Agave. Las Figuras 58-60 muestran galerías de estereomicrografías y micrografía de luz del tejido de Agave fresco en secciones transversales y longitudinales con el fin de visualizar el arreglo estructural presente en RACT y RACL. Respecto a las imágenes correspondientes a RACT (Figura 58 y 59), se puede observar que el tejido de la hoja de Agave es un tejido heterogéneo porque está compuesto de tejido vascular (compuesto por el floema y xilema), fibras (esclerenquima) y tejido suave o parenquimático. Las fibras del xilema son largas, flexibles y resistentes y las fibras del esclerenquima son fibras de menor longitud que las del xilema, sin embargo, ambos tipos de fibras poseen paredes gruesas y lignificadas. Puede notarse que el tejido vascular se encuentra en gran cantidad para proporcionar una gran resistencia y rigidez a la hoja de Agave. En las imágenes correspondientes a RACL (Figuras 58 y 60), se puede observar de una forma más clara, la presencia de las fibras. En algunas células del parénquima pueden observarse la presencia de paquetes de cristales en forma de agujas. Estos cristales compuestos de oxalato de calcio, juegan un papel muy importante en los fenómenos de encogimiento y deformación en las muestras, principalmente en RACT, ya que, durante el secado del tejido, los cristales tendieron a salir de la célula rompiéndola, ocasionando severo daño estructural. En las imágenes de MEB para RACT, pueden observarse una gran cantidad de estas estructuras y el daño que causaron al tejido. Esta breve descripción del tejido de Agave, nos ayudará a entender el efecto de la microestructura en los procesos de deformación y encogimiento durante el proceso de secado llevado a cabo.

Cambios estructurales del tejido de Agave durante su secado observados mediante MEBA. La Figura 61, muestra micrografías de MEBA del tejido de Agave para RACT y RACL a tres tiempos de secado (0, 40 y 160 minutos). Las imágenes de tejido fresco para ambos tipos de corte, muestran células turgentes con una forma redondeada o isodiamétrica característica del tejido parenquimático. El tejido presenta células parenquimáticas con paredes celulares delgadas y algunos espacios intercelulares. A los 40 minutos de secado, las células se plasmolizaron y las paredes celulares presentaron pliegues, lo cual fue más marcado para RACT que para RACL. A los 160 minutos de secado, RACT presentaron elevados niveles de deformación, encogimiento

y ruptura celular; en el caso de RACL, las células presentaron paredes celulares altamente irregulares pero no se observó un colapsamiento drástico del tejido (Figuras 61 y 62).

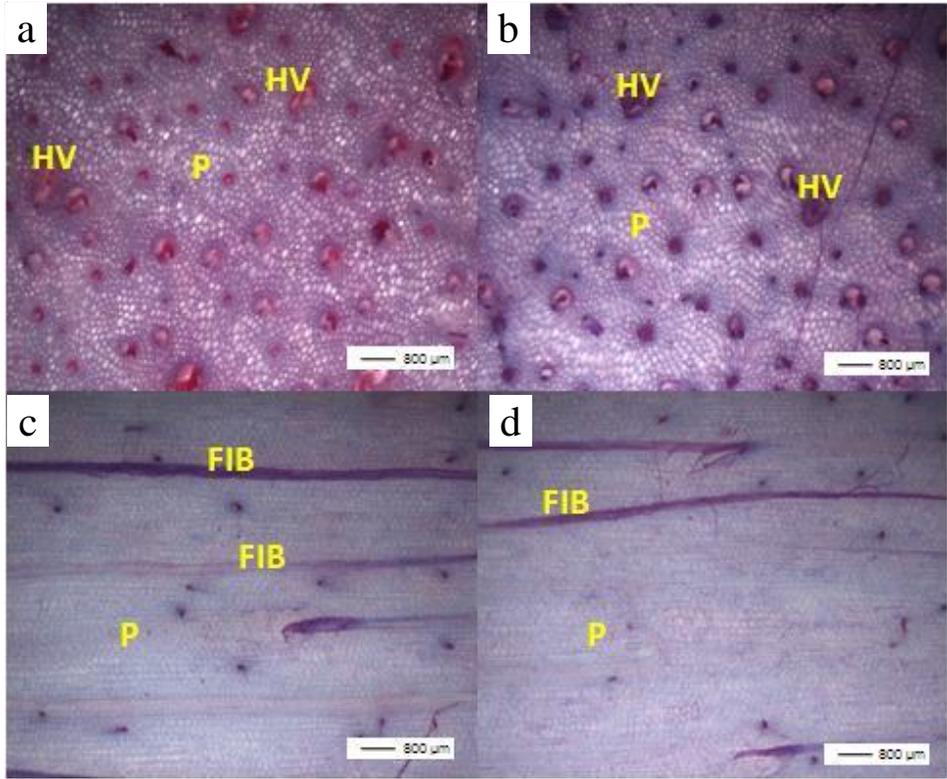


Figura 58. Estereomicrografías de tejido de Agave. (a) y (b) RACT; (c) y (d) RACL. P: Parénquima, HV: Haz Vascular, FIB: Fibras

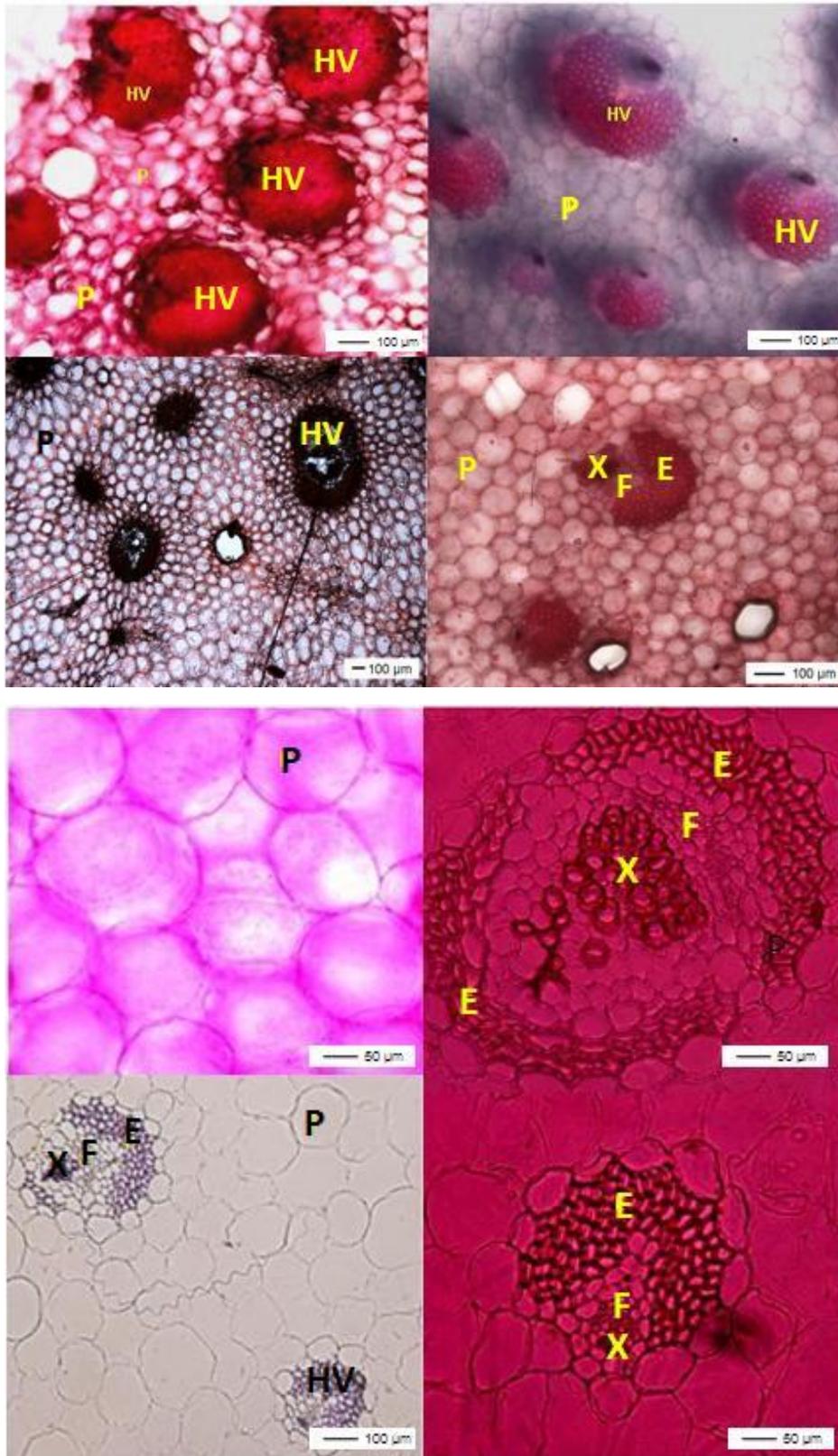


Figura 59. Micrografías de luz de RACT. P: Parénquima, HV: Haz Vascular, X: Xilema, F: Floema, E: Esclerénquima

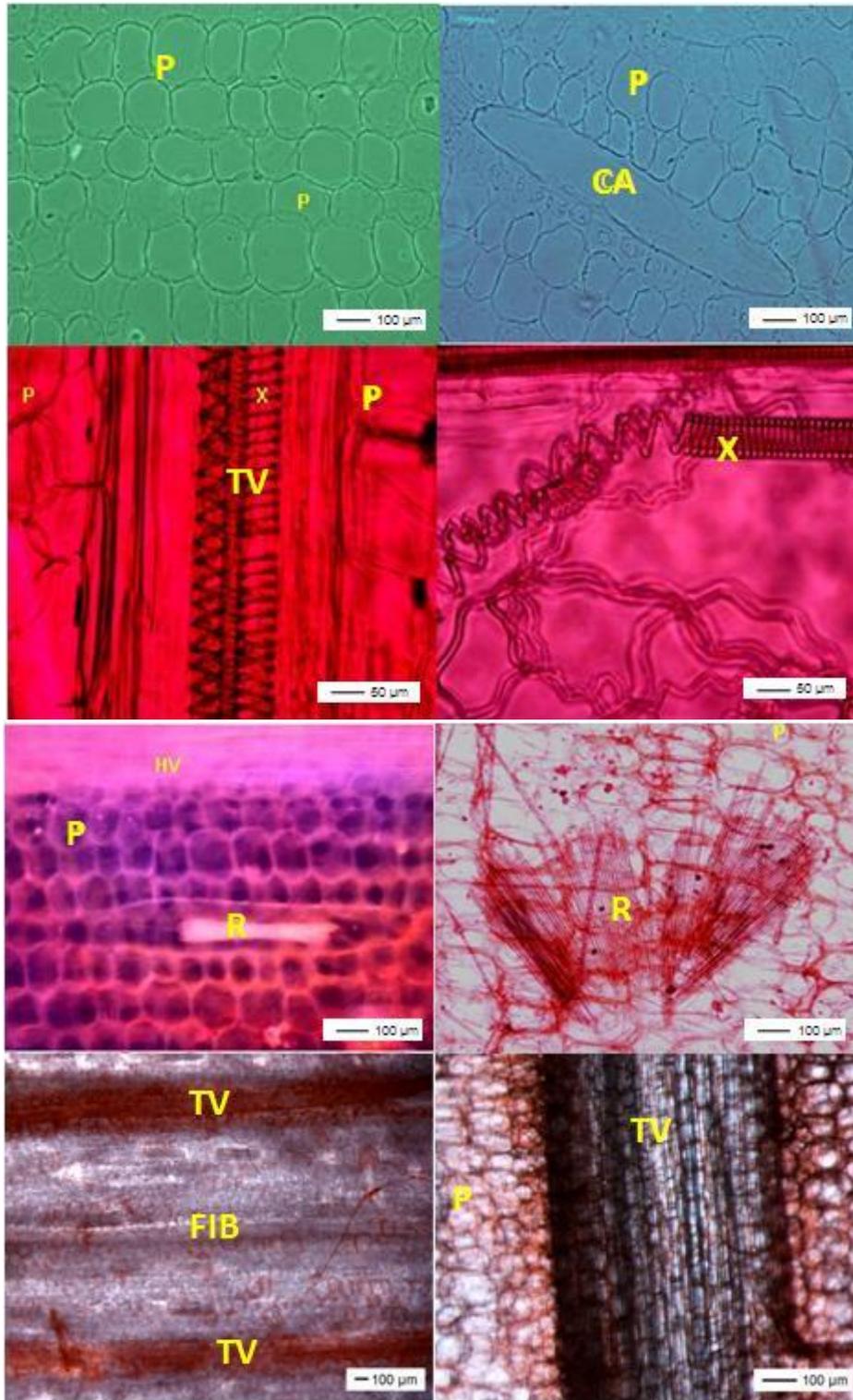


Figura 60. Micrograffías de luz de RACL. P: Parénquima, HV: Haz Vascular, CA: Cavity de Almacenamiento, X: Xilema, FIB. Fibras, R: Rafidios o cristales, TV: Tejido vascular

