

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
✓ CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE PROCESOS E HIDRAULICA
AREA DE INGENIERIA QUIMICA

"Diseño de un Reómetro Interfacial y su Aplicación en
Interfases Aceite-Agua Incorporando Goma Arábiga o de
Mezquite y Complejos de Goma de Mezquite-Gelatina"

TESIS
que para obtener el grado
de ✓ Maestro en Ingeniería Química
PRESENTA:
✓ HUGO JARQUIN CABALLERO

MEXICO, D. F. 1989. ✓

"DISEÑO DE UN REOMETRO INTERFACIAL
Y SU APLICACION EN INTERFASES ----
ACEITE - AGUA INCORPORANDO GOMA --
ARABIGA O DE MEZQUITE Y COMPLEJOS_
DE GOMA DE MEZQUITE - GELATINA".

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO --
DE MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA -
PRESENTA: HUGO JARQUIN CABALLERO

MEXICO, D.F.

1989.

TRABAJO APOYADO POR:

**PROYECTO PRONAES 1986 NO. C86-01-0258
DGICSA 860924**

"INDUSTRIALIZACION DE LA GOMA DE MEZQUITE"

**CONACYT BECA-CREDITO PARA ESTUDIOS
DE MAESTRIA**

REGISTRO DE BECARIO NO. 43264.

- A MIS PADRES POR SU APOYO DE SIEMPRE
- A MIS HERMANAS POR SU CARÍÑO
- A MI ESPOSA POR SU AMOR
- A MI HIJO MOTIVO DE MI ESFUERZO
- A MI AMIGO CESAR POR SU AYUDA
- A MIS PROFESORES QUE SIN ELLOS NO --
SERIA POSIBLE ESTE TRABAJO.

Indice.

	Pág.
Nomenclatura.	IV
Indice de Tablas.	VI
Indice de Figuras	VII
Resumen.	1
Introducción.	2
1.-Marco teórico .	4
1.1.-Polielectrolitos.	4
1.2.-Coacervación.	11
1.2.1.-Coacervación Simple.	11
1.2.2.-Coacervación Compleja.	12
1.3.-Emulsiones.	15
1.3.1.-Relación entre Energía Superficial y Estabilidad.	15
1.3.2.-Estabilidad de las Emulsiones.	16
1.3.3.-Teorías de la Emulsificación.	17
1.3.4.-Relación entre Estabilidad y Tipo de Emulsión.	17
1.3.5.-Agentes Tensioactivos.	19
1.4.-Las Propiedades de una Interfase.	19
1.4.1.-Determinación de la Concentración en la Interfase.	19
1.4.2.-Reología.	21
1.5.-Equipos para Mediciones Reológicas.	29
1.6.-Microencapsulación.	32
2.-Metodología.	36
2.1.-Materiales.	36
2.2.-Descripción de los equipos experimentales.	36
2.2.1.-Agitador Electromecánico.	36
2.2.2.-Baño de Temperatura Constante.	36
2.2.3.-Homogenizador de Pistón.	36
2.2.4.-Medidor de pH.	36
2.2.5.-Microscopio.	36
2.2.6.-Reómetro Interfacial.	36
2.3.-Procedimiento Experimental.	38
2.3.1.-Preparación de Interfases Aceite-- Agua con Goma Arábiga(Acacia) o de Mezquite.	38
2.3.2.-Preparación de Interfases Aceite-- Agua Incorporando el Complejo de Goma de Mezquite-Gelatina a Condiciones de Operación de una Microencapsulación por Coacervación Compleja.	40
3.-Presentación y Discusión de Resultados.	42
3.1.-Relación entre el Desplazamiento de la Plumilla del Oscilador y el Ángulo de Giro del Cabezal.	42
3.2.-Evaluación de la Constante de Torsión del alambre (Kw).	42

-III-

3.3.-Evaluación de las demás variables de las Ecuaciones 12 y 13.	44
3.4.-Cálculo de la Relación Deformación-Esfuerzo.	44
3.5.-Análisis de las Curvas por el Método de Inokuchi.	52
3.6.-Relación entre Propiedades Reológicas Estabilidad de Emulsiones.	61
3.7.-Estudio Reológico de Interfases Aceite-- Agua Incorporando Goma de Mezquite , Gelatina a Condiciones de un Proceso de Microencapsulación por Coacervación Compleja.	63
3.8.-Análisis de los Datos por el Método de Inokuchi.	66
4.-Conclusiones y Recomendaciones.	68
Anexo 2.-Bases del Funcionamiento de la "Caja Electrónica".	71
Anexo 4.-Método Alternativo para Evaluar Kw.	79
Anexo 6.-Listado del Programa para Calcular los $J_s(t)$.	86
Anexo 8.-Listado del Programa para Evaluar los Coeficientes de las Exponenciales de Inokuchi.	99
Bibliografía.	119

Nomenclatura

$A_{i,j}$	: Constante Hidrodinámica de una Emulsión i en j.
A_v	: Ganancia de Tensión Efectiva (volts).
A_{vo}	: Ganancia en Tensión en Ciclo Abierto (volts).
C	: Coeficiente de Fricción (dina/cm).
D	: Deformación Tangencial de un Cuerpo (cm).
E	: Constante Dieléctrica (coulombs ² /dina cm ²).
E_b	: Módulo Elástico Volumétrico (dina/cm ²).
E_h	: Barrera Potencial Energética (Joules).
E_s	: Módulo Elástico de corte (dina/cm ²).
E_y	: Módulo Elástico de Young (dina/cm ²).
E_o	: Módulo Elástico Instantáneo (dina/cm ²).
E_{oL}	: Módulo Elástico Instantáneo Lineal (dina/cm).
e_i	: Carga Eléctrica (coulombs).
F	: Fuerza entre Dos Cargas (dinas).
$G(t)$	: Relación Esfuerzo-Deformación con respecto al tiempo (dina/cm ²).
I	: Momento Inercial (g cm ²).
$J(t)$	: Relación Deformación-Esfuerzo con Respecto al tiempo (cm ² /dina).
J_i	: Relación Deformación-Esfuerzo intrínseco (cm/dina).
J_N	: Relación Deformación-Esfuerzo Newtoniano (cm/dina).
J_o	: Relación Deformación-Esfuerzo Instantáneo (cm/dina).
J_R	: Relación Deformación-Esfuerzo en Relajación (cm/dina).
$J_s(t)$	: Relación Deformación-Esfuerzo Lineal (cm/dina).
$K_{i,j}$	: Constante de Cinética de Coalescencia de una Emulsión i en j.
K_w	: Constante de Torsión de un Alambre (dina/cm).
L	: Altura de un Cuerpo (cm).
n	: Cantidad de Grupos Metilo en una Cadena Hidrocarbonada.
Q	: Diferencia entre la Relación Deformación-Esfuerzo Intrínseco y Viscosidad correspondiente.
R	: Constante Universal de los Gases.
R_i	: Radio del Disco (cm).
R_o	: Radio del Recipiente (cm).
R_1	: Resistencia (ohms).
R_2	: Resistencia (ohms).
r	: Distancia entre Dos Cargas (cm).
T	: Temperatura Absoluta (°K).
t	: Tiempo (s).
v	: Velocidad Tangencial al Aplicar un Esfuerzo (cm/s).
x	: Dirección Perpendicular al Flujo.
α	: Angulo Formado entre la Deformación y la Altura.
$\Delta l/l$	: Relación del Cambio Lineal de un Cuerpo al Aplicarle un Esfuerzo.

$\Delta v/v$	: Relación del Cambio Volumétrico de un Cuerpo al Aplicarle Presión.
ϵ	: Relación Deformación-Altura de un Cuerpo al Aplicarle un Esfuerzo de Corte.
η	: Viscosidad (dina s/cm).
η_i	: Viscosidad Intrínseca (dina s/cm).
η_N	: Viscosidad Newtoniana (dina s/cm).
θ	: Desplazamiento Angular (radianes).
$\theta_d(t)$	: Giro Angular del Disco con Respecto al Tiempo (radianes)
θ_o	: Giro Inicial del Disco al Tiempo Cero (radianes).
μ	: Relación de Poisson.
$\dot{\gamma}$	: Tasa de Corte (dv/dx), (1/s).
π	: Número Pi.
ρ_s	: Giro del Cabezal (radianes).
σ	: Esfuerzo (dinas).
τ_i	: Producto de la Relación Deformación-Esfuerzo Intrínseco y Viscosidad Correspondiente.
ϕ	: Fracción de Área de la Interface de los Glóbulos Oleosos en Contacto con el Agua Rodeado por el Emulgente.
$\psi(t)$	: Deformación con respecto al Tiempo en una Interface (cm).
T	: Periodo de Oscilación (1/s).