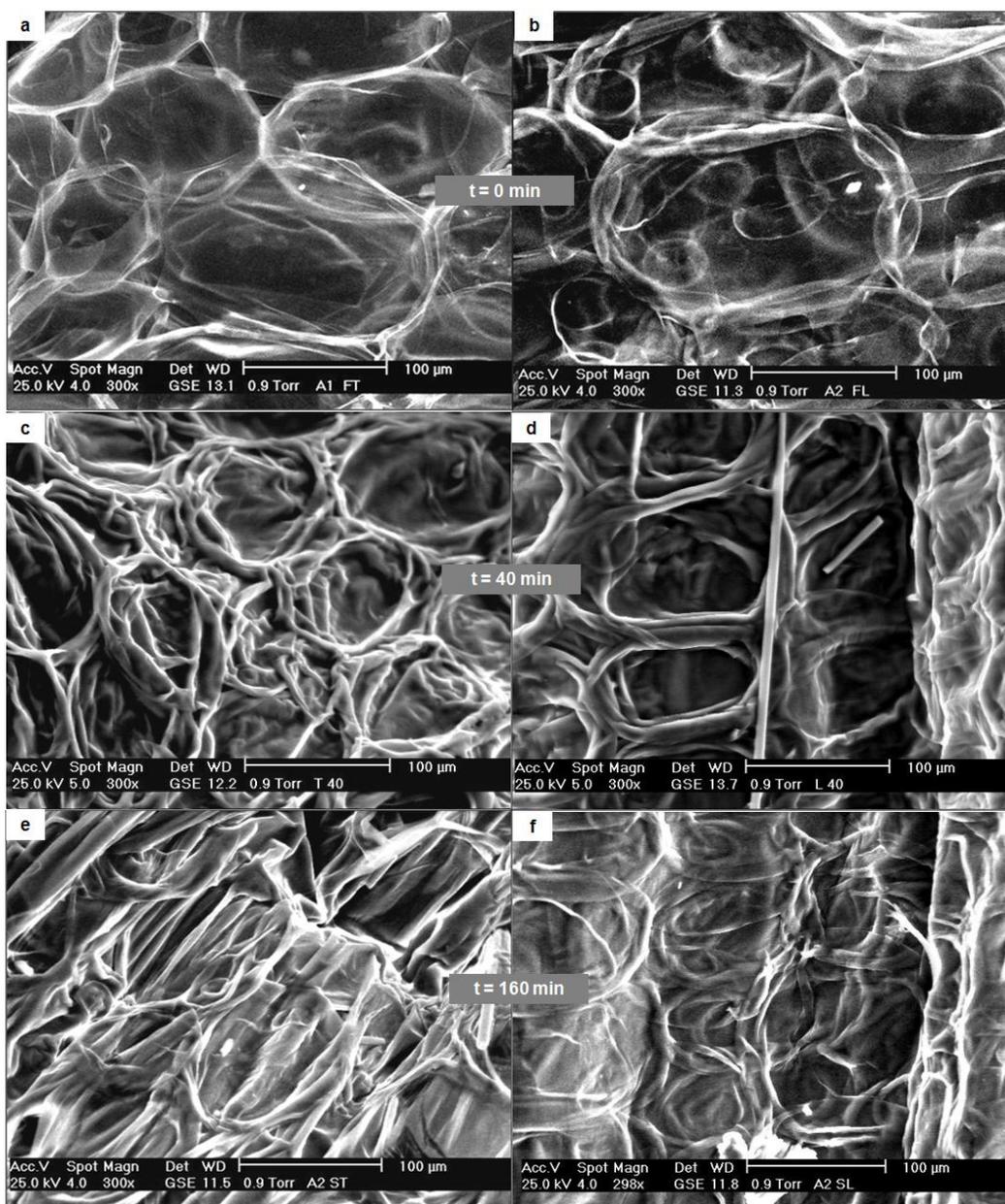


Figura 61. Micrografías de MEBA para RACT y RACL a diferentes tiempos de secado a 60°C y 2m/s . (a), (c) y (e) RACT, (b), (d) y (f) RACL

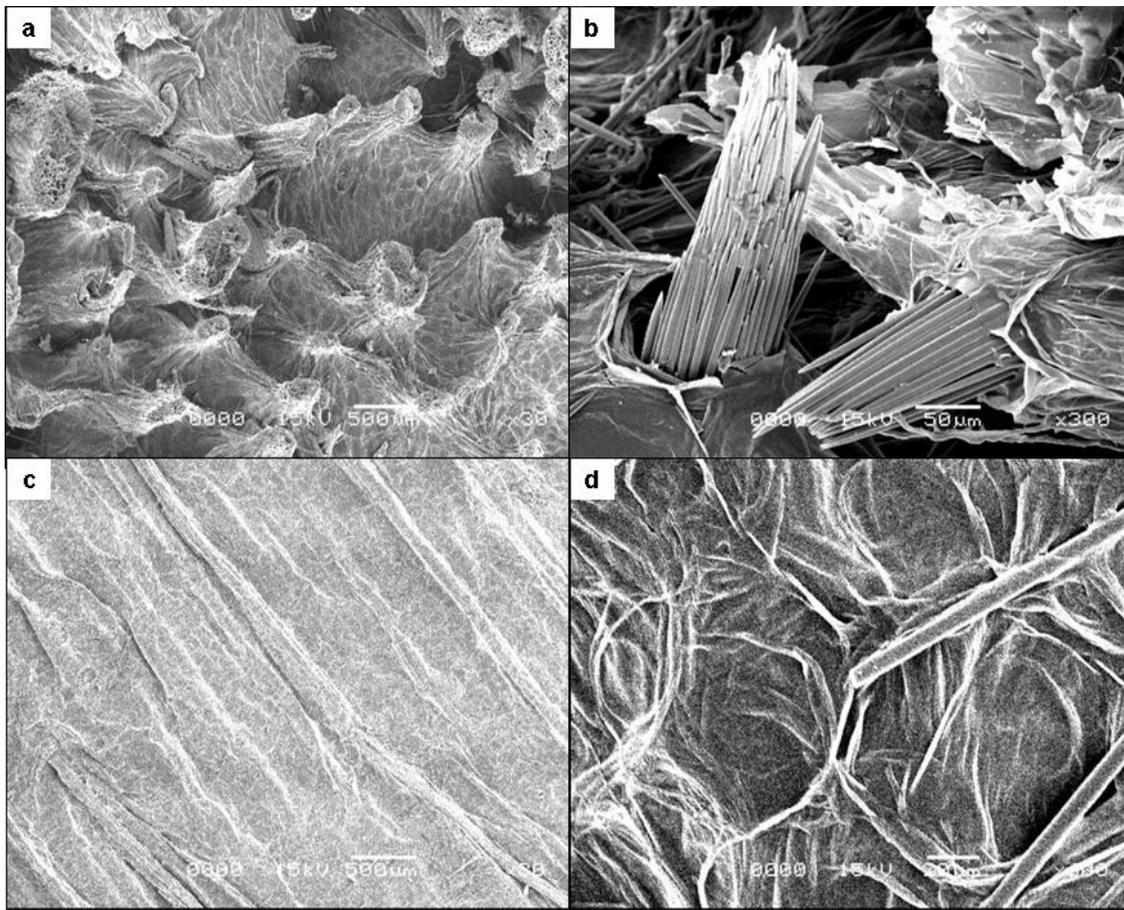


Figura 62. Micrografías de MEB para RACT y RACL a diferentes tiempos de secado a 60°C y 2m/s. (a) y (c) RACT, (b) y (d) RACL

Cuantificación del encogimiento y deformación a nivel celular. La Figura 63, muestra una galería de micrografías de luz del tejido de Agave fresco y deshidratado para RACT y RACL que se utilizaron para obtener, PA, ML, SF y DFC de las células. Al inicio del secado, el AP, de las células parenquimáticas fue igual a $11947 \pm 277 \mu\text{m}^2$ y $15373 \pm 446 \mu\text{m}^2$ para RACL y RACT respectivamente. Lo que significa que las células en RACT fueron de mayor tamaño que RACL. Al final del secado, las células deshidratadas tuvieron un AP de $6999 \pm 340 \mu\text{m}^2$ and $4748 \pm 163 \mu\text{m}^2$ para RACL y RACT respectivamente (41% y 69% de encogimiento). Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Lewicki y Pawlak, 2005, los cuales, mencionan que las células de papa de mayor tamaño, se encogieron más, que aquellas de menor tamaño.

FF de las células frescas para RACL fue menor (0.82 ± 0.03) al obtenido para las células frescas de RACT (0.86 ± 0.01). Esta diferencia en valores de FF, indica que las células para RACL fueron más alargadas que las correspondientes a las de RACT, las cuales, fueron cercanamente circulares. Las células deshidratadas presentaron un FF igual a 0.68 ± 0.01 para RACT y de 0.78 ± 0.01 para RACL. Es decir, las células deshidratadas del corte longitudinal, conservaron más su forma que las células del corte transversal. ML de las células frescas fue de $155\pm 2.58\mu\text{m}$ y $148\pm 1.91\mu\text{m}$, mientras que las células secas presentaron ML de $104\pm 1.84\mu\text{m}$ y de $116\pm 3.07\mu\text{m}$ para RACT y RACL respectivamente.

Dimensión fractal del contorno celular. La irregularidad del contorno celular se cuantificó a través del DFC. Inicialmente las paredes celulares lucieron lisas, efecto que se reflejó en los valores de DFC para RACT y RACL (1.056 ± 0.002 y 1.056 ± 0.001 respectivamente). Durante el secado, la humedad migró del interior de las células hacia el exterior de las mismas, dando lugar a estreses internos, produciendo el encogimiento y deformación celular e incrementando la tortuosidad del contorno celular. Estos hechos, se reflejaron en el incremento en los valores DFC, los cuales fueron mayores para RACT (1.071 ± 0.004) que para RACL (1.062 ± 0.005), estos resultados concuerdan con los obtenidos por Kerdpiboon, 2007 durante el secado de cubos de zanahoria.

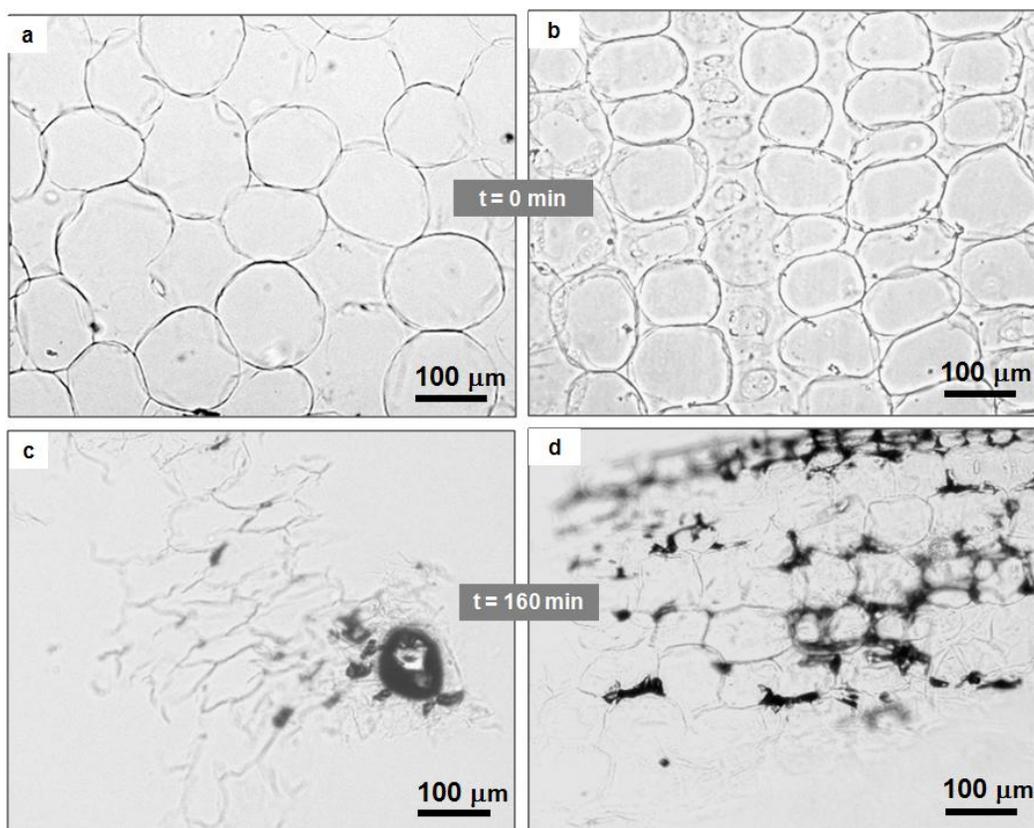


Figura 63. Microestructura de rodajas de Agave a 60°C y 2 m/s. (a) y (c) RACL, (b) y (d) RACT

Dados los resultados obtenidos a nivel macro y microscópico, se pudo asumir que los cambios microestructurales ocurridos en RACT y RACL fueron un reflejo de los cambios ocurridos a nivel macroscópico. En el Cuadro 12, se muestra la pérdida de AP, ML, FF y la ganancia de DF_C a nivel macro y microscópico. Los niveles de cambio en los parámetros morfométricos a nivel celular fueron menores a los ocurridos a nivel macroscópico, tanto para RACT como para RACL, lo cual, es coherente, si se toma en cuenta, que al evaluar los cambios microestructurales, sólo se midieron en el tejido parenquimático, ya que resultó poco práctico, medir el encogimiento del tejido vascular, por razones de procedimiento experimental, en cambio, al cuantificar el encogimiento y deformación de las rodajas, tanto el tejido vascular y parenquimáticos fueron evaluados por formar parte de la muestra.

Cuadro 12. Cambios macro y microscópicos de rodajas de Agave a 60°C y 2 m/s

Muestra	Porcentaje de encogimiento macroscópico (%)			Porcentaje de encogimiento celular (%)		
	AP	ML	FF	AP	ML	FF
VS-RACT	76.99 ± 1.805	44.89 ± 1.372	34.19 ± 1.396	69 ± 11.213	33 ± 12.237	21 ± 7.285
VS-RACL	48.34 ± 3.009	7.79 ± 1.553	19.53 ± 3.946	41 ± 7.594	20 ± 11.012	5 ± 1.805

Proceso organosolv

Efecto de la concentración de CH₃COOH y de HCl sobre el rendimiento en pulpa para Agave molido sin influencia del tipo de corte (AM/STC)

Con el objetivo de obtener la condición de extracción adecuada para evaluar el efecto del tamaño de partícula y el tipo de corte en experimentos posteriores, los resultados de RP obtenidos a partir de Agave molido sin considerar el tipo de corte (AM/STC), revelaron que RP disminuyó con el incremento en la concentración de CH₃COOH y HCl en la mezcla, como se muestra en el Cuadro 13, sin embargo, sólo hubo diferencia significativa en los porcentajes de RP obtenidos cuando se utilizaron las proporciones de CH₃COOH/HCl iguales a 80%,1%, 80%, 1.5%, 90%, 1% y 90%, 1.5% (P=0.028). Estos resultados concuerdan con los obtenidos durante el pulpeo de corteza de *Miscanthus* (Ligero y col., 2004). La Figura 64 muestra imágenes de las pulpas resultantes del proceso organosolv a diferentes condiciones y la Figura 65 muestra pulpas blanqueadas por el método de Holocelulosa al clorito.

La Figura 66 muestra la superficie de respuesta resultante del ajuste de los datos obtenidos de RP para todas las condiciones de extracción. Para explicar el comportamiento de las variables independientes sobre RP, el modelo cuadrático fue el que se ajustó mejor a los datos ($R^2 = 0.91$). Los coeficientes obtenidos a partir de la superficie de respuesta que determinan la ecuación cuadrática y el análisis de varianza correspondiente a los mismos se resumen en el Cuadro 14. Las dependencias para cada coeficiente indicaron al CH₃COOH como la variable con mayor influencia sobre el RP. Estos resultados coinciden con los trabajos reportados para los procesos organosolv aplicados a materiales lignocelulósicos como caña (*Miscanthus sinensis*) (Ligero y col., 2004).