Indice de Tablas.	Pag.
Tabla 1.- Detalles de las soluciones de Goma Empleada para formar las Peliculas en la interfase Aceite de Maiz-Agua.	40
Tabla 2.- Datos de Desplazamiento de la Pluma del Registrador Contra el Angulo Girado a Diferentes Atenuaciones.	42
Tabla 3.- Evaluación del Periodo para Calcular Kw.	44
Tabla 4.- Valores de los E_1 y n_1 para Diferentes soluciones de Goma y para cada Tiempo de Añejamiento.	53
Tabla 5.- Tasa de Coalescencia de Diferentes Emulsiones.	61
Tabla 6.- Resumen de Observaciones del "Simil" de Microencapsulación.	65
Tabla 7.- Influencia de pH en los Parámetros Reológicos en la Interfase Aceite-Agua Usando Goma de Mezquite y Gelatina.	67
Anexo 7.-	
Tabla 8.- Resultados de $J_s(t)$ versus (t) para Diferentes Tiempos de Añejamiento y Soluciones.	87

Indice de Figuras.	Pag.
Figura 1.- Representación de una Gel de Polielectrolito Acido Formado por Cationes Polivalentes y Entrelazado Electrostaticamente.	6
Figura 2.- Representación de una Gel Ionizada y Entrelazada.	6
Figura 3.- Expansión y Contracción de una Gel de Polielectrolito.	6
Figura 4.- Estructura de Goma Arábiga.	8
Figura 5.- Estructura de la Goma de Mezquite.	9
Figura 6.- Tubo de Burton.	10
Figura 7.- Gráficos que Muestran la Relación de la Carga de un Coloide a Diferentes pH.	10
Figura 8.- Coloides con Diferentes Puntos Isoeléctricos.	14
Figura 9.- Diagrama de Tres Fases para el Sistema Agua-Gelatina-Alcohol (17).	14
Figura 10.- Coacervación del Complejo Goma Arábiga-Gelatina en Solución Acuosa (17).	14
Figura 11.- Esquema de la Deformación de un Cuerpo Elástico.	22
Figura 12.- Deformación por un Esfuerzo Extensional o Compresional de un Resorte.	22
Figura 13.- Deformación de un Cuerpo de Forma Cúbica Sujeto a una Presión Hidrostática.	22
Figura 14.- Flujo No-Newtoniano Independiente del Tiempo.	24
Figura 15.- Curvas Características de un Fluido Tixotrópico.	24
Figura 16.- Curvas Características de un Fluido Reopéctico.	24
Figura 17.- Curvas Características de la Relación de Esfuerzo y Recuperación que Muestra un Sólido Elástico (a), un Sólido viscoelástico (b), y un Líquido Viscoelástico (c).	27

-VIII-

Figura 18.-	Curvas Características de Relajación de Esfuerzos mostrado por un sólido Elástico (a), un Sólido Viscoelástico (b), y un Líquido viscoelástico (c).	27
Figura 19.-	Representación Esquemática del Reómetro Interfacial.	30
Figura 20.-	Curva Modelo de la Relación de Deformación-Esfuerzo con el Tiempo.	33
Figura 21.-	Análisis de la Relación Deformación-Esfuerzo de Retardo. Gráfico de $\ln Q$ contra el Tiempo.	33
Figura 22.-	Análisis de la Relación Deformación-Esfuerzo de Retardo. Gráfico de $\ln (Q-J_1 \exp (-t/\tau_1))$ contra el Tiempo.	33
Figura 23.-	Etapas del Proceso de Microencapsulación por Coacervación. 1.- Separación de Fases con Formación de Coacervato. 2.- Recubrimiento de Núcleo. 3.- Endurecimiento de la Cubierta.	35
Figura 24.-	Esquema del Homogenizador de Pistón.	37
Figura 25.-	Detalle del Imán Colocado en el Disco Biónico del Reómetro.	39
Figura 26.-	Relación entre el Desplazamiento Angular del Disco y Respuesta del Graficador.	43
Figura 27.-	Comportamiento Viscoelástico en Función del Tiempo de una Película de Goma Árabe a pH de 4.0 a Diferentes Tiempos de Añejamiento.	46
Figura 28.-	Comportamiento Viscoelástico en Función del Tiempo de una Película de Goma Árabe a pH de 7.0 a Diferentes Tiempos de Añejamiento.	47
Figura 29.-	Comportamiento Viscoelástico en Función del Tiempo de una Película de Goma Árabe a pH de 9.0 a Diferentes Tiempos de Añejamiento.	48

Figura 30.- Comportamiento Viscoelástico en Función del Tiempo de una Película de Goma de Mezquite a pH de 4.0 a Diferentes Tiempos de Añejamiento.	49
Figura 31.- Comportamiento Viscoelástico en Función del Tiempo de una Película de Goma de Mezquite a pH de 7.0 a Diferentes Tiempos de Añejamiento.	50
Figura 32.- Comportamiento Viscoelástico en Función del Tiempo de una Película de Goma de Mezquite a pH de 9.0 a Diferentes Tiempos de Añejamiento.	51
Figura 33.- Variación de $E_0(s)$ con el Tiempo de Añejamiento para Películas de Goma de Mezquite y Arábica a pH 4.0.	54
Figura 34.- Variación de $E_0(s)$ con el Tiempo de Añejamiento para Películas de Goma de Mezquite y Arábica a pH 7.0.	55
Figura 35.- Variación de $E_0(s)$ con el Tiempo de Añejamiento para Películas de Goma de Mezquite y Arábica a pH 9.0.	56
Figura 36.- Variación de η_w con el Tiempo de Añejamiento para Películas de Goma de Mezquite y Arábica a pH 4.0.	58
Figura 37.- Variación de η_w con el Tiempo de Añejamiento para Películas de Goma de Mezquite y Arábica a pH 7.0.	59
Figura 38.- Variación de η_w con el Tiempo de Añejamiento para Películas de Goma de Mezquite y Arábica a pH 9.0.	60
Figura 39.- Interdependencia entre la Tasa de Coalescencia de Emulsiones Estabilizadas con Goma Arábica y de Mezquite y los Valores de $E_0(s)$ en el Equilibrio, a Distintos pH.	62
Figura 40.- Diagrama de Bloques que Describe la Técnica para la Formación de Interfases en Sistemas Aceite-Agua Incorporando Goma de Mezquite y Gelatina.	64
Anexo I.	
Figura 1.- Localización Geográfica de Zonas de Mezquites en la República Mexicana.	70

Anexo 2.	
Figura 1.- Amplificador de Corriente Continua Inversor.	73
Figura 2.- Amplificador de Corriente Continua Inversor variable.	74
Anexo 3.	
Figura 1.- Respuesta del Graficador al Girar el Disco para su Calibración. Atenuación de 200mV.	75
Figura 2.- Respuesta del Graficador al Girar el Disco para su Calibración. Atenuación de 100mV.	77
Anexo 4.	
Figura 1.- Representación Esquemática del Movimiento Armónico Amortiguado.	80
Anexo 5.	
Figura 1.- Respuesta Viscoelástica Típica de Interfases a Diferentes Tiempos de Añejamiento en este Caso Mezquite a un pH de 7.0.	81
Anexo 9.	
Figura 1.- Respuesta Viscoelástica de la Interfase Aceite-Agua Incorporando Goma de Mezquite y Gelatina a Condiciones de un Proceso de Microencapsulación por Coacervación Compleja.	106

Resumen.

Se diseñó y construyó un reómetro interfacial para estudiar las propiedades reológicas de películas poliméricas formadas en la interfase aceite-agua, al aplicar pequeños esfuerzos constantes. A partir de estos estudios se estableció que:

A).- Existe una relación muy estrecha entre las propiedades viscoelásticas de películas interfaciales con goma de mezquite o goma arábiga y la estabilidad de emulsiones con las mismas gomas.

B).- Las propiedades interfaciales de ambas gomas se ven afectadas por el pH y del tiempo de añejamiento por lo que se propone que el fenómeno de añejamiento de las películas origina la formación de estructuras bi-dimensionales en múltiple capa llamada gel, característica de este tipo de polímeros.

C).- En interfases con goma de mezquite-gelatina y aceite a condiciones de un proceso de microencapsulación por coacervación compleja, no se presenta adsorción en la interfase adjudicable a la alta temperatura de operación, pero al modificar el pH del sistema se observan manifestaciones viscoelásticas a pesar de tener la misma temperatura. Lo anterior se explica al considerar una adsorción física en la interfase antes del cambio de pH, por lo que las propiedades de la coraza de una microcápsula estará afectada por otra condición diferente de la adsorción (como puede ser la agitación).

Lo anterior es de suma importancia porque se establece que:

i).- A partir de la determinación de las propiedades reológicas de las películas interfaciales se pueden "predecir" o estimar las propiedades de sistemas que incorporen estos biopolímeros (Estabilidad de emulsiones, Permeabilidad de coraza en microcapsulas, etc.).

ii).- En sistemas tan complejos como el que se presenta en una microencapsulación, por medio de sus propiedades reológicas podemos conocer los fenómenos que se producen en la interfase y eliminar o modificar pasos del proceso para obtener productos con propiedades específicas o deseadas.

Por otro lado, se reafirma la posibilidad de que la goma de mezquite sustituya el uso de la goma arábiga y el de contribuir a dar una explicación de por cuales mecanismos estos polímeros se adsorben en interfases, a pesar de ser altamente hidrosolubles, y formar películas de gran resistencia mecánica.

Introducción.

Actualmente existe un gran interés por parte de la industria de la transformación para que sus productos no se vean modificados por el transcurso del tiempo y/o que sean lo mas parecido al producto natural o aquel que es aceptado por el consumidor.

En ese sentido es necesario usar aditivos para lograrlo, entre los que pueden mencionarse los siguientes: los alginatos, albúmina, caseína, agar-agar, goma arábiga, pectinas, algunos almidones modificados, gelatina, poliarilamidas, etc..

Las industrias interesadas son: la alimenticia, farmacéutica, de los cosméticos, la de adhesivos, de la imprenta, de pinturas, textil, etc..

En especial para las industrias donde sus productos están destinados para consumo animal y humano, el aditivo no debe ser tóxico, por lo que determina el uso de cada uno de ellos.