La tendencia a la disminución del RP con el aumento en la concentración de las variables de respuesta, genera una mayor deslignificación del material, sin embargo, también existe una mayor degradación del material celulósico (Ligero y col., 2004; Vázquez y col., 1995). Aunque el RP para la condición de 90% de CH_3COOH y 1.5% de HCl fue la más baja, se escogió como la indicada para probar el efecto del tamaño de partícula y el tipo de corte (RART y RARL) sobre el RP, SEL, holocelulosa al clorito y AR. Tal elección se justificó por el hecho de que las pulpas obtenidas a tales condiciones presentaron mejor aspecto y menor coloración café, la cual fue debida a la presencia de lignina residual (Figura 64).

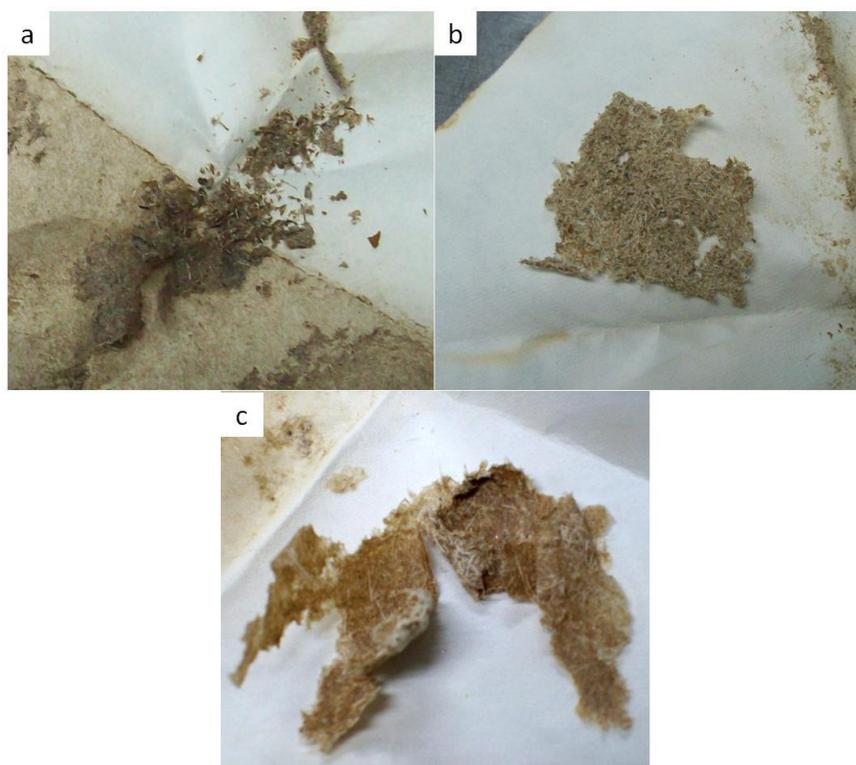


Figura 64. Pulpas de AM/STC a diferentes condiciones de extracción. (a) 70% CH_3COOH y 1.5% de HCl, (b) 80% CH_3COOH y 1.5% de HCl y (c) 90% CH_3COOH y 1.5% de HCl,

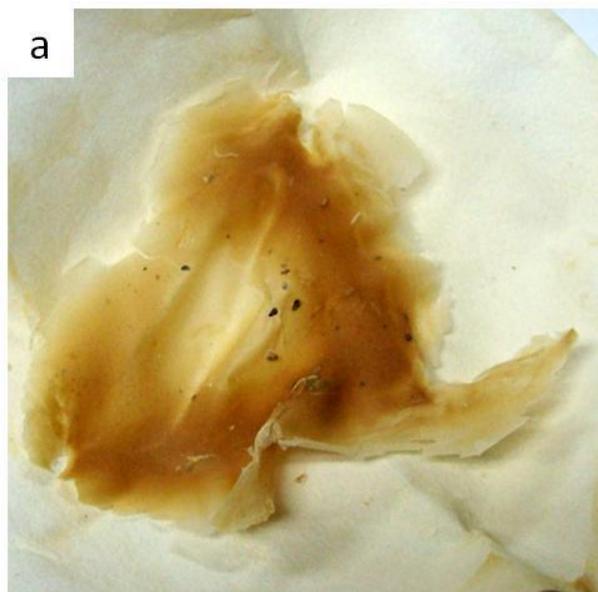


Figura 65. Pulpas blanqueada de AM/STC a 90% de CH_3COOH y 1.5% de HCl

Cuadro 13. Rendimiento en Pulpa de AM/STC a diferentes condiciones de extracción

RENDIMIENTO EN PULPA (%)

CH₃COOH (%) / HCl (%)	0.5	1	1.5
70	50.103±10.124	45.141±16.138	38.712±18.342
80	46.395±1.158	36.049±0.519	36.240±5.663
90	41.982±3.916	27.056±1.104	17.198±3.728

Cuadro 14. Parámetros obtenidos de la regresión lineal para el RP

AM/STC		
Parámetro	Valor de RP	Dependencia
y_0	-0.567	0.9999
a	3.78	0.9999
b	-34.29	0.9970
c	-0.03	0.9999
d	9.425	0.9999

Ecuación cuadrática

$$f = -57 + 4x - 34y - 0.03x^2 + 9y^2$$

$$R^2=0.75$$

x =concentración de CH_3COOH en % y y = concentración de HCl en %

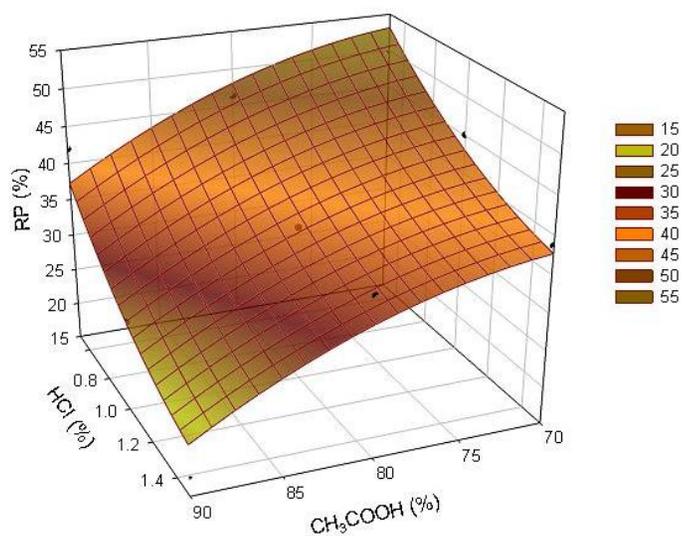


Figura 66. Superficie de respuesta para RP de AM/STC

Efecto del tamaño de partícula y tipo de corte sobre RP, SEL, holocelulosa y azúcares reductores

El siguiente paso fue evaluar el efecto del tamaño de partícula ($2.36\text{mm} > Q_p > 0.71\text{mm}$ y $Q_p < 0.71\text{mm}$) y el tipo de corte (RACT y RACL) a la condición de 90% de CH_3COOH y 1.5% de HCl previamente seleccionada, sobre RP, SEL, holocelulosa y azúcares reductores (AR). Es importante señalar que aunque las muestras de RACT y RACL fueron molidas, la partículas generadas de la molienda conservaron parte de la microestructura original de RACL y RACT y que la influencia del tipo de corte se reflejó en las variables de respuesta. La Figuras 67 muestra imágenes de las pulpas provenientes de las RACT y RACL a la condición de 90% de CH_3COOH y 1.5% de HCl y la Figura 68 muestras las pulpas blanqueadas.

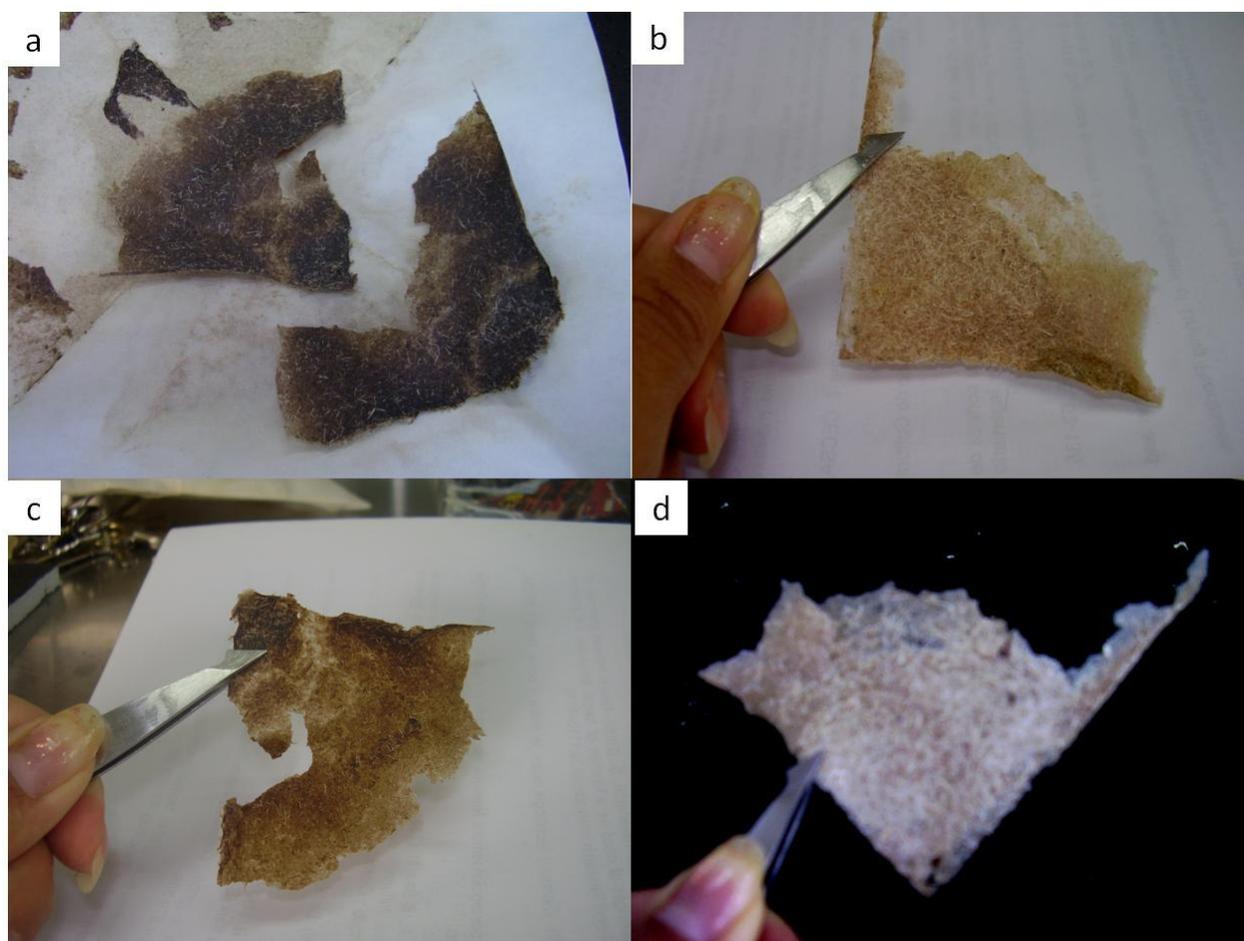


Figura 67. Pulpas obtenidas para RACT y RACL a 90% de CH_3COOH y 1.5% de HCl. (a) y (c) RACT; (b) y (d) RACL

El análisis estadístico reveló que existieron diferencias significativas en los porcentajes de RP, LK y SEL entre las pulpas obtenidas a las condiciones de $2.36\text{mm} > Q_p > 0.71\text{mm}/\text{RACL}$ y $Q_p < 0.71\text{mm}/\text{RACT}$; $Q_p < 0.71\text{mm}/\text{RACT}$ y $Q_p < 0.71\text{mm}/\text{RACL}$, ($P < 0.05$), obteniéndose mayores RP y SEL al utilizar pulpas provenientes de las RACL (Cuadro 15 y Figuras 69- 71). Es posible decir, que el uso de tamaños de partícula pequeños ($Q_p < 0.71\text{mm}$), causó que la impregnación de las partículas fuera más uniforme, permitiendo una adecuada extracción. La pulpa de la condición de $Q_p < 0.71\text{mm}/\text{RACT}$, presentó el mayor porcentaje de LK, respecto a las demás condiciones y su SEL fue la más baja. No hubo diferencia significativa en los valores de holocelulosa y AR, que indicara una importante influencia del tamaño de partícula y tipo de corte en ellos, no obstante, puede observarse que el porcentaje de holocelulosa fue menor y la concentración de AR fue mayor para las pulpas provenientes de RARCL.



Figura 68. Pulpas blanqueadas para RACT y RACL a 90% de CH_3COOH y 1.5% de HCl . (a) y (c) RACL; (b) y (d) RACT

Por lo tanto los resultados mencionados anteriormente, indicaron que el tamaño de partícula en combinación con el tipo de corte ejercieron una fuerte influencia en las variables de respuesta del proceso de extracción, obteniendo mejores resultados cuando se utilizaron RACL a un $Q_p < 0.71$ mm, por presentar altos valores de RP y SEL. Las partículas provenientes del RACL, generaron que la penetración y difusión de los disolventes, fueran mayores que cuando se utilizaron partículas provenientes de RACT, posiblemente, porque la penetración de disolventes se facilitó en la dirección longitudinal de las astillas o partículas de RACL (Casey, 1990).