Uno de los agregados de mayor uso y que enviste una importancia comercial es la goma arábiga o acacia. La goma arábiga es una secreción del Acacia senegal que crece en el Sudán, siendo este su principal productor en base a las variedades "Kordofán" y "Senegal". Los distribuidores de la misma son: Alemania Federal, Estados Unidos de Norteamérica, Francia, Dinamarca y Reino Unido donde es refinada. De estos, que además son los principales consumidores, se distribuye a los consumidores secundarios como lo son México, Brasil, Argentina y Venezuela. Ambas clases de consumidores utilizan en promedio 50,000 ton/año, donde México contribuye con un consumo de 800 ton/año con una derrama aproximada de 1.5 millones de dolares anuales por concepto de importación.

Estudios anteriores de Vernon et al. (1,2) han mostrado la factibilidad de la goma de mezquite como sustituyente de la goma arábiga. La goma de mezquite también es una secreción de una planta del género Prosopis y crece en diversos estados de la República Mexicana. Los estados a los que nos referimos son: Baja California, Sonora, Sinaloa, Chihuahua, Coahuila, Nuevo León, Tamaulipas, San Luis Potosí, Guanajuato, Querétaro, Oaxaca e Hidalgo. En el mapa del anexo 1 puede observarse mas claramente las zonas de mezquitales disponibles para su aprovechamiento.

De lo anterior podemos pensar en la posibilidad de su utilización para cubrir la demanda, e incluso exportar, este producto. Ahora bien, dado que la goma de mezquite difiere desde el punto de vista molecular de la goma arábiga es necesario conocer las cualidades que ofrece al incorporarse a formulaciones de productos ya sea como emulsificante, protector de coloides, agente microencapsulante o espesante. Una forma para evaluar sus habilidades o deficiencias es por medio de pruebas reológicas en interfases liquido-liquido, ya que estos compuestos forman películas interfaciales con propiedades mecánicas muy especiales debido a una disociación iónica al estar en un medio acuoso y la interacción con compuestos orgánicos por incluir en ella misma una estructura hidrofóbica. (ver capítulo 1.1).

Para poder evaluar las propiedades reológicas es necesario:

- 1.- Contar o construir en su caso un equipo capaz de registrar las propiedades reológicas en interfases líquido-líquido (para este caso particular aceite-agua) donde se incorporen en una de las fases la goma a utilizar.
- 2.- Efectuar mediciones reológicas y relacionarlas con alguna propiedad que sea necesario modificar (en este caso emulsificante) para observar su efecto (ver capítulos 1.3, 1.3.1, 1.3.2, 1.3.3, 1.4, 1.4.5).
- 3.- Buscar otros sistemas líquido-líquido con el objeto de poder evaluar las limitantes o alcances del equipo construido para su uso mas generalizado como lo es un proceso de microencapsulación (ver capítulo 1.6).

1.- MARCO TEORICO

1.1.-Polielectrolitos.

En la actualidad se ha generalizado el uso de polimeros en un sinnúmero de industrias y productos. Sin embargo el empleo de estos polimeros se ha restringido a aquellos cuyas propiedades fisicoquímicas y funcionales se encuentran perfectamente bien definidas.

Ello permite el establecer modelos para la predicción de su comportamiento durante el proceso y las características finales del producto a obtenerse. Así, por ejemplo, es bien conocido que una polimerización consiste de cuatro pasos importantes: iniciación, propagación, adición y terminación, y que con ayuda de modelos se pueden controlar los diferentes pasos de la reacción e incluso existen modelos para los diferentes tipos de polimerización como lo son la homopolimerización y la copolimerización (3).

Por el otro lado, existen una gran variedad de polimeros naturales o biopolimeros cuyas propiedades fisicoquímicas y funcionales son escasamente conocidas debido a su estructura tan complicada y a la variación que sufre esta de acuerdo a su origen o a la época en que se obtienen. Además, muchos de estos compuestos presentan una complicación adicional ya que en solución se ionizan originando una macromolécula cargada o polión y un gran número de contraiones (4). Este tipo de compuestos recibe el nombre de polielectrolitos.

Desafortunadamente, debido a la falta de información acerca de su estructura y a su complejo comportamiento en solución, resulta difícil modelar biopolimeros, lo que hace que su aplicación en la industria sea en gran parte empírica.

Staudinger (5-7) realizó los primeros estudios con este tipo de compuestos, siendo extendido por Kern (8-11). Fuoss (12-14) fue el primero en introducir el término polielectrolito y en proponer una teoría acerca del comportamiento tan peculiar que exhiben.

Una de las propiedades más características de los polielectrolitos es la viscosidad que exhiben. Esta se ve afectada por el grado de ionización de la cadena macromolecular, lo cual, origina un aumento en su carga neta. Cargas vecinas del mismo signo se repelen obligando a la cadena polimérica a extenderse, lo que produce un mayor volumen hidrodinámico y por ende un aumento en viscosidad.

Cuando a una solución de polielectrolito se le añade una sal, las cargas del polión se ven "escudadas" por un enjambre de contraiones de signo contrario. En consecuencia, la repulsión electrostática entre sitios vecinos cargados en la cadena macromolecular disminuye, tendiendo a adoptar una configuración mas compacta, lo cual ocasiona una pérdida en la viscosidad.

Se ha sugerido el empleo de un modelo dinámico para mostrar los efectos electroestáticos que surgen de la interacción Coulombica entre las contracciones y el polión que inducen los efectos de expansión-contracción, basado en la ecuación (1):

$$F = e_1 e_2 / E r^2 \quad \text{-----(1)}$$

donde F es la fuerza electroestática entre dos cargas e_1 y e_2 , separadas una distancia r en un medio de constante dieléctrica E.

Este modelo puede, formalmente, ser una réplica exacta de un polielectrolito en solución si las cargas representadas por polos magnéticos están aisladas y además el movimiento Browniano de los polos en la cadena se toma en cuenta.

Ahora bien si se agrega un catión polivalente a una solución concentrada de polielectrolito con carga negativa, este se precipita o forma un gel debido a entrelazamientos de origen electroestático como se muestra en la figura 1.

El modelo nos permite visualizar la existencia de fuerzas de atracción inter e intramoleculares entre los magnetos lo cual es el causante de las altas viscosidades que muestran los polielectrolitos, la cual disminuye al aumentar la tasa de corte o gradiente hidrodinámico originando un comportamiento de flujo "no-newtoniano".

Conway (15) propuso estudiar los efectos de las cargas electroestáticas en polielectrolitos sobre-ionizados y neutralizados en sistemas macroscópicos para determinar si los efectos de expansión y contracción eran reversibles.

Estos sistemas macroscópicos son construcciones de moléculas de polielectrolito visibles a simple vista (molécula infinita), como es el caso de un gel donde existen entrelazamientos intermoleculares (fig.2) que son fácilmente visibles para analizar los efectos de la expansión-contracción resultante de la ionización. Estas geles fueron preparadas por primera vez por Kuhn y Katchalsky (16).

Al ionizar estas geles por medio de un álcali las cadenas moleculares se expanden aun cuando estén entrelazadas y se contraen cuando se les agrega ácido; este proceso puede repetirse indefinidamente. Como resultado de esta investigación se concluyó que:

Primero.- Los efectos mecánicos reversibles pueden utilizarse como una forma de almacén químico debido a que estos materiales tienen la propiedad de convertir la energía electrostática química a trabajo mecánico en una forma mas o menos reversible (fig.3).

Segundo.- A este efecto se le llama "mecano-químico" que es muy similar a los fenómenos de contracción muscular.

Los detalles de la química de este proceso no son completamente conocidos, el descubrimiento del efecto "mecano-químico" con geles de polielectrolitos ayudó considerablemente al entendimiento de la acción muscular.

Los polielectrolitos pueden encontrarse en forma natural o sintética (17). Ejemplos de polielectrolitos naturales podemos mencionar a: alginatos, albúmina, caseína,

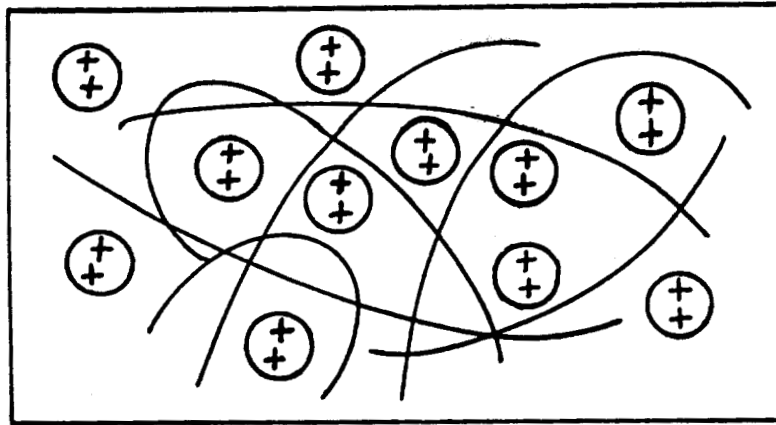


Fig. 1.- Representación de una Gel de Polielectrolito Acido formado por Cationes Polivalentes y Entrelazado Electrostaticamente.

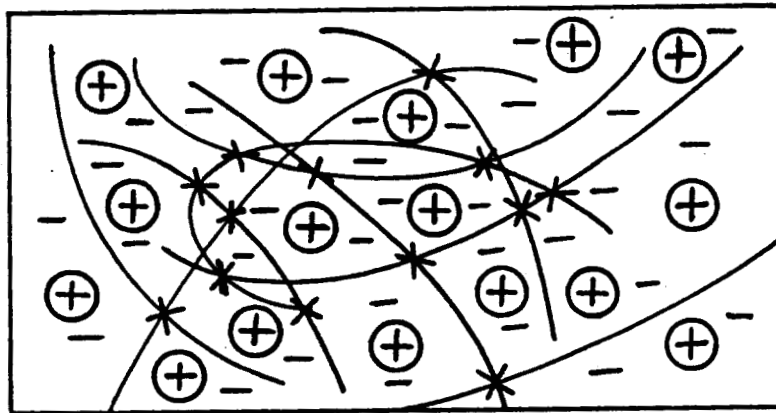


Fig. 2.- Representación de una Gel Ionizada y Entrelazada.

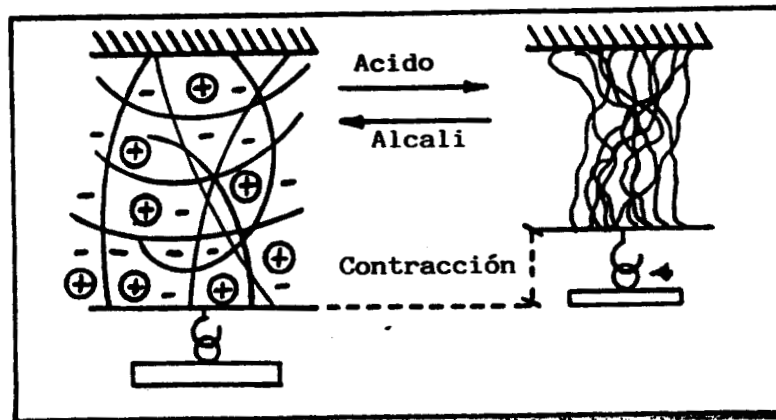


Fig. 3.- Expansión y Contracción de una Gel de Polielectrolito.

agar-agar, goma aràbiga, pectina y algunos almidones modificados. Entre los sintéticos el ácido poliacrílico, la poliacrilamida, etc..

Ejemplificando, se sabe que la molécula de gelatina esta formada por uniones de amino ácidos seguido de eslabones de péptidos. En la gelatina existen 18 diferentes α -aminoácidos. Los grupos carboxílicos y los α -aminoácidos constituyen la cadena principal de la macromolécula. Al resto de los aminoácidos se les conoce como cadenas secundarias.

La goma aràbiga es un polisacàrido que contiene 1200 unidades moleculares, su peso molecular promedio es de 240,000, conteniendo un promedio de 250 cargas elementales cuando esta disociada a su máximo. Esta constituida por los siguientes monómeros:

D-Galactosa, L-Arabinosa, Acido D-Glucorónico y L-Ramnosai; en una relación molar de 4:2:1:1.

La estructura de la goma aràbiga puede verse en la figura 4. La goma de mezquite es otro polisacàrido con peso molecular promedio de 274,000 y una relación molar de los constituyentes anteriores de 2:4:1:1 presentandose una variación en el tercer constituyente al aparecer un radical metilo en él (1). En la figura 5 se muestra su estructura.

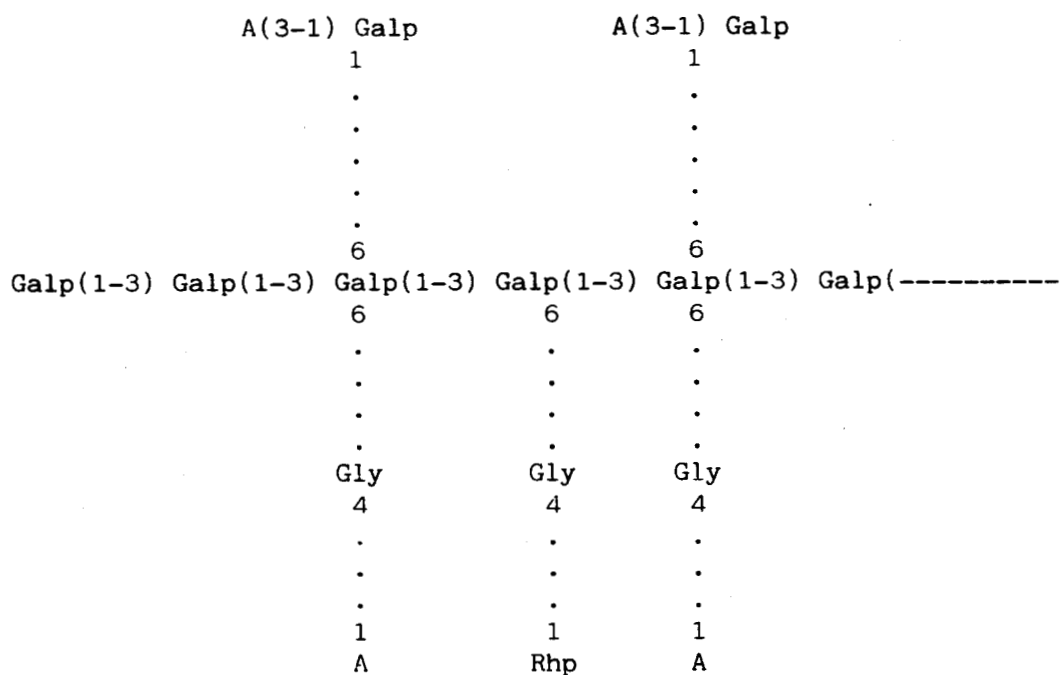
Estas moléculas pueden intercambiar iones con los alrededores para adquirir cierta carga (17). Por ejemplo, los grupos carboxílicos de las gomas, en solución acuosa y a pH neutro se ionizan resultando un macroión con carga negativa y contraiones con carga positiva. Por otro lado en las moléculas de gelatina a pH neutro, el grupo amino capta un ión hidrógeno adquiriendo el macroión una carga positiva. La carga neta del macroión con respecto al pH puede determinarse por medio del tubo de Burton mostrado en la figura 6.

Una solución coloidal o sol, en equilibrio con una solución amortiguadora (buffer) a un cierto pH se coloca en el tubo en forma de "U". Dos electrodos se colocan a cada lado y se aplica una diferencia de potencial constante, observándose una migración de la sol hacia el electrodo positivo o al electrodo negativo. La velocidad del movimiento del coloide a un potencial constante es una medida de la carga neta del mismo. La relación entre la carga del coloide y el pH se determina usando diferentes soluciones buffer, obteniéndose gráficos como los de la figura 7.

El coloide con carga neta positiva se le llama coloide catión (b) y un coloide con carga neta negativa se le llama coloide anión (c).

La curva (a) representa un coloide hidrofílico anfotérico como puede ser la gelatina. La carga neta positiva a bajos pH esta dado por los grupos aminos y la carga neta negativa a pH altos es debida por los aniones carboxilatos.

El punto A de la curva (a) se le conoce como punto isoiónico o isoelectrico y representa el punto donde la carga neta del coloide es cero.



Donde:

Galp = D-Galactopiranososa

Gly = ácido D-Glucorónico

Rhp = L-Ramnopiranososa

A = L-arabinofuranosa

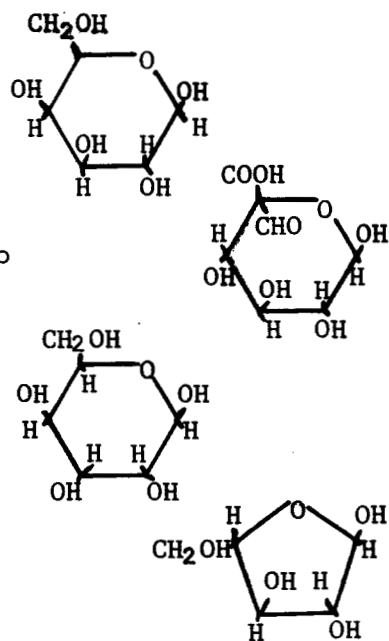
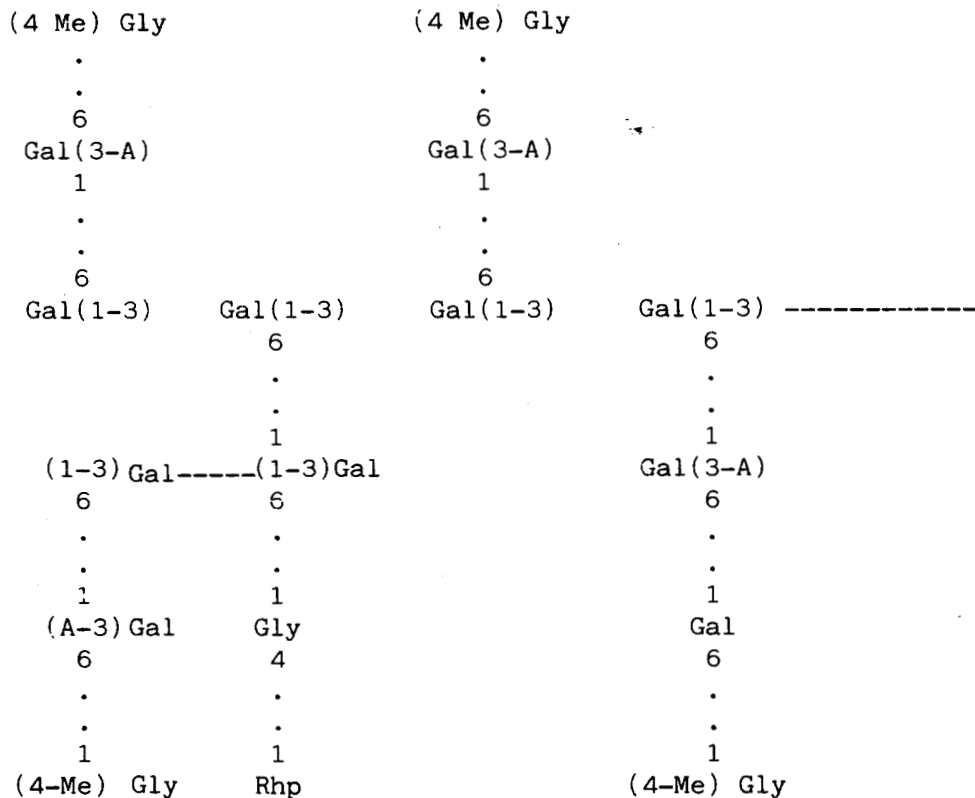
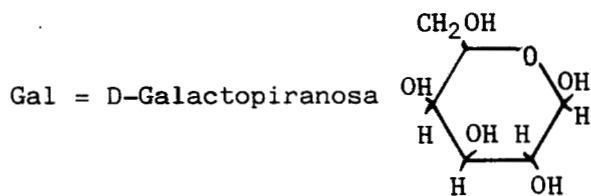