Cuadro 15. Resultados de las variables de respuesta del proceso organosolv

RACL					
Tamaño de partícula (mm)	RP (%)	LK (%)	SEL (%)	HOLO (%)	AR (µg/ml)
2.36 > Qp > 0.71	19.812±2.721	50.671±8.812	0.403±0.113	52.44±3.091	279.711±108.13
Qp < 0.71	20.306±4.093	53.667±4.985	0.380±0.087	61.78±10.029	197.211±92.296
RACT					
2.36 > Qp > 0.71	14.859±1.554	51.924±0.596	0.286±0.030	73.94±2.785	249.184±71.269
Qp < 0.71	12.875±1.690	70.505±7.036	0.182±0.010	67.98±7.292	103±58.057

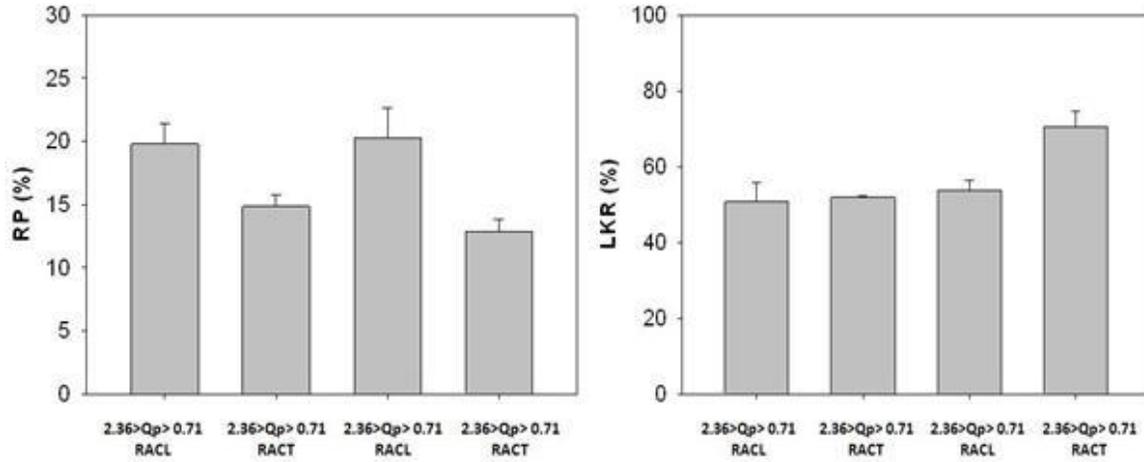


Figura 69. Gráficos de barras de porcentajes de RP y LKR para pulpas tratadas a 90% de CH_3COOH y 1.5% de HCl para RACL y RACT, a diferentes tamaños de partícula

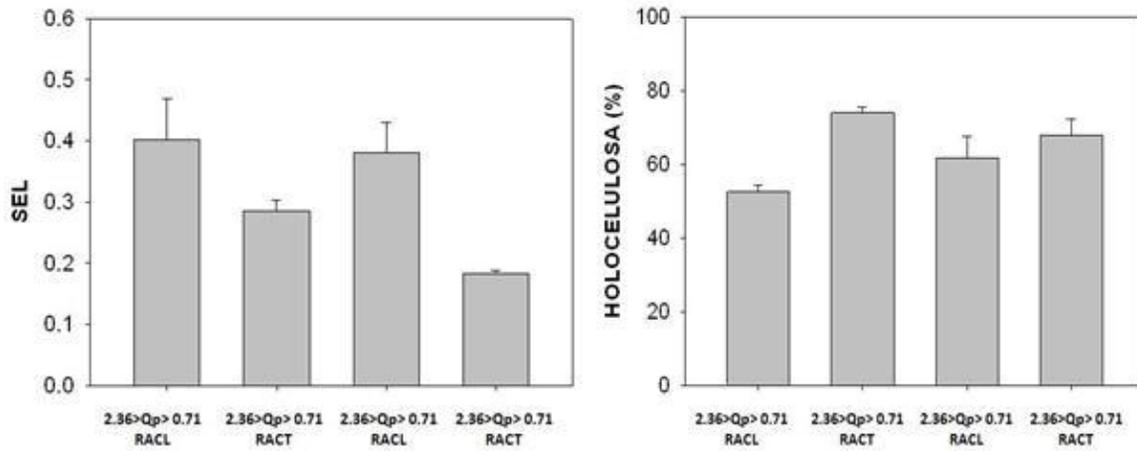


Figura 70. Gráficos de barras de porcentajes de SEL y Holocelulosa para pulpas tratadas a 90% de CH_3COOH y 1.5% de HCl para RACL y RACT, a diferentes tamaños de partícula

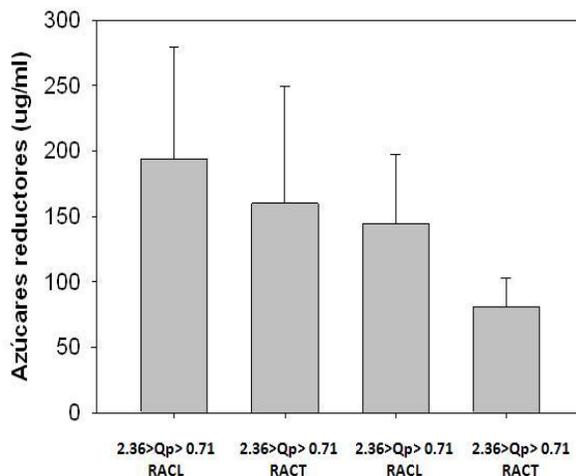


Figura 71. Gráficos de barras de azúcares reductores para pulpas tratadas a 90% de CH_3COOH y 1.5% de HCl para RACL y RACT, a diferentes tamaños de partículas

Efecto de la concentración de CH_3COOH y de HCl sobre el rendimiento en pulpa para RACT y RACL

En este apartado se cumplieron dos objetivos, los cuales fueron estudiar la influencia del tipo de corte en combinación con las condiciones de extracción (concentración de CH_3COOH y HCl) sobre el RP y comparar dichos valores con los RP obtenidos para los ensayos de Agave molido sin tipo de corte (AM/STC). Los Cuadros 16 y 17, presentan los resultados los porcentajes de RP obtenidos a partir de los diseños factoriales completos realizados para RACL y RACT, utilizando un tamaño de partícula de $Q_p < 0.71\text{mm}$. Se recuerda que este tamaño de partícula se escogió porque en combinación con el tipo de corte empleado, influyó de forma importante en el RP.

La Figura 72 muestra las superficies de respuesta resultantes del ajuste de los datos obtenidos de RP para RACT y RACL respectivamente. Para explicar el comportamiento de las variables independientes sobre RP, el modelo cuadrático fue el que se ajustó mejor a los datos ($R^2 = 0.91$). Los parámetros obtenidos a partir de la superficie de respuesta que determinan la ecuación cuadrática y el análisis de varianza correspondiente a los mismos se resumen en el Cuadro 18.

Respecto a la influencia de la concentración de CH_3COOH y HCl , en el RP, se observó que al utilizar la muestra molida proveniente de RACT, el RP disminuyó con el aumento en las concentraciones de los reactivos, caso que también ocurrió cuando se utilizó Agave molido sin tipo de corte. Sin embargo, los valores de RP obtenidos al utilizar las muestras molidas de RACL, siguieron una tendencia distinta, ya que RP aumento al incrementar la concentración de CH_3COOH . Las dependencias para cada parámetro de la ecuación cuadrática generada, indicaron al CH_3COOH nuevamente, como la variable con mayor influencia sobre el RP (Cuadro 18).

Los valores de RP obtenidos al utilizar RACL fueron significativamente diferentes a los obtenidos para las muestras de RACT ($F_{(8, 18)} = 19.564$, $P < 0.001$), para todas las concentraciones de CH_3COOH y HCl , ensayadas.

Comparación de los RP obtenidos del proceso de extracción al utilizar AM/STC, RACT y RACL

Al comparar los valores de RP cuando se utilizó AM/STC con los obtenidos al usar RACL y RACT, respectivamente, se obtuvieron diferencias significativas entre AM/STC y RACL ($P = 0.017$), así como, AM/STC y RACT ($P = 0.025$). Los porcentajes de RP al usar AM/STC, fueron más elevados que aquellos obtenidos para RACL y RACT respectivamente, para casi todas las condiciones de extracción estudiadas, excepto para la condición de 90% de CH_3COOH y 1.5% de HCl . Este hecho, puede explicarse porque recordemos que a las pencas utilizadas para los experimentos de extracción con AM/STC, fueron utilizadas incluyendo la epidermis de las mismas, caso contrario a las pencas usadas para obtener RACT y RACL, en las cuales, la cutícula y epidermis fueron retiradas. Es importante resaltar que a condiciones drásticas de extracción (90% de CH_3COOH y 1.5% de HCl), no influyó la presencia o ausencia de epidermis en las muestras, ya que los RP obtenidos para AM/STC, RACL y RACT fueron similares.

Cuadro 16. Porcentajes de RP para RACT a diferentes condiciones de extracción

RACT			
RENDIMIENTO EN PULPA (%)			
CH₃COOH (%) / HCl (%)	0.5	1	1.5
70	15.754±0.630	23.722±1.734	18.935±0.830
80	23.137±1.546	12.705±1.609	20.981±0.755
90	8.798±0.509	9.646±0.037	13.422±1.980

Cuadro 17. Porcentajes de RP para RACL a diferentes condiciones de extracción

RACL			
RENDIMIENTO EN PULPA (%)			
CH₃COOH (%) / HCl (%)	0.5	1	1.5
70	12.927±0.611	13.367±3.312	10.407±0.186
80	8.930±1.480	9.406±0.078	13.958±4.065
90	18.253±2.089	16.008±0.360	18.485±3.689

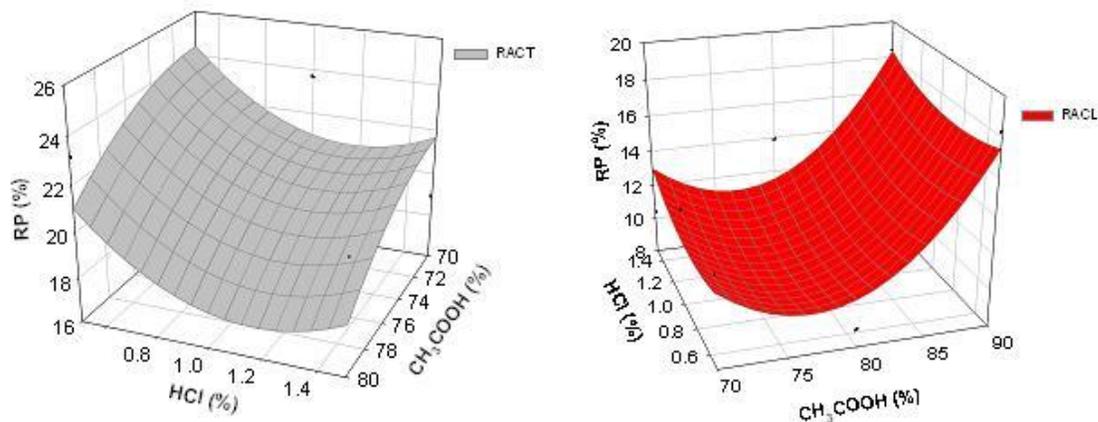


Figura 72. Superficies de respuesta de RP para RACT y RACL

Cuadro 18. Parámetros obtenidos de la regresión lineal para el RP

	RACT		RACL	
Parámetro	Valor de RP	Dependencia	Valor de RP	Dependencia
y₀	-130.27	0.9999	256.619*	0.9999
a	4.644*	0.9999	-6.362*	0.9999
b	-19.159*	0.9968	-6.284	0.9970
c	-0.033	0.9999	0.014*	0.9999
d	8.204	0.9921	3.599	0.9931
Ecuación cuadrática	$f = -130.274 + 4.644x - 19.159y - 0.033x^2 + 8.204y^2$ $R^2=0.75$		$f = 256.619 - 6.362x - 6.284y + 0.014x^2 + 3.599y^2$ $R^2=0.79$	

*P<0.1; x=concentración de CH₃COOH en % y y= concentración de HCl en %

Análisis espectroscópicos de los licores obtenidos del proceso de extracción acetosolv

Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FITR). En las Figuras 73A y 73B, se muestran los espectros de FTIR para ligninas de especies de madera dura (Figura A) y de madera suave (B), referidos en la bibliografía (Pandey, 1999) y que servirán para poder identificar y comparar, las muestras de los licores obtenidos del proceso organosolv. Las diferencias espectrales entre la lignina de madera dura y suave son observadas en la región de la huella dactilar ($1800 - 900 \text{ cm}^{-1}$). En lignina de madera suave, las bandas a 1502 cm^{-1} (vibración del anillo aromático) y 1268 cm^{-1} (anillo guaicílico unido a grupo carbonilo) son dominantes, mientras que las bandas a 1462 , 1218 y 1113 cm^{-1} son predominantes en lignina de madera dura. La presencia de unidades de syringyl en lignina de madera dura (también llamada lignina guaiacyl-syringyl) es observada en la banda a 1462 cm^{-1} .

Una vez establecidos, los picos característicos para lignina de madera suave y dura, se pueden analizar los espectros de los licores obtenidos de Agave. El espectro de FTIR del estándar de lignina organosolv (Figura 73-1), mostró una banda ancha de absorción alrededor de los 3400 cm^{-1} , lo cual indicó que existió una vibración por extensión proveniente del enlace O-H y en la región de los 2900 cm^{-1} , existe una banda debida a la presencia de vibración por extensión del enlace C-H. En la región de la huella digital ($1800-900 \text{ cm}^{-1}$) se pueden observar diversas bandas de absorción, debidas a la presencia de diferentes grupos funcionales presentes en los constituyentes de la muestra de donde se obtuvo la lignina estándar. Las bandas de absorción a 1700 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} indicaron la presencia del grupo carbonilo C=O conjugado con el anillo aromático y la banda a 1500 cm^{-1} indicó la presencia de alquenos C=C del anillo aromático, siendo estos dos picos característicos para ligninas de maderas duras. Las bandas alrededor de los 1200 a 1300 cm^{-1} indicaron la presencia de unidades de guaiacyl y la presencia de un pico agudo alrededor de los 1360 cm^{-1} indicó la presencia de unidades de syringyl. El espectro de IR del licor obtenido del proceso organosolv a las condiciones de 90% de CH_3COOH y 1.5 % HCl (Figura 73-2),, fue similar al obtenido para el estándar de lignina, sin embargo, las bandas a 3400 cm^{-1} y 2900 cm^{-1} son más

intensas, así como también la de 1500 cm^{-1} (vibración del anillo aromático de la lignina). La banda más aguda fue a 1360 cm^{-1} , confirmando la presencia de unidades siringyl. Las bandas a 1113 cm^{-1} son debidas a la presencia de enlaces de C-H guaiacyl y C-H siringyl, y el pico a 1230 cm^{-1} manifiesta los enlaces C-O del anillo de guaiacyl. La banda a 1500 cm^{-1} del licor de Agave fue más intensa a la obtenida para el estándar de lignina (alquenos C=C del anillo aromático).

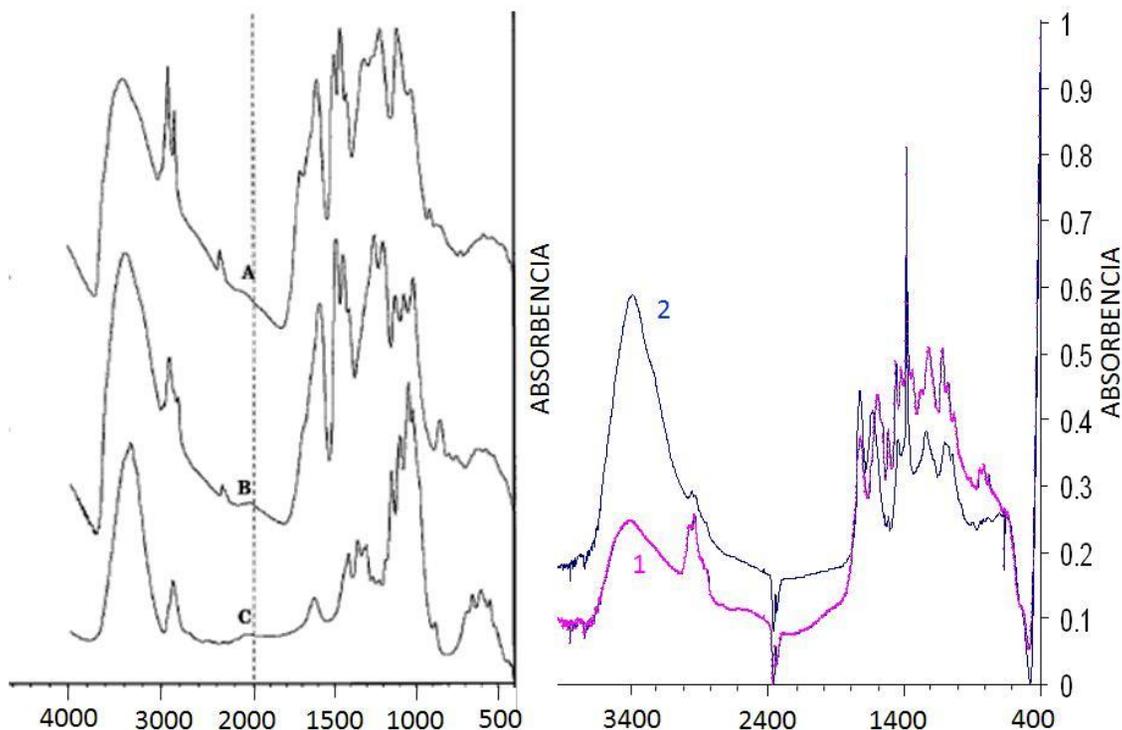


Figura 73. Espectros de FTIR. (A) Maderas duras, (B) Maderas suaves, (C) Celulosa, (1) Estándar de lignina organosolv (2) Licor de Agave obtenido a 90% de CH_3COOH y 1.5% de HCl

Resonancia Magnética de Protón (RMNP). En la Figura 74, se muestra el espectro de RMN de protón para una muestra de licor de Agave proveniente del proceso de extracción. Los espectros del licor obtenido mostraron dos picos en la región del protón aromático, el cual correspondió a unidades de guaiacyl (6.9) y unidades de siringyl (6.6). Los picos de 4.00 a 3.48 correspondieron a grupos metoxilo, los picos alrededor de 2.5 a 2.2 fueron debidos a la presencia de acetatos aromáticos y los picos de 2.2 a

1.2 fueron correspondientes a acetatos alifáticos. Estos resultados coinciden con los datos obtenidos para ligninas obtenidas de yute y algodón, reportados en trabajos anteriores (Jahan y col., 2007).

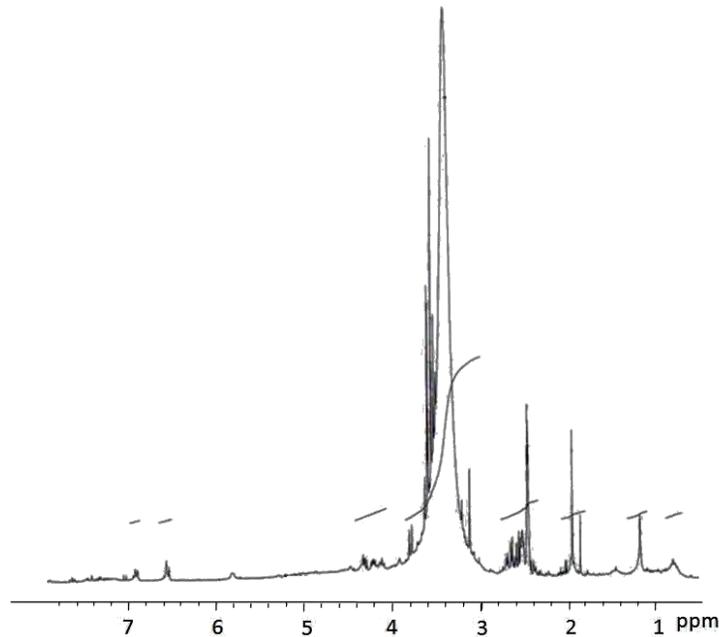


Figura 74. Espectro de RMNP de licor de Agave obtenido a 90% de CH_3COOH y 1.5% de HCl

De acuerdo a los resultados obtenidos de los análisis espectroscópicos (FITR y RMNP), se concluye que los licores obtenidos del proceso acetosolv, estuvieron compuestos de lignina tipo guaiacyl-siryngyl.

CONCLUSIONES

Experimentos de secado. Los arreglos estructurales de las rodajas de Agave tuvieron influencia sobre la velocidad de pérdida de humedad durante el secado. Se encontró que las RACT tuvieron menores velocidades de secado que RACL. El exponente fractal (d) indicó que el encogimiento fue no isotrópico para RACT y RACL. Los parámetros morfométricos AP, ML FF y DFC indicaron que los cambios en encogimiento y forma en las muestras fueron dependientes de los arreglos estructurales iniciales, resultando que

los materiales con estructuras rígidas largas orientadas longitudinalmente al eje principal de la muestra (RACL) fueron más resistentes a la deformación y colapsamiento que las muestras con estructuras rígidas largas orientadas verticalmente al eje principal de la muestra. Se observó que el encogimiento y deformación fueron una consecuencia de los cambios en forma y tamaño de las células de RACT y RACL. Los cambios a nivel macroscópico fueron más pronunciados que los obtenidos a nivel microscópico, ya que los primeros involucraron modificación tanto de tejido vascular como de tejido parenquimático.

Experimentos de extracción (proceso acetosolv). Los resultados del RP obtenidos a partir de Agave molido sin considerar el tipo de corte (AM/STC), revelaron que el RP disminuyó con el incremento en la concentración de CH_3COOH y HCl en la mezcla de reacción. El tamaño de partícula en combinación con el tipo de corte ejercieron una fuerte influencia en las variables de respuesta del proceso de extracción, obteniendo mejores resultados cuando se utilizaron RARL a un $Q_p < 0.71\text{mm}$, por presentar altos valores de RP y SEL, es posible asumir que las partículas provenientes del RACL, generaron que la penetración y difusión de los disolventes, fueran mayores que cuando se utilizaron partículas provenientes de RACT, posiblemente, porque la penetración de disolventes se facilitó en la dirección longitudinal de las astillas o partículas de las RACL. Al utilizar la muestra molida proveniente de las RACT, el RP disminuyó con el aumento en las concentraciones de los reactivos, caso que también ocurrió cuando se utilizó Agave molido sin tipo de corte (AM/STC). Sin embargo, los valores de RP obtenidos al utilizar las muestras molidas de RACL, siguieron una tendencia distinta, ya que RP aumento al incrementar la concentración de CH_3COOH . Las dependencias para cada parámetro de las ecuaciones cuadráticas generadas de superficies de respuesta, indicaron al CH_3COOH como la variable con mayor influencia sobre el RP para todos los diseños experimentales realizados para el proceso de extracción.

Dados estos sucesos, se confirmó que el arreglo estructural jugó un papel muy importante en los procesos de secado Agave y extracción de celulosa, los cuales servirán como criterio importante para la realización de trabajos posteriores en estas áreas de estudio.

ANEXOS

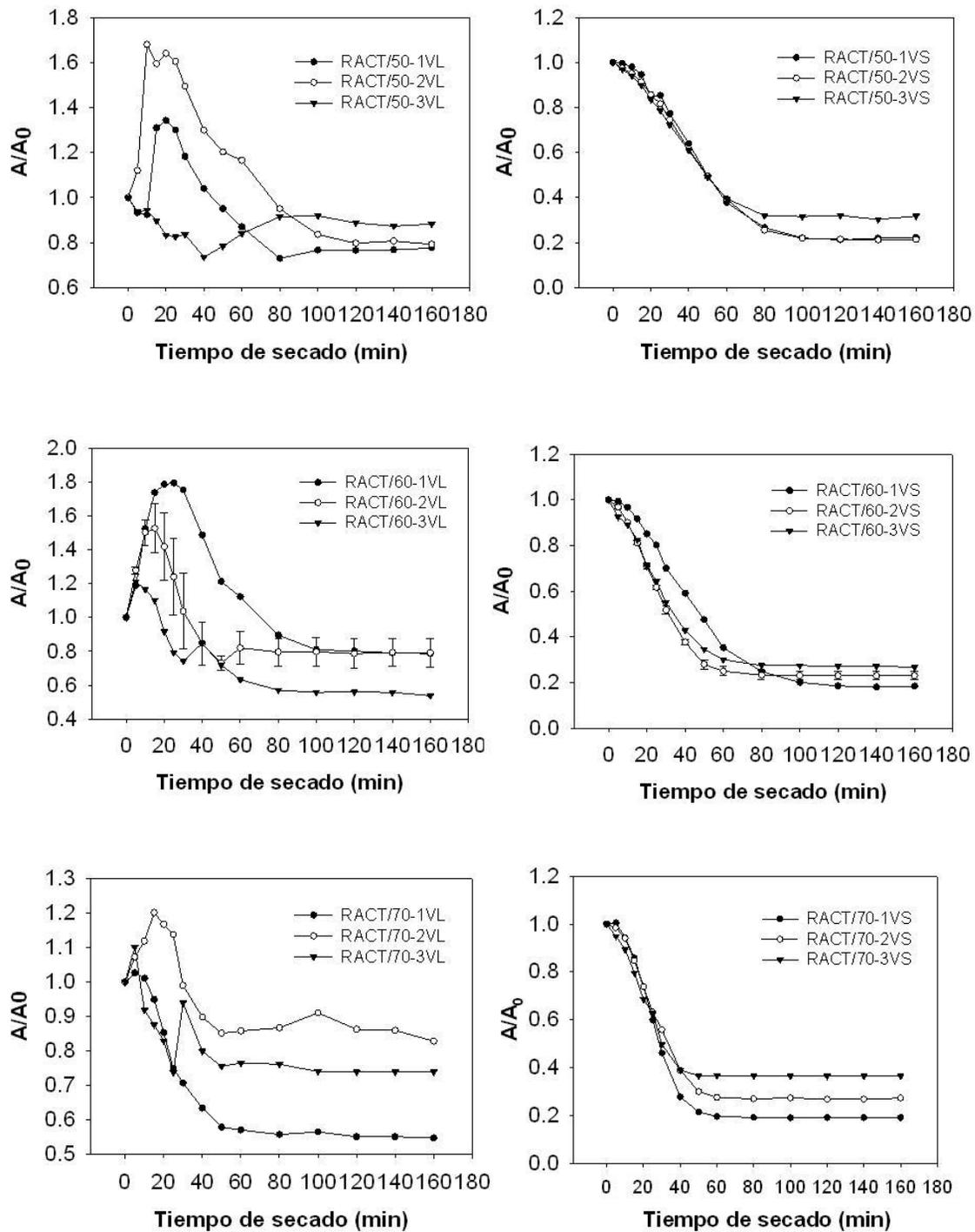


Figura. 1. Variación de A/A_0 durante el secado para RACT a diferentes condiciones de secado.

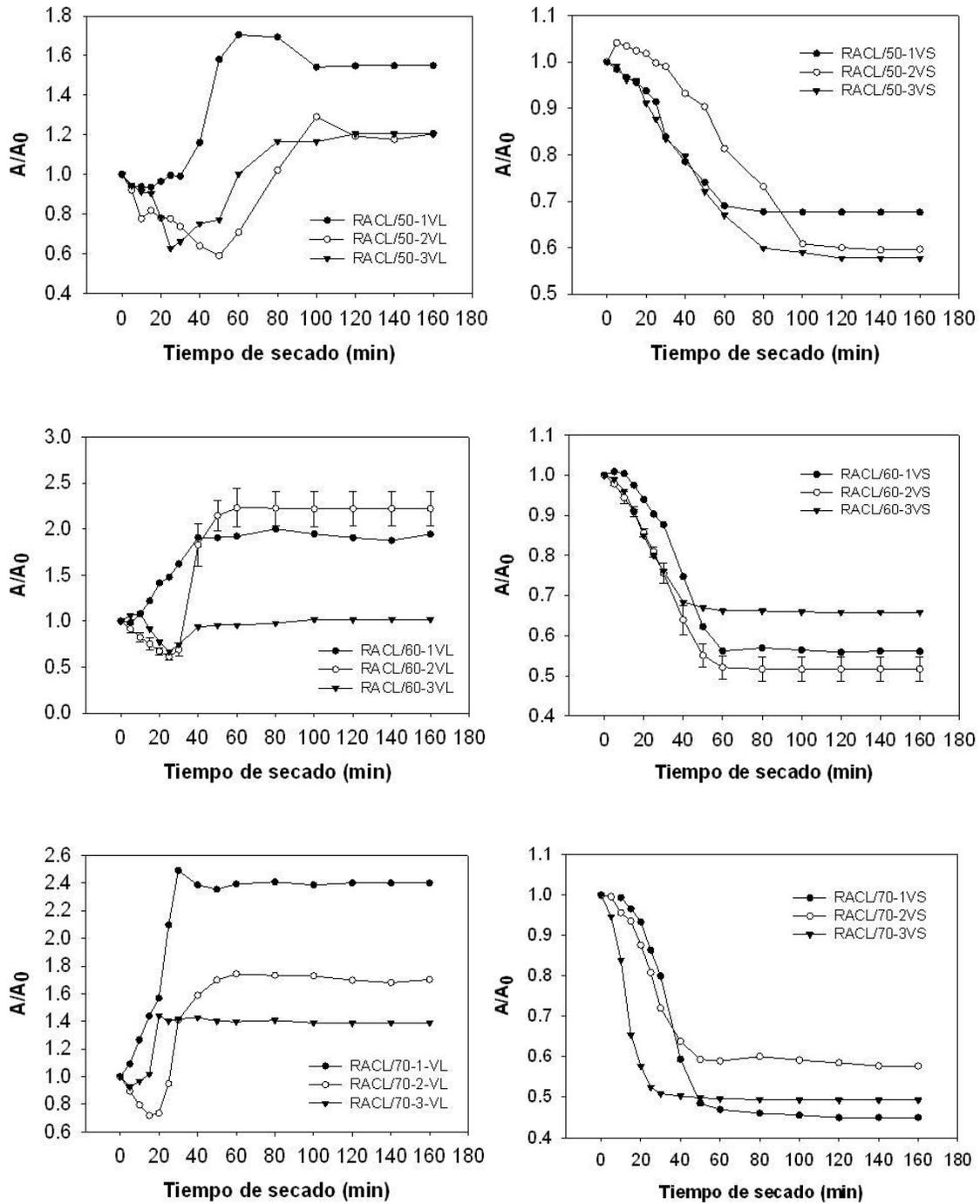


Figura. 2. Variación de A/A_0 durante el secado para RACL a diferentes condiciones de secado.