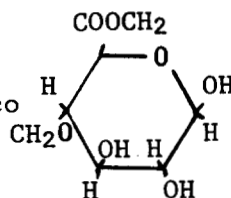
Fig. 4.- Estructura de la Goma Arábica



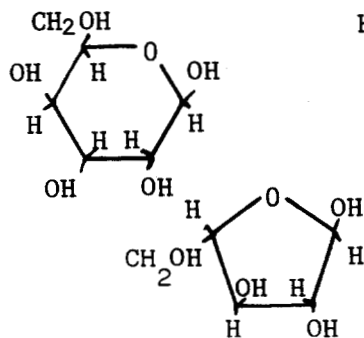
Donde:



(4-Me)Gly=4-O ácido 4-O metil glucorónico



Rh = Ramnopiranososa



A = L-arabinofuranosa

Fig. 5.- Estructura de la Goma de Mezquite

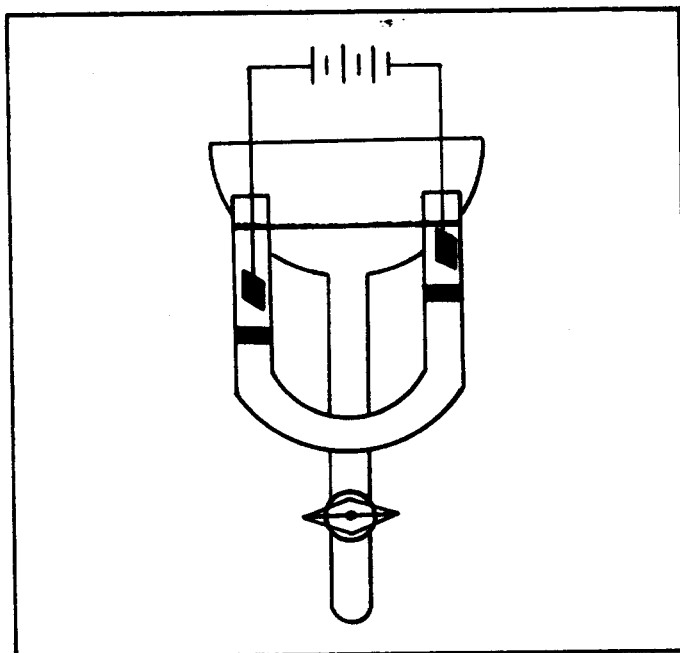


Fig. 6.- Tubo de Burton

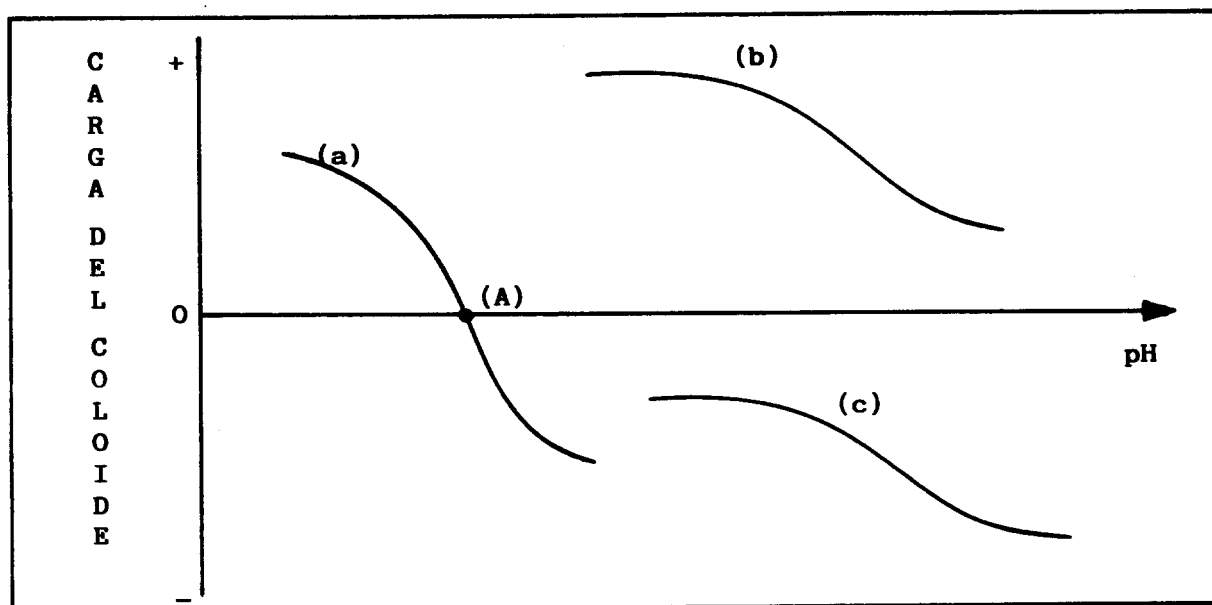


Fig. 7.- Gráficas que muestran la relación de la carga de un coloide a diferentes pH.

Si se comparan dos coloides hidrofílicos con diferentes puntos isoeléctricos se puede observar cargas opuestas en un rango de pH (figura 8). Cuando esto se presenta aparecen fuerzas de atracción que conlleva a la formación de enlaces y eventualmente al fenómeno que se conoce como coacervación compleja.

1.2.- Coacervación.

La palabra coacervación proviene del latín "accervus" que significa agregación y el prefijo "co" que denota la procedencia de la unión de las partículas coloidales (17). Este término fue introducido por Bungenberg de Jong y Kruyt (18) para denotar un tipo de separación de fases que ocurre en soluciones coloidales bajo condiciones específicas. La principal característica de los sistemas de coacervación es que están constituidos por dos fases líquidas en equilibrio, las cuales contienen pequeñas cantidades del soluto (coloide). Una fase, el coacervato, normalmente contiene unas cuantas partes por ciento del soluto, mientras que la otra (el líquido en equilibrio) es casi puro solvente. Si se le agrega un exceso de solvente al coacervato a condiciones de solución diluida aparece una fase inmiscible. Este fenómeno fue el causante de la investigación de la coacervación (19).

Existen dos tipos de coacervación, la simple y la compleja. La simple involucra la eliminación de la capa acuosa solvatada que rodea al coloide hidrofílico por medio de una sal o un alcohol que tenga una gran afinidad por el agua. Mientras que la compleja se presenta cuando dos coloides tienen cargas diferentes a un pH específico, entrelazándose.

1.2.1.- Coacervación simple.

Se sabe (4) que la solubilidad de polielectrolitos en solución puede disminuir agregando compuestos orgánicos que no sean solventes y/o agregando concentraciones bajas de electrolitos. La precipitación ocurre solo y únicamente si los dos efectos anteriores se utilizan o si se agrega una solución con una alta concentración de sal. A este último efecto se le conoce como el método de insolubilización (salting out). El mecanismo por el cual las sales disminuyen la solubilidad de polielectrolitos puede considerarse como la necesidad de las sales de absorber agua en grandes cantidades por su baja hidratación lo que causa una deshidratación del polielectrolito.

Al agregar una cantidad inicial de sal disminuyen las cargas de repulsión en el polión, lo cual ocasiona una disminución en la viscosidad (Primer efecto electroviscoso). Conforme se sigue añadiendo sal la macromolécula alcanza su límite de solubilidad, precipitándose. Este efecto es poco sensible a la valencia de los iones, pero muy sensible al tipo de contraión presente siguiendo un orden liotrópico (gelación de los coloides por electrólisis) (series de Hofmeister). Para aniones, el orden de iteracción entre el macroión y el contraión disminuye como se muestra a continuación:

citrato⁻, HSO₄⁻, C₂H₃O₂⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, CNS⁻, I⁻

Para cationes el orden de la interacción disminuye como:

Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Cs⁺

Las concentraciones a las cuales ocurre la insolubilización de polielectrolitos dependen del pH y de la carga mínima que posee el polión dado por el punto isoeléctrico. Si la precipitación del polielectrolito se hace con el suficiente cuidado, se obtiene un precipitado líquido debido a una retención del líquido por parte de las moléculas (18). Esta situación causa una disminución en la energía libre del sistema al mezclarse un número considerable de moléculas pequeñas con la macromolécula, induciendo una separación en dos fases.

Esto se puede ilustrar en la figura 9 en donde se considera el sistema gelatina-agua al cual se le agregará un alcohol hidrofílico.