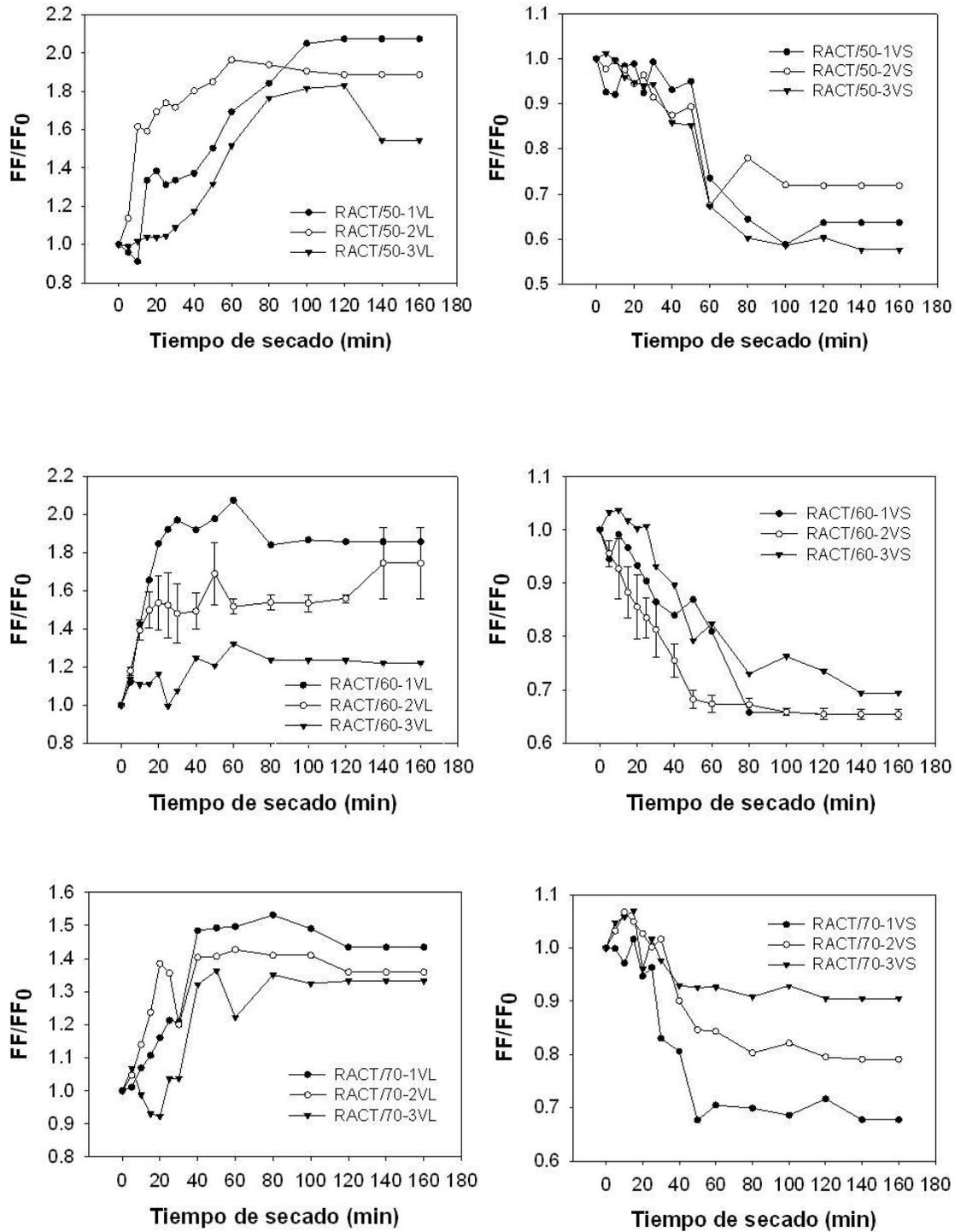


Figura. 3. Variación de FF/FF_0 durante el secado para RACT a diferentes condiciones de secado.

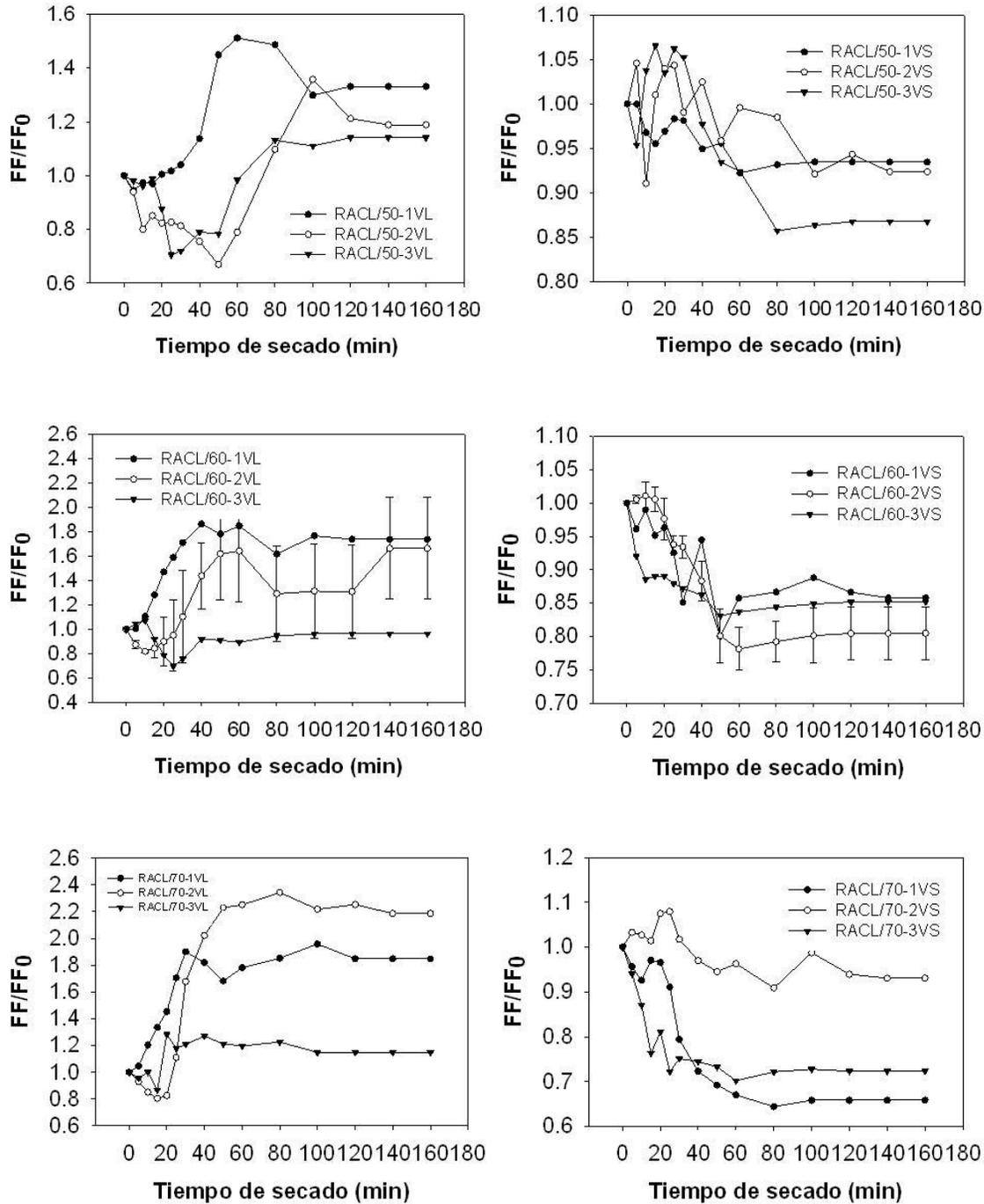


Figura. 4. Variación de FF/FF_0 durante el secado para RACL a diferentes condiciones de secado.

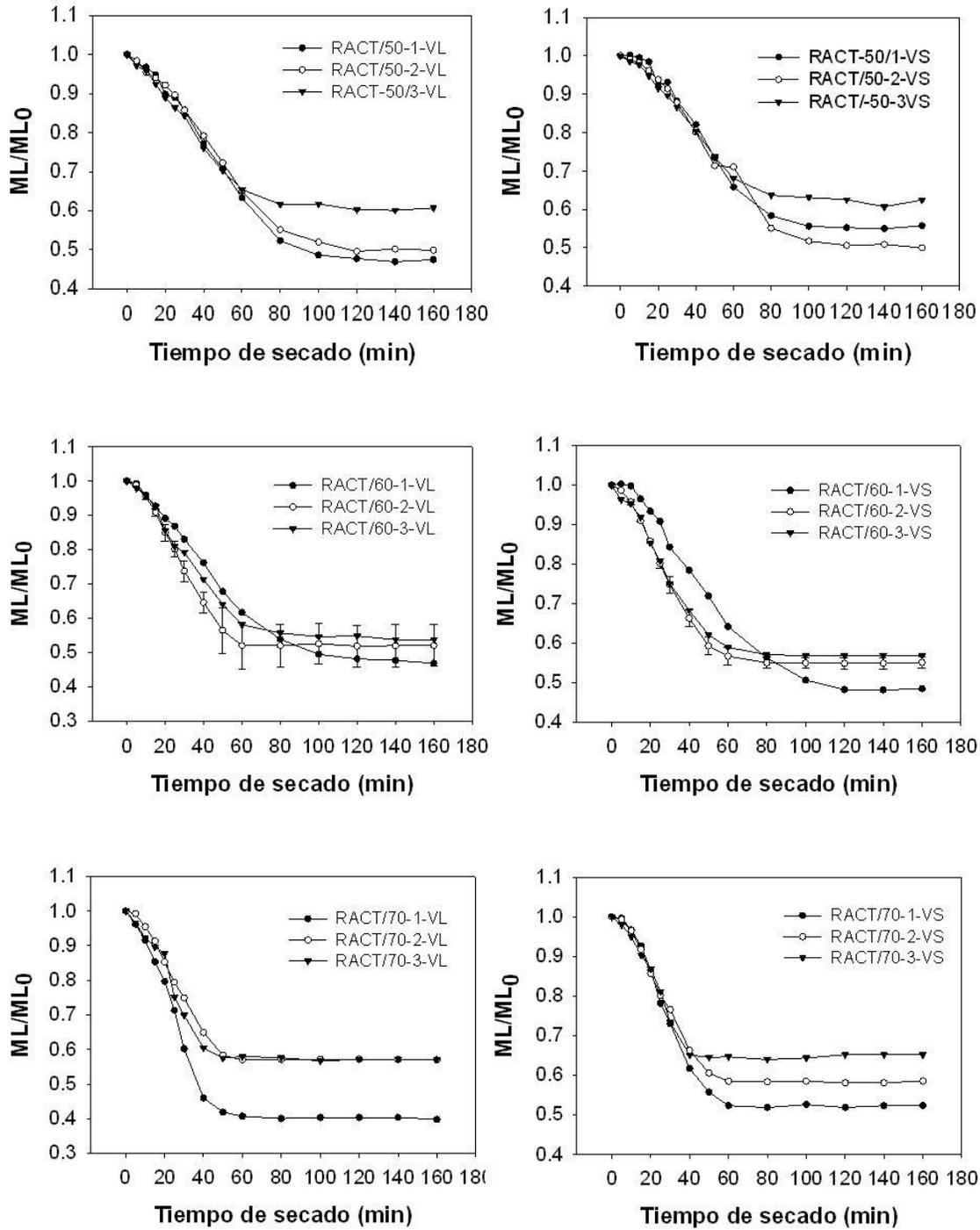


Figura. 5. Variación de ML/ML_0 durante el secado para RACT a diferentes condiciones de secado.