Cuando el coloide pierde agua este coacerva debido a la formación de enlaces intra-intermoleculares con otras moléculas iguales, formándose dos fases. El agua eliminada del coloide por la adición de alcohol se ilustra en la figura 9 con un diagrama de tres fases. La zona de inmiscibilidad de la coacervación está por debajo de la curva y cercana a la zona de alta concentración de alcohol. Las flechas dentro de la curva indican que las soluciones de agua y alcohol aun presentes en el coacervato deben ser menos concentradas en alcohol que la solución con la cual el coacervato se encuentra en el equilibrio.

1.2.2.- Coacervación compleja.

Es un tipo especial de separación de fases que puede pensarse como el resultado de una atracción mutua entre un polication y un polianión a un pH determinado (4). El coacervato contiene ambos polielectrolitos estando uno de ellos en exceso dentro de la fase continua después de haber realizado la compensación de cargas permaneciendo en la fase líquida en equilibrio.

Al modificar el pH aumenta la turbidez y la viscosidad disminuye, lo primero por el aumento en el peso molecular y segundo por la compactación de las moléculas.

Como se puede observar, el pH influye fuertemente en las cargas del polielectrolito por lo que la coacervación es causada por atracciones interpoliónicas y es de esperarse que si se le agrega un electrolito disminuya o desaparezca, esto es fácilmente observable por que existe una disminución de la turbidez.

Un ejemplo de este proceso se tiene cuando se mezclan gelatina con una carga neta positiva y goma arábiga con una carga neta negativa.

Estos dos coloides se atraen y se precipitan originando una separación en dos fases, una que está constituida por el coacervato donde la concentración de coloides es mucho mayor que en la fase continua.

En el diagrama de la figura 10 se ilustra lo que ocurre en una coacervación en una alta dilución en agua. La zona donde se presenta la coacervación se localiza en la parte superior del triángulo.

H.R. Kruyt en 1949 (18) describe lo anterior de la siguiente manera:

"Si uno agrega un poquito de HCl a una mezcla tibia de gelatina diluida y sales de goma arábiga la coacervación compleja primero ocurre a un cierto valor de pH por debajo de 4.8, que es el punto isoeléctrico de la gelatina empleada, entonces el líquido se vuelve turbio y la presencia de gotas de coacervato es fácilmente detectada por medio de un microscopio. Si uno añade un poco de NaOH a manera de subir el pH por arriba de 4.8, la coacervación desaparece para volver aparecer en cuanto volvemos acidificar. Esta aparición y desaparición de la coacervación se puede repetir un cierto número de veces, pudiendo ocurrir que conforme aumenta el número de repeticiones de adición alterna de NaOH y HCl la turbidez se vuelve cada vez mas débil y finalmente deja de ocurrir. Esto se explica por la formación de una cantidad cada vez mayor de NaCl. Esto es, de hecho, una característica de la coacervación compleja, la cual se ve restringida por la presencia de altas concentraciones de sales."

Ya que un coloide cargado positivamente y uno negativamente se neutralizan mutuamente, originan una reducción global de la carga neta y una pérdida parcial del agua de solvatación de estos coloides.

Este comportamiento antecede la precipitación de los coloides en solución y puede ser también considerada como la causante de la separación de fases en los sistemas de coacervación compleja. Sin embargo, mientras que la reducción de la carga neta es una condición necesaria de la coacervación compleja, frecuentemente no es suficiente para lograrla, por lo que una disminución en la temperatura del sistema puede ser de gran asistencia. En otras palabras, la disminución de la carga global en las partículas coloidales debe alterar o modificar la atracción entre los coloides y el agua a tal grado que las partículas coloidales tenderán a agregarse para formar una fase distinta, líquida y continua en vez de una fase floculada o sólida.

Esta tendencia de agregarse se atribuye a fuerzas de interacción de van der Waals de largo alcance de los coloides en solución, después de que ha ocurrido la pérdida de carga y del agua o puede decirse que se han vuelto mas hidrofóbicos al medio acuoso.

Como se puede observar, los polielectrolitos tienen características muy especiales que se han aprovechado en la industria alimenticia y farmacéutica para la preparación de emulsiones y microcápsulas entre otros sistemas. A continuación desarrollaremos estos temas.

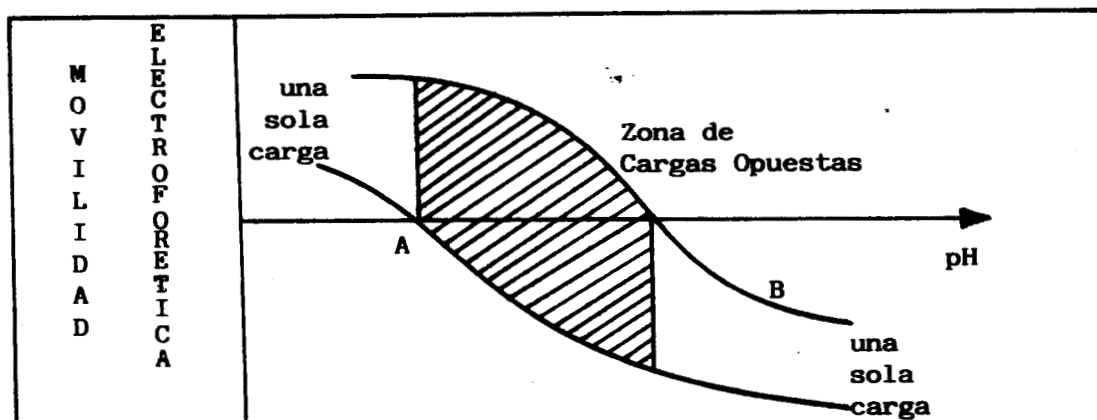


Fig. 8.- Coloides con Diferentes Puntos Isoeléctricos.

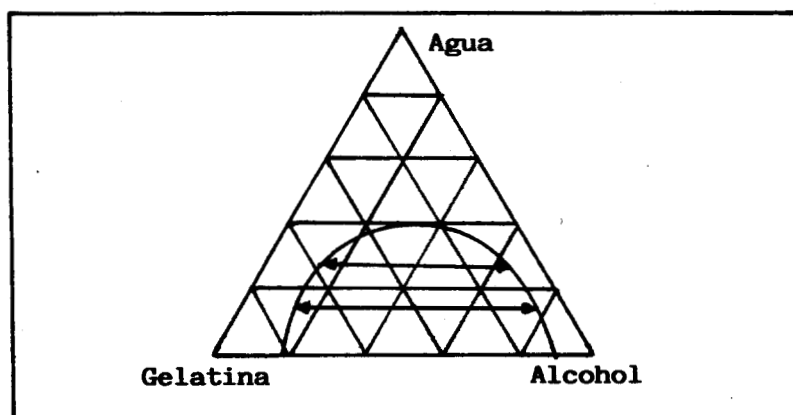


Fig. 9.- Diagrama de Tres Fases para el Sistema Agua-Gelatina-Alcohol (17).

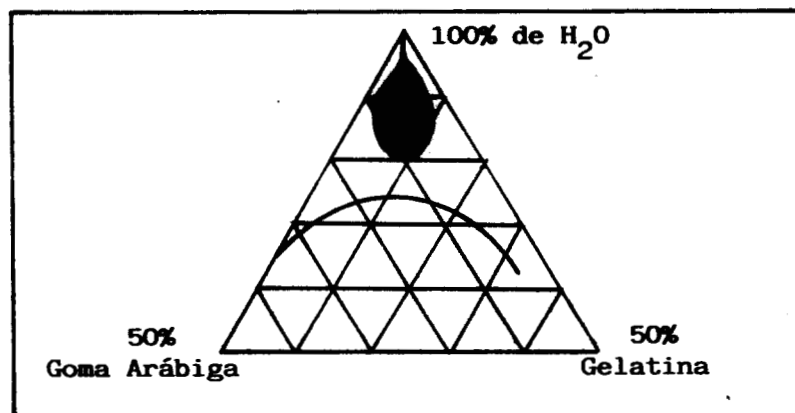


Fig. 10.- Coacervación del Complejo Goma Arábica-Gelatina en Solución Acuosa (17).

1.3.- Emulsiones.

Las emulsiones pueden definirse como sistemas heterogéneos líquido-líquido formados por glóbulos insolubles, dispersados en una fase líquida (20).

En este caso, la fase dispersa o suspendida es la fase discontinua, mientras que la fase dispersante se denomina fase continua.

Las emulsiones pueden tener un amplísimo rango de consistencia. Las dimensiones de los glóbulos líquidos de la fase dispersa son también muy variadas, pero puede considerarse que en la mayor parte de los casos están comprendidas entre 0.5 y 10 micras de diámetro.

Cuando dos o mas glóbulos de la fase líquida dispersa se unen entre si para formar un solo glóbulo mayor, se dice que los glóbulos coalescen y este fenómeno se denomina coalescencia. En ciertas emulsiones los glóbulos, mantienen su individualidad como tales, acumulándose en la parte superior de la emulsión. Este proceso que se debe a la menor densidad de los glóbulos de la fase dispersa, correspondiendo a una sedimentación "hacia arriba", se conoce como la formación de crema y es por lo general un proceso reversible.

Cuando los glóbulos de la fase dispersa se acumulan en la parte inferior de la emulsión ocurre una sedimentación, este proceso que es también reversible, correspondiendo al efecto normal de la fuerza gravitacional. Cuando en una emulsión la fase dispersa discontinua es el aceite, y la fase dispersante continua es el agua, se dice que ésta es una emulsión de aceite en agua. Cuando por el contrario la fase dispersa discontinua es el agua, y la fase dispersante continua es el aceite, se dice entonces que la emulsión es del tipo agua en aceite. Toda emulsión acuosa en los instantes iniciales de su formación, es una mezcla de estos dos tipos aceite en agua y agua en aceite. Las velocidades relativas de coalescencia de una y otra forma, son los que definen por último el tipo de emulsión resultante.

1.3.1.- Relación entre energía superficial y estabilidad.

Como todo sistema heterogéneo disperso, una emulsión es un sistema termodinámico inestable que, debido al valor negativo de su energía libre superficial tenderá de manera espontánea a destruirse para alcanzar el equilibrio termodinámico que corresponde a la separación neta en dos fases continuas. Sin embargo, en el caso de las emulsiones existen diferencias notables cuando se comparan sus características termodinámicas con las de las suspensiones. En primer lugar, las interfases líquido-líquido presentan una tensión superficial y en consecuencia, una energía libre superficial, menor que las interfases sólido-líquido. En segundo lugar, las características líquidas de la fase dispersa permiten que, através de un proceso de disolución de ciertas sustancias en los glóbulos de la fase dispersa, se pueda reducir aún más la tensión superficial en la

interfase del glóbulo líquido con la fase dispersante. Existen sustancias que producen esta disminución de la energía libre superficial de la interfase líquido-líquido, se conocen con el nombre genérico de emulgentes (emulsificantes) y serán considerados en mas detalle en el título correspondiente a los agentes tensoactivos.

Pero se puede decir que mediante una selección adecuada del agente emulsionante, y no solamente de una interfase líquido-líquido, se puede llegar a obtener valores negativos de la tensión superficial.

Un valor negativo de la tensión superficial corresponde a un valor positivo de la energía libre superficial. Recordemos que siendo $\Delta G = -\gamma dA$, si es negativo se tendrá $\Delta G = -(-\gamma) dA = \gamma dA$. En estas condiciones de tensión superficial negativa, el sistema muestra una tendencia espontánea a la emulsificación (20).

1.3.2.- Estabilidad de las emulsiones.

Como los glóbulos de la fase dispersa tienen en general una densidad menor o mayor que la de la fase dispersante, tenderán a acumularse en mayor o menor grado en la parte superior o en la parte inferior de la emulsión segun sea el caso. La velocidad de esa sedimentación ("hacia arriba"=formación de crema, o hacia abajo=sedimentación normal) sera función de la diferencia entre la densidades de los glóbulos y de la fase dispersante, de las dimensiones de los glóbulos y la viscosidad de la fase dispersante. Esta acumulación de glóbulos en una región determinada de la emulsión puede provocar una floculación similar a la que se presenta en suspensiones. En efecto, al aumentar el número de glóbulos por unidad de volumen en esa región, las distancias entre los mismos disminuyen y las fuerzas atractivas de London-van der Waals comienzan a ser efectivas y a sobrepasar la intensidad de las fuerzas repulsivas de origen electroestático que también pueden existir entre los glóbulos de una emulsión.

Estos glóbulos floculados, sin embargo, mantienen su individualidad y a diferencia del proceso de coalescencia, este proceso de floculación de los glóbulos puede invertirse fácilmente en casi todos los casos mediante una agitación suave. Este proceso de floculación puede controlarse mediante el agregado de electrolitos. Esto se debe a que cuando dos fases líquidas inmiscibles están en contacto y una de ellas contiene iones, se produce generalmente una distribución desigual en las dos fases. En general, las fases "aceite" generan una carga eléctrica negativa ya que los aniones son mas solubles en los aceites que los cationes. Consecuentemente, se producirán también en las emulsiones una doble capa eléctrica con su correspondiente potencial zeta. Este potencial puede medirse mediante la movilidad electroforética de los glóbulos. Se han propuesto varias ecuaciones para describir la velocidad de floculación en las emulsiones la cual condiciona la velocidad del proceso de coalescencia y eventualmente la separación de las emulsiones en dos fases líquidas continuas.

Todas ellas son del tipo distributivo de Maxwell-Boltzmann, conteniendo exponenciales de base "e" y figurando en el exponente el potencial zeta, o bien, alguna función relacionada con él.

Al proceso de floculación le sigue el proceso de coalescencia, ya que para que esta última tenga lugar dos o mas glóbulos deben ponerse en contacto, pero para que se produzca la fusión de dos o mas glóbulos en uno de mayores dimensiones debe sobrepasarse una barrera potencial energética generada, tal como se acepta generalmente, por una película interfacial de emulgentes que existe alrededor del glóbulo.

1.3.3.- Teorías de la emulsificación.

Cuando un soluto decrece la tensión superficial del solvente, se produce el fenómeno de adsorción superficial y la concentración de soluto es mayor en la región interfacial que en el seno de la solución. Se define entonces, para estos casos, el concepto de concentración superficial en términos de moles o de moléculas por unidad de superficie interfacial.

Existen en la actualidad muchas evidencias experimentales de que la mezcla de agentes tensoactivos iónicos con compuestos polares de cadenas hidrocarbonadas largas e insolubles en agua resulta mas efectiva en la estabilidad de las emulsiones que cada uno de los componentes de la mezcla por separado. Esto se debe, como se ha comprobado en estudios realizados con capas monomoleculares en la balanza superficial de Langmuir, a que estas mezclas producen capas monomoleculares mixtas con una elevada viscosidad superficial. La máxima estabilidad de las emulsiones aceite-agua se obtiene cuando el agente tensoactivo eléctricamente cargado está en una mezcla equimolecular con el compuesto polar no iónico, cuya cadena hidrocarbonada tiene la misma longitud que la del agente tensoactivo iónico.

El proceso de estabilización que acabamos de describir para agentes tensoactivos puede extenderse también a otras sustancias que, si bien no poseen una actividad superficial significativa pueden, sin embargo, acumularse en la interfase aceite-agua. Este es el caso de algunos polímeros naturales y sintéticos. Entre los primeros pueden mencionarse la clásica goma acacia y la gelatina. Estos polímeros naturales que son coloides hidrofílicos y poseen muy poca o casi ninguna actividad superficial se adsorben en la interfase aceite-agua formando una película multimolecular.

1.3.4.- Relación entre estabilidad y tipo de emulsión.

Durante el proceso de emulsificación se producen en el sistema heterogéneo los dos tipos posibles de emulsión: aceite en agua y agua en aceite. El resultado final, esto es el tipo de emulsión que se obtiene, depende de las

velocidades relativas de los procesos de coalescencia en cada uno de los dos tipos. Supongamos que se prepara una emulsión de aceite en agua mediante un método adecuado y en presencia de un emulsificante no iónico. Se pueden formar dos tipos de emulsiones, aceite en agua (Ac/Ag) y agua en aceite (Ag/Ac). La estabilidad del tipo aceite en agua puede considerarse que será función de la cantidad de agente emulgente adsorbido sobre el glóbulo de aceite. Si la coalescencia de este tipo de emulsión Ac/Ag, se debe a la paulatina desorción del emulgente desde la fase oleosa a la fase acuosa continua, puede demostrarse que la velocidad de coalescencia de la emulsión aceite en agua esta dada por la ecuación :

$$k_{Ac/Ag} = A_{Ac/Ag} \exp(-\phi \Sigma E_h / RT) \quad \text{----- (2)}$$

en la que $A_{Ac/Ag}$ es una constante hidrodinámica que contiene el volumen de la fase oleosa y también la viscosidad de la fase acuosa, ϕ es la fracción área de la interfase de los glóbulos oleosos en contacto con el agua que esta cubierta con el emulgente y ΣE_h es una barrera potencial energética que depende del número y tipo de los grupos atómicos hidratados del emulgente, R y T es la constante universal de los gases y la temperatura absoluta respectivamente. La velocidad de coalescencia de una emulsión de agua en aceite (Ag/Ac) esta dada por:

$$k_{Ag/Ac} = A_{Ag/Ac} \exp(-800n\phi / RT) \quad \text{----- (3)}$$

donde $A_{Ag/Ac}$ es una constante hidrodinámica que contiene el volumen de la fase acuosa dispersada, 800n en el cual n es el número de grupos metilo en la cadena hidrocarbonada del emulgente.

Durante el proceso de emulsificación los dos tipos de emulsión tienen la misma probabilidad de formarse. El tipo dependerá de la estabilidad relativa de cada una de ellas. Dividiendo las ecuaciones (2) y (3) se obtiene:

$$\frac{k_{Ag/Ac}}{k_{Ac/Ag}} = \frac{A_{Ag/Ac} \exp(\phi (\Sigma E_h - 800n) / RT)}{A_{Ac/Ag}} \quad \text{--- (4)}$$

Si $A_{Ag/Ac} = A_{Ac/Ag}$ y si $\Sigma E_h > 800n$ el exponente será positivo por lo que $k_{Ag/Ac} > k_{Ac/Ag}$ resultando una emulsión de aceite en agua.

En caso contrario para $\Sigma E_h < 800n$ se tiene una emulsión de agua en aceite.

1.3.5.- Agentes tensoactivos.

Los agentes tensoactivos pueden dividirse en cuatro categorías principales:

- Aniónicos, en los que pueden mencionarse los jabones, los sulfonatos, sulfatos que al solubilizarse se ionizan con carga negativa.
- Catiónicos que al solubilizarse se cargan con carga positiva.
- Anfóteros que se ionizan con un polo positivo y otro negativo.
- No-iónicos como los alcoholes de cadena larga, como el glicerol, alcanolamidas alifáticas y derivados de óxido de etileno.