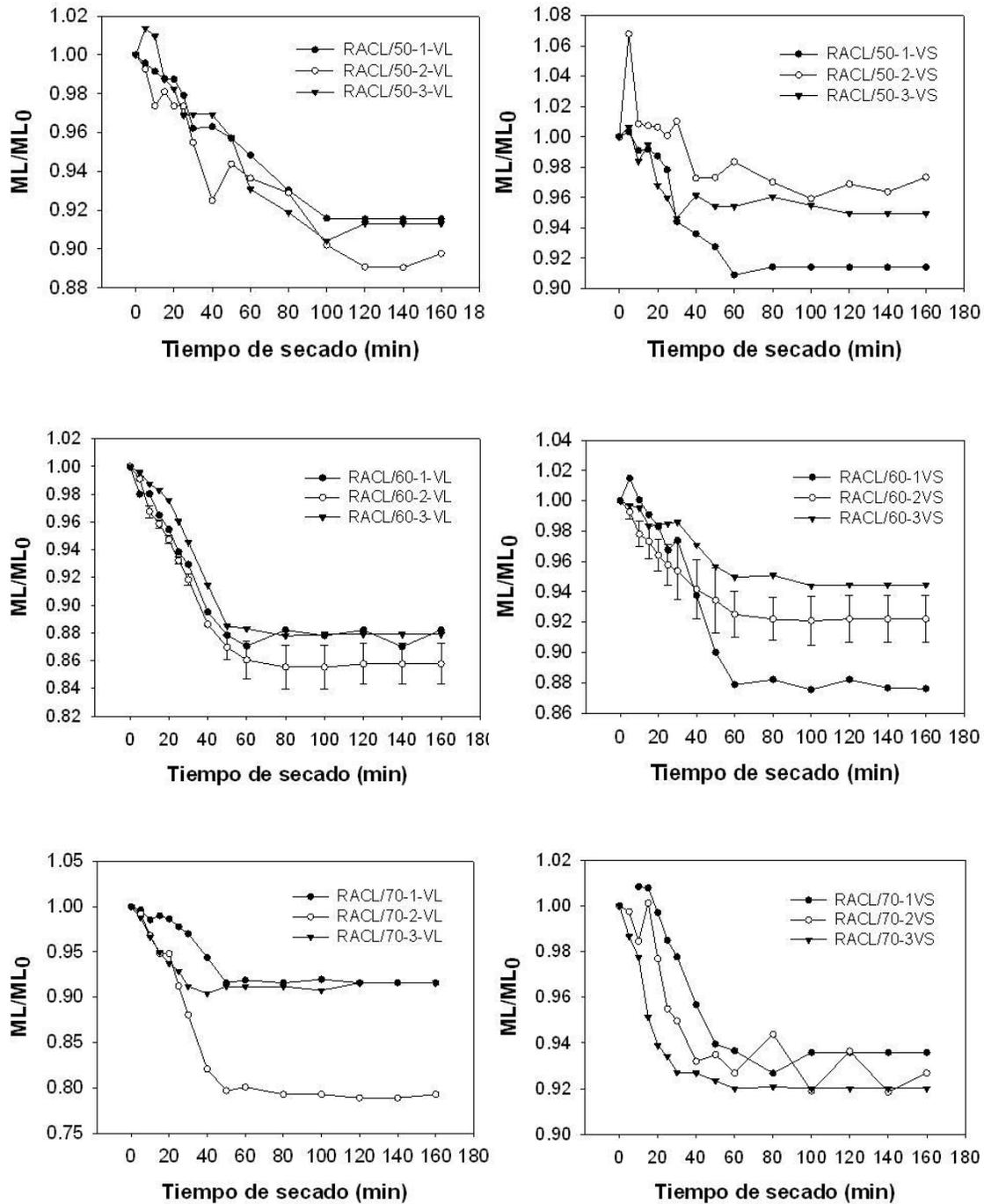


Figura. 6. Variación de ML/ML_0 durante el secado para RACL a diferentes condiciones de secado.

REFERENCIAS

- Idarraga, G., Ramos, J., Zuñiga, V., Sahin, T. y Young R. A. 1999. Pulp and paper from Blue Agave Waste from tequila production. *Journal of Agricultural of Food Chemistry*. 47: 4450-4455.
- Antonio-Cruz R., Mendoza A.M., Vieira M.C. and Heinze Th. 1999. Studies on grafting of cellulosic materials isolated from *Agave lechuguilla* and *froucroydes*. *Angewandte Makromolekulare Chemie*. 273: 86–90.
- Vieira, M. C., Heinze, Th., Antonio-Cruz, R. y Mendoza-Martinez, A. M. 2002. Cellulose derivatives from cellulosic material isolated from *Agave lechuguilla* and *fourcroydes*. *Cellulose* 9: 203-212.
- Barba, C., (2002). Síntesis de carboximetilcelulosa (CMC) a partir de pastas de plantas anuales. Tesis de doctorado. Universitat Rovira I Virgili. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Química. España, Tarragona.
- Ruzene, D. S., Goncalves, A. R., Teixeira, J. A., y Pessoa de Amorim, M. T. 2007. Carboxymethylcellulose obtained by etanol/wáter Organosolv process under acid conditions. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 136-140:573-582.
- Nobel, P. S. 1998. Los incomparables Agaves y Cactus. Trillas. pp. 187-188.
- Sánchez, M.A. 1979. Los agaves de México en la industria alimentaria. CEESTEM. México. pp. 1-79.
- Casey, J. 1990. Pulpa y papel. *Química y tecnología Química*. Vol. 1. Limusa. pp. 29-138.

- Crossley, J., y Aguilera, J. M. 2001. Modelling the effect of microstructure on food extraction. *Journal of Food Process Engineering*, 24: 161-177.
- Fito, P., y Chiralt, A. 2003a. Food Matrix Engineering: The Use of the Water-Structure-Functionality Ensemble in Dried Food Product Development. *Food Sci. Tech. Int.* 9 (3):151-156.
- Fito, P., y Chiral, A. 2003b. Transport Mechanisms in Osmotic Dehydration: The Role of the Structure. *Food Sci. Tech. Int.* 9 (3):179-186.
- Aguilera, J. M. 2005. Why food microstructure?. *Journal of Food Engineering*. 67: 3-11.
- Ferrando, M. y Spiess, W. E. L. 2001. Cellular response of plant tissue during the osmotic treatment with sucrose, maltose and trehalose solutions. *J Food Eng.* 49:115-127.
- Bolin, H., R, y Huxsoll, C. C. 1987. Scanning electron microscope/Image analyzer determination of dimensional postharvest changes in fruit cells. *Journal of Food Science*. 52: 1649-1698.
- Barletta, B. J. y Barbosa C. G. V. 1993. Fractal analysis to characterize ruggedness changes in tapped agglomerated of food powders. *Journal of Food Science*. 58:1030-1035, 1046.
- Ramos, I. N., Brandao, T. R. S y Silva, C. L. M. 2003. Structural Changes During Air Drying of Fruits and Vegetables. *J. Food Sciences Technology International*. 3: 0201-0206.
- Aguilera, J.M. 2003. Drying and dried products under the microscope. *Journal of Food Science and Technology International*. 9(3): 137-143

- Campos, M. R., Hernández, S. H., Chanona, P.J.J., Jiménez, A. A., Fito, P., Gutiérrez, L. G. F. (2007). Non-isotropic shrinkage and interfaces during convective drying of potato slabs within the frame of systematic approach to food engineering systems (SAFES) methodology. *Journal of Food Engineering*. 83:285-292
- Yan, Z., Sousa-Gallagher, J.M., Oliveira, A.R.F., 2007. Shrinkage and porosity of banana, pineapple and mango slices during air-drying. *Journal of Food Engineering* 83 (3), 430–440.
- Maddern, K.N. y French, J., 1995. The potential application of non-wood fibres in papermaking: an Australian perspective. *Appita* 48:191–196.
- Rousu, P., Rousu, P., y Anttila, J. 2002. Sustainable pulp production from agricultural waste. *Resources, Conservation and Recycling*. 35: 85–103.
- Kerdpi boon, S.; Devahastin, S.; Kerr, W. L. 2007. Comparative fractal characterization of physical changes of different food products during drying. *Journal of Food Engineering*, 83, 570-580.
- Gaczynska, M y Osmulski, P. A. 2008. AFM of biological complexes: What can we learn? *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 13(5):351-367.
- Iñiguez-Covarrubias, G., Lange, S. E., y Rowell, R. M. 2001. Utilization of byproducts from the tequila industry: part 1: agave bagasse as a raw material for animal feeding and fiberboard production. *Bioresource Technology* 77: 25-32.
- Gümüşkaya, E., Usta, M., y Balaban, M. 2007. Carbohydrate components and crystalline structure of organosolv hemp (*Cannabis sativa* L.) bast fibers pulp. *Bioresource Technology* 98: 491–497.

- Sánchez-Marroquin, A. ; Hope. H. P. 1953. Agave juice, Fermentation and Chemical Composition: Studies of Some Species. *Journal of Food Chemistry*. 1(3), 246-249.
- Islas-López, M. A., Sanjuan-Galindo, R., Rodríguez-Hernández, A. I., y Chavarría-Hernández, N. 2005. Monoxenic production of the entomopathogenic nematode *Steinernema carpocapsae* using culture media containing agave juice (aguamiel) from Mexican maguey-pulquero (*Agave* spp). Effects of the contents of nitrogen, carbohydrates and fat on infective juvenile production. *Applied Microbiological Biotechnology*, 68: 91–97
- Fahn, A. (1982). *Plant Anatomy*. Pergamon Press, Oxford.
- Loyola, E., (1956). La industria del pulque. Banco de México. México. pp.1-55, 63-135, 247-260.
- Ramírez, M. E., (2002). Utilización de la Inulina de maguey (*Agave atrovirens* Karw) en el desarrollo de un alimento funcional. Tesis de maestría. IPN-ENCB. México, D.F.
- Bessadok, A., Langevin, D., Gouanvé, F., Chappey, C., Roudesli, S. & Marai, S. 2009. Study of water sorption on modified Agave fibres. *Carbohydrate Polymers*. 76:74–85.
- Carpita, N. y McCann, M. 2000. The Cell Wall. In: *Biochemistry & Molecular Biology of Plant*. 2000. Eds. Buchanan, B., Gruissem, W., & Jones, R. American Society of Plant Physiologists. USA.
- Stryer, L., (1990). *Bioquímica*. Reverté. Barcelona. pp. 348, 349.

- Del Río, J. C., Marques, G., Rencoret, J., Martínez, A. T., y Gutiérrez, A. 2007. Occurrence of Naturally Acetylated Lignin Units. *Journal of Agricultural of Food Chemistry*. 55: 5461-5468.
- Weinstock, I. A., Atalla, R. H., Reiner, R. S., Moen, M. A., Hammel, K. E., Houtman, C. J., Hill, C. L., Harrup, M. K. 1997. A new environmentally benign technology pulp into paper Engineering polyoxometalates as catalysts for transforming wood for multiple processes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 116:59-84
- Pandey, K. K., 1999. A Study of Chemical Structure of Soft and Hardwood and Wood Polymers by FTIR Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*. 71: 1969–1975.
- Fengel, D y Wegener, G. 1984. *Wood chemistry, ultrastructure and reactions*. Walter de Gruyter. Berlin/NewYork
- Anglès, M.N., Reguant, J., Martínez, J.M., Farriol, X., Montané, D. y Salvadó J. 1997. Influence of the ash fraction on the mass balance during the summative analysis of high-ash content lignocellulosics. *Bioresource technology*, 59 (2-3), 185.
- Bianchi, E., Zambini, E. y Masioli, P. (1993) Determinazione di carbossimetilcellulosa quale microingrediente nell'impasto di insaccati tipo würstel. *Industria Alimentari*. XXXII, 270-274.
- Ichikawa, T., Mitsumura, Y. y Nakajima, T. (1994) Water-sorption properties of poly (ϵ - Lysine): Carboxymethylcellulose (CMC) dietary complex films. *Journal of Applied Polymer Science*. 54, 105-112.
- Zorba, M. y Ova, G. 1999. An improved method for the quantitative determination of carboxymethylcellulose in food products. *Food Hydrocolloids*, 13. 73-76.

- Smith, A., June, H. y Noble, A. 1996. Effects on viscosity on the bitterness and astringency of grape seed tanning. *Food Quality and Preference*. 7, 161-166.
- Torabizadeh, H., Shojaosadati, S. y Tehrani, H. 1996. Preparation and characterization of bioemulsifier from *Saccharomyces cerevisiae* and its application in food products. *Food Science and Technology-Liebensmittel-Wissenschaft and Technologie*. 29,734-737.
- Banks, N.H., Cutting, J.G. y Nicholson, S.E. (1997) Approaches to optimising surfacecoating for fruits. *New Zeland Jouranl of Crop and Horticultural Science*. 25 (3), 261-272.
- Kaur, K. y Singh, N. (1999) Effect of acetic acid and CMC on rheological and bakingproperties of flour. *Journal of Food Quality*. 22, 317-327.
- Carrington, A., Goff, H. y Stanley, D. (1996) Structure and stability of the glass state inrapidly and slowly cooled carbohydrate solutions. *Food Research International*. 29, 207-213.
- Barbut, S. y Mittal, G. (1997) Effects of three cellulose gums on the texture profile and sensoty properties of low fat frankfurters. *International Journal of Food Science andTechnology*. 31, 241-247.
- Priya, R., Singhal, R. y Kulkarni, P. (1996) Carboxymethylcellulose and hydroxypropylmethylcellulose as additives in reduction of oil content batter based deep-fat fried boondis. *Carbohydrate Polymers*. 29, 333-335.
- Sharma, H., Singhal, R., Kulkarni, P. y Gholap, A. (1999) Carboxymethylcellulose as an additive for oil reduction in deep-fat fried paneer. *International Journal of Dairy Technology*. 52, 92-94.

- Annapure, U., Michael, M., Singhal, R. y Kulkarni, P. 1997. Low-fat papadams from black gram-tapioca blends. *International Journal of food Sciences and Nutrition*. 48 (4), 261- 263.
- Vázquez, G., Antonena, G., González, J., y Freire, S. 1997. FTIR, H and C NMR Characterization of Acetosolv-Solubilized Pine and Eucalyptus Lignins. *Holzforschung*. 51: 158-166.
- Mayor, L., & Sereno, A. M. (2004). Modelling shrinkage during convective drying of food materials: a review. *J. of Food Eng.* 61:373-386.
- Yadollahinia, A., Jahangiri, M. 2009. Shrinkage of potato slice during drying. *Journal of Food Engineering* 94: 52–58.
- Foust, A. B., Wenzel, L. A., Clump, C. W. Maus, L. Y. Anderson, L. B. (1979).
- Geankoplis, C. J. 1999. *Principios de Operaciones Unitarias*. John Wiley & Sons. Inc. New York.
- Crank, J. (1975). *The mathematics of Difusión*. 2nd ed. Oxford Univ. Press, Oxford.
- Aguilera, J.M. and Stanley, D.W. 1999. Simultaneous heat and mass transfer:Dehydration. In *Microstructural Principles of Food Processing and Engineering* 2° Edition. Elsevier Applied Science Publisher, London 1999; 373-408
- Sjöholm, I. y Gekas. (1995). Apple Shrinkage upon Drying. *J. of Food. Eng.* 25: 123-130.
- Lewicki, P. P., Rajchert, D., Lazuka. W. 1994. Changes in rehydration properties of potato caused by convective drying. In *proceedings of the VIIIth Drying*

Symposium; Lewicki, P. P., Ed. Wydawnictwo SGGW, Warszawa, 1994; Vol. 1 149-162. (In polisch).

- Karathanos, V., Anglea, S., y Karel, M. 1993. Collapse of structure during drying of celery. *Drying Technology*. 11:1005-1023.
- Waliszewski, K. N., Cortes, H. D., Parpio, V. T., & García, M. A. 1999. Color parameter changes in banana slices during osmotic dehydration. *Drying Technology*. 17(4-5): 955-960.
- Krokida, M. K., Karathanos, V. T., y Maroulis, Z. B. 2000. Effect of osmotic dehydration on viscoelastic properties of Apple and banana. *Drying Technology*. 18(4-5):951-966.
- Boudhrioua, N., Michon, C., Culiever, G., & Bonazzi, C. 2002. Influence of ripeness and air temperature on changes in banana texture during drying. *Journal of Food Engineering*. 55: 115-121.
- Lewicki, P. P., y Pawlak, G. 2005. Effect on Mode of Drying on Microstructure of Potato. *Drying Technology*. 23: 847-869.
- Vieira, M. G. A., Estrella, L., y Rocha, S. C. S. 2007. Energy Efficiency and Drying Kinetics of Recycled Paper Pulp. *Drying Technology*. 25: 1639-1648. Johansson, A., Aaltonen, O., & Ylinen, P. (1987). Organosolv pulping-methods and pulp properties. *Biomass*. 13(1): 45-64.
- Wang, N. y Brennan, J. G. 1995. Changes in structure, density and porosity of potato during dehydration. *Journal of Food Engineering*. 24: 61-76.
- Genskow, L. R. 1990. Considerations in drying consumer products. In: *Drying* 89. pp: 38-45. Mujumdar, A. S. y Roques, M. A., Eds., New York Hemisphere, New York.

- Prothon, F., Ahrné, L. y Sjöholm, I. 2003. Mechanisms and Prevention of Plant Tissue Collapse during Dehydration: A Critical Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 43 (4): 447-479.
- Aguilera, J. M. 2000. Structure-property relationships in foods. In: *Trends in food engineering*. Lozano, J. E., Añón, C., Parada, A. E., Barbosa, C. G. V. Technomic Publishing Co. Inc. U.S.A. pp. 1-14.
- Campos, M. R. 2006. Modelamiento fractal de algunos cambios estructurales de alimento durante el proceso de secado convectivo. Tesis de doctorado. IPN-ENCB, México.
- Iker, R. y Szczesniak, A. S. 1990. Structural and chemical bases for textura of plant foodstuffs. *Journal of Texture Study*. 21:1-36.
- Gekas, V. (1992). Transport phenomena in solid foods. In: *Transport Phenomena of Foods and Biological Materials*. pp: 133-166. Gekas, V., Ed., CRC Press, Boca Raton.
- Ratti, C. Shrinkage during Drying of Foodstuffs.1994. *Journal of Food Engineering*. 23: 91-105.
- Martynenko, A. I. 2006. Computer Vision System for Control of Drying Processes. *Drying Tech*. 24:879-888.
- Del Valle, J. M., Cuadros, T. R. M., y Aguilera, J. M. 1998. Glass transitions and shrinkage during drying and storage of osmosed apple pieces. *Food Research International*, 31(3): 191–204.

- McMinn, W. A. M., y Magee, T. R. A. 1997. Physical characteristics of dehydrated potatoes – Part I. *Journal of Food Engineering*, 33:37–48.
- A.O. Dissa a,* , H. Desmorieux b, J. Bathiebo a, J. Koulidiati. 2008. Convective drying characteristics of Amelie mango (*Mangifera Indica L. cv. 'Amelie'*) with correction for shrinkage. *Journal of Food Engineering*, 88, 429–437.
- Santacruz-Vazquez V., Santacruz-Vazquez C., Jaramillo-Flores M. E., Farrera Rebollo R. R., Chanona-Pérez J. J., Welte-Chanes, J. y. Gutiérrez-López G.F. 2008. Usos de procesos de secado e impregnación para el desarrollo de alimentos funcionales: enriquecimiento de placas de manzana con B-caroteno. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*. 39(3): 12-18.
- Lozano, J. E., Rotstein, E., y Urbicain, M. J. 1983. Shrinkage, porosity and bulk density of foodstuffs at changing moisture contents. *Journal of Food Science*. 48:1497–1502.
- Krokida, M. K., Maroulis, Z. B., 1997. Effect drying method on shrinkage and porosity. *Drying Technology*. 15(10): 2441-2458.
- Lozano, J. E., Rotstein, E., y Urbicain, M. J. 1980. Total porosity and open-pore porosity in the drying of fruits. *Journal of Food Science*, 45, 1403–1407.
- Moreira, R., Figueiredo, A., y Sereno, A. 2000. Shrinkage of apple disks during drying by warm air convection and freeze drying. *Drying Technology*, 18(1&2), 279–294.
- Gekas, V., & Lamberg, I. 1991. Determination of diffusion coefficients in volume changing systems. Application in the case of potato drying. *J. Food Eng.* 14:317-326.

- Zogzas, N. P.; Maroulis, Z. B.; Marinos-Kouris, D. 1994. Densities, shrinkage and porosity of some vegetables during air drying. *Drying technology*. 12(7), 1653-1666.
- Hatamipour, M. S., & Mowla, D. 2003. Correlations for shrinkage, density and diffusivity for drying of maize and green peas in a fluidized bed with energy carrier. *Journal of Food Engineering*, 59, 221–227.
- Karathanos, V. T., Kanellopoulos, N. K., y Belessiotis, V. G. 1996. Development of porous structure during air drying of agriculture plant products. *Journal of Food Engineering*, 29, 167–183.
- Marousis, S. N., y Saravacos, G. D. 1990. Density and porosity in drying starch materials. *Journal of Food Science*, 55, 1367–1372.
- Mayor, L., Silva, A., y Sereno, A. M. 2005. Microstructural changes during drying of apple slices. *Drying Tech.* 23: 2261-2276
- Simal, S., Rossell_o, C., Berna, A., y Mulet, A. (1998). Drying of shrinking cylinder-shaped bodies. *Journal of Food Engineering*, 37, 423–435.
- Park, K. J. 1998. Diffusional model with and without shrinkage during salted fish muscle drying. *Drying Technology*, 16(3–5), 889–905.
- Pakowski, Z., Glebowski, M., y Adamski, R. 2006. Modeling of drying of highly shrinking materials using hydrogels as an example. *Drying Technology*. 24:1075-1081.
- Fernández, L., Castellero, C. y Aguilera, J. M. 2005. An application of image analysis to dehydration of apple discs. *J. of Food Eng.* 67: 185-193.

- Barletta, B. J., Barbosa C. G. V., (1993). Fractal analysis to characterize ruggedness changes in tapped agglomerated. food powders. *Journal of Food Science*. 58:1030-1035, 1046.
- Mulet, A.; Garcia-reverter, J.; Bon, J.; Berna, A. 2000. Effect of shape on potato and cauliflower shrinkage during drying. *Drying Technology*. 18(6): 1201-1219.
- Quevedo, R., Mendoza, F., Aguilera, J. M., Chanona, J. & Gutiérrez-López G. (2007). Determination of senescent spotting in banana (*Musa cavendish*) using fractal texture Fourier image. *Journal of Food Engineering In Press*.
- Coviella, J. M. y Coviella, M. A. (2006). *Fotografía Digital y Photoshop*. Ed. Alfaomega. México,D.F.
- Castleman. K. (1996). *Digital image processing*. Englewood Cliffs, N. J.: Prentice Hall. pp. 667.
- Lira, J. (1997). *La percepción remota: Nuestros ojos desde el espacio*. Fondo de Cultura Económica. México.
- Mandelbrot, B. B. 1977. *The fractal geometry of nature*. 1ª Ed. W. H. Freeman and Company. New York, E. U. A.
- Pedreschi, F., Aguilera, J.M. y Brown, C. 2000. Characterization of food surfaces using scale-sensitive fractal analysis. *Journal of Food Process Engineering*. 23:0127-143.
- Quevedo, R., López-G., Aguilera, J. M., Cadoche, L. 2002. Descripción of food surfaces and microestructural changes using fractal image texture análisis. *Journal of Food Engineering*. 53: 361-371.

- Chanona, P. J. J., Alamilla, B. L., Farrera, R. R. R., Quevedo, R., Aguilera, J. M. y Gutierrez, L. G. F. 2003. Description of the convective Air-drying of a Food Model by Means of the Fractal Theory. *Food. Sci. Tech. Int.* 9(3): 207-213.
- Monroy, O. C. 2002. *Curvas fractales*, 1ª Ed. Alfaomega. México, D.F
- Hinojosa, H., Ortiz, U., 1998. Geometría de fractals aplicada a la descripción de microestructuras metálicas. *Ciencia UANL.* 3: 230-235.
- Barnsley, M. F. 1988. *Fractals Everywhere*. Second edition. Academic Press. London, United Kingdom. pp. 180-187, 205-238.
- Chanona, P. J. J., Alamilla, B. L., Gutiérrez, L. G. F. 2001. Caos y geometría de fractales, herramientas auxiliares para evaluar la complejidad del entorno biológico. *Biotecnología.* 5(3): 117-116.
- Téllez, D. I. 2007. Aplicación de la geometría fractal al estudio de la desintegración y difusión de matrices sólidas y de las interfases implicadas. Tesis de maestría. México, D.F.
- Karperien, A. y Sturt, C. 2004. *FracLac Advanced User's Manual*. Australia.
- Olsen, E. R. R., D. Ramsey, y D. S. Winn 1993. A Modified Fractal Dimension as a Measure of Landscape Diversity. *Photogrammetric Engineering & Remote Sensing.* 59: 1517-1520.
- Jiménez, J. C. A. 2005. Aplicación de la geometría fractal a agregados celulares de *Beta vulgaris* L. crecidos en suspensión (matraces y biorreactor tipo tanque agitado). Tesis de maestría. Yautepec, Morelos.

- Milne, B.T. 1991a. Lessons from applying fractal models to landscape patterns. In: Turner, M.G. and R.H. Gardner (eds). Quantitative methods in landscape ecology: the analysis and interpretation of landscape heterogeneity. pp. 199-235. Springer-Verlag, New Cork.
- Abad, S., Santos, V., y Parajó, J. C. 2001. Totally chlorine-free bleaching of Acetosolv pulps: a clean approach to dissolving pulp manufacture. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 76:1117-1123
- Ligeró, P., Vega, A., y Bao, M. 2004. Acetosolv delignification of Miscanthus sinensis bark: Influence of process variables. Industrial Crops and Products. In Press.
- Vila, C., Santos, V., y Parajó, J. C. 2002. Simulation of an Organosolv Pulping Process: Generalized Material Balances and Design Calculations. Industrial Engineering Chemistry Research. 42: 349-356.
- Johansson, A., Aaltonen, O., y Ylinen, P. 1987. Organosolv pulping-methods and pulp properties. Biomass. 13(1): 45-64.
- Vázquez, G., Antorrena, G., y González, J. 1995. Acetosolv pulping of Eucalyptus globulus Wood. Part I The effect of operational variables on pulp yield, pulp lignin content and pulp potential glucose content. Holzforschung. 49(1):69-74.
- Saake, B., Lummitsch, S., Mormanee, R., Lehnen, R., & Nimz, HH. 1998. Bleaching of Formacell pulp from aspen wood with ozone and peracetic acid in organic solvents. Holzforschung. 52(6):643-650.
- Gottlieb, K., Berg, A., Meckel, J., y Preuss, A. W. 1992. Acetocell pulping of spruce and chlorine-free bleaching. In Proc Tappi Solvent Pulping Symp, Boston, USA, PP35-39 (1992).

- Libby, C. E. 1980. Ciencia y tecnología sobre la pulpa y papel. Tomo I. CECSA. México.
- Sixta, H., Harms, H., Dapia, S., Parajó, J. C., Puls, J., Saake, B., y Fink, H. P. 2004. Evaluation of new organosolv dissolving pulps. Part I: Preparation, analytical characterization and viscose processability. *Cellulose*. 11: 73-83.
- Miller, G.L. 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry*. 31:426–428.
- AOAC. Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists International (16th Ed). Arlington Virginia, 1995
- Kulshreshtha, A. K.; Patel, A. R., Baddi, N. T.; Srivastava; H. C. 1977. Studies on never-dried cotton. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 15(1):165-183.
- Carlsson, P.; Arfvidsson, J. 2000. Optimized wood drying. *Drying Technology*. 18(8): 1779-1796.
- Nieto, A.B., Salvatori, D.M., Castro, M.A., & Alzamora, S.M. 2004. Structural changes in apple tissue during glucose and sucrose osmotic dehydration: shrinkage, porosity, density and microscopic features. *Journal of Food Engineering*. 61: 269–278.
- Gekas, V.; Lamberg, I. 1991. Determination of diffusion coefficients in volume changing systems. Application in the case of potato drying. *Journal of Food Engineering*, 14, 317-326.
- Rocha, G. J. M., Balczó, N. K., Vacaro, C., y Rodrigues, R. C. L. B. 2002. Obtainment and characterization of cellulose from sugarcane bagasse pretreated in acid medium for synthesis of hydroxypropylmethylcellulose (MPMC). In

congress: Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel (CIADICYP).

- Treybal, R. E. (2003). Operaciones de transferencia de masa. Mc. Graw Hill. USA.
- Shivhare, U. S., Alvo, P., Rahhavan, G. S. Voort., F. R. y Mujumdar, A. S. 1992. Application of response surface methods in grain drying research. *Drying 92, Part B*, edited by Mujumdar, A. S. Elsevier Science Publishers, B. V. pp 1549-1563.
- Bruin, S., Luyben, K. Ch. A. M. In drying of food materials: A review of Recent Developments, in *Advances in Drying*, Mujumdar, A. S., Ed.; 1980; Vol. 1, 155-215.
- Mulet, A., Berna, A., Rosello, C. Drying of carrots. I. 1989. *Drying Models. Drying Technology. 7(3): 537-557.*
- Jahan, M, S., Chowdhury, D.A. N., Islam, M. K., y Moeiz S.M.I. 2007. Characterization of lignin isolated from some nonwood available in Bangladesh. *Bioresource Technology. 98:465–469*