Otros agentes emulsionantes pueden ser la goma acacia y la gelatina entre otros. De estos últimos se postula que este efecto se debe a dos causas principales. La primera es que si bien la molécula en conjunto es muy poco activa superficialmente, la presencia a lo largo de la estructura macromolecular de grupos hidrofóbicos hace que estos, al tender a disolverse en la fase oleosa del glóbulo de la emulsión, se "anclen" formando entonces una cubierta protectora al rededor del glóbulo. La segunda causa es el aumento de la viscosidad de la fase dispersante que estas macromoléculas producen, retardando el proceso de sedimentación o la formación de "crema". Estas dos acciones son las que hacen de esta sustancia un agente emulsionante. El hecho de estar formadas por hidrocarburos la hace, sin embargo, muy susceptible a la destrucción por contaminación bacteriana (20).

1.4.-Las propiedades de una interfase.

En los capítulos anteriores se puede observar un uso insistente de los términos: "propiedades superficiales", "adsorción en interfases", etc., debidas a las características físico-químicas de los polielectrolitos.

Dado que se tiene un uso muy especial para estos polielectrolitos, como lo es la preparación de emulsiones, es importante su caracterización cuando forman interfases.

Dicha caracterización tiene el fin de interpretar las propiedades físicas y químicas de la interfase en términos de su composición y estructura, con ello poder predecirlas y controlarlas (21).

Para esta caracterización existen problemas físicos, debido al espesor de estas películas (alrededor de los 30 Å para monocapas) (22), por lo que se utilizan técnicas alternas para ello (23).

1.4.1.-Determinación de la concentración en la interfase.

Las técnicas para interfases gas-líquido son:

- El método del microtomo (24-26), en el cual una navaja desnatadora hace cortes de un espesor de 50 µm. La

concentración se calcula por diferencia entre la concentración de la nata y la concentración en el seno de la solución. Sin embargo, existe una gran dificultad para alinear la navaja desnatadora, causando esto que la técnica sea de difícil ejecución.

-El método de compresión superficial (27), donde a la superficie de una subfase se le aplica una compresión instantánea forzando que las moléculas adsorbidas regresen al seno de la solución, el cambio de concentración se mide por interferometría.

-El método de radio trazador (28), que consiste en insertar moléculas en la cadena del polielectrolito que emiten partículas beta. Para medir la concentración se utiliza un contador colocado encima de la interfase.

-El método de elipsometría (29,30) la cual nos proporciona información sobre el espesor de la capa. Esta se basa en el fenómeno de elipticidad o sea la diferencia de reflexión de un plano polarizado por medio de un rayo de luz al pasar desde una película a una interfase.

Para interfases líquido-líquido los métodos anteriores pueden utilizarse con pequeñas modificaciones, excepto el método de elipsometría debido a una diferencia muy grande en la reflexión entre los líquidos que forman la interfase.

Todas las técnicas anteriores implican el uso de equipos y compuestos muy costosos, por lo que una alternativa es el de aprovechar las propiedades reológicas, medibles con aparatos mecánicos de relativa sencillez en cuanto a su diseño y uso, ya que algunos autores han encontrado relación entre la estabilidad de emulsiones y las propiedades reológicas de películas interfaciales formadas con materiales que conforman la emulsión (31-34).

1.4.2.- Reología.

La reología se define como la ciencia que estudia el flujo y deformación de la materia al aplicarle un esfuerzo (35-37). Cuando a un cuerpo le aplicamos una fuerza este reacciona de acuerdo a dos comportamientos extremos idealizados. El primero es una deformación puramente elástica característica de los sólidos y el segundo es un flujo puramente viscoso característico de los líquidos.

La deformación elástica implica que el cuerpo deformado recupera su forma original cuando se retira el esfuerzo aplicado, mientras que un líquido con un flujo viscoso no recupera su forma original y continua fluyendo a pesar de tener un esfuerzo muy pequeño.

En algunos sistemas (como en los alimentos, películas interfaciales, etc.) se observan comportamientos de sólido y líquido a la vez dependiente del tiempo en que se aplique el esfuerzo. A este comportamiento se le denomina viscoelasticidad.

El principal parámetro utilizado para caracterizar el comportamiento de un sólido es el módulo elástico que representa la relación del esfuerzo (τ) aplicado al cuerpo por la deformación relativa (ϵ) que este sufre, donde τ es la fuerza aplicada (F) por unidad de área (A) del cuerpo. Por lo tanto, la deformación que sufre un cuerpo puede definirse de distintas maneras dependiendo de como se aplique el esfuerzo.

Si el esfuerzo se aplica como el mostrado en la figura 11 al módulo elástico se le conoce como Módulo elástico de corte (E_s) y es igual a:

$$E_s = \tau / \epsilon \quad \text{----- (5)}$$

donde: $\epsilon = D / l = \tan \alpha$

Si el esfuerzo se aplica como el mostrado en la figura 12, que es un esfuerzo extensional (o compresional)* que se aplicaría a un resorte, el módulo se le conoce como Módulo de Young definido como:

$$E_y = \tau / \epsilon = (F/A) / (\Delta l / l) \quad \text{----- (6)}$$

* Para el caso de compresional el Módulo se define como $l_0 = l_0 - \Delta l$.

Ahora bien, si un cuerpo se le somete a una presión hidrostática el módulo elástico se denomina Módulo elástico volumétrico. En la figura 13 se representa este tipo de deformación por lo que el módulo es:

$$E_b = \tau / (\Delta v / v) \quad \text{----- (7)}$$

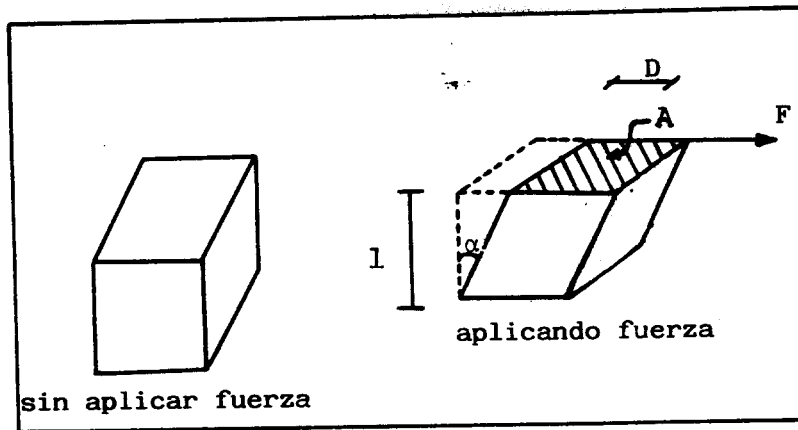


Fig. 11.- Esquema de la Deformación de un Cuerpo Elástico

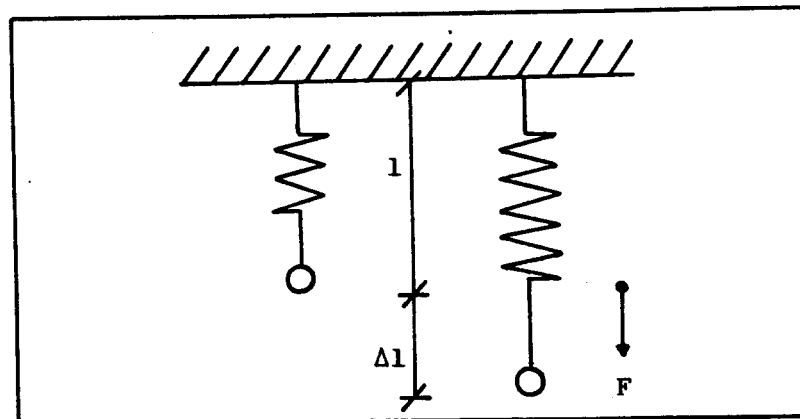


Fig. 12.- Deformación por un Esfuerzo Extensional o Compresional de un Resorte

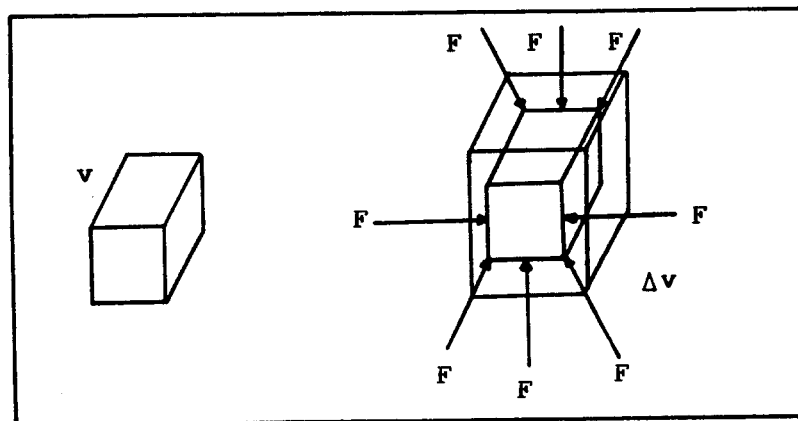


Fig. 13.- Deformación de un Cuerpo de forma Cúbica Sujeto a una Presión Hidrostática

En este caso τ es la presión hidrostática.

Los tres módulos elásticos mencionados difieren entre sí, pero pueden interrelacionarse por medio de la Relación de Poisson (μ), la cual se define como la relación de la contracción lateral (como una fracción del diámetro) a la deformación longitudinal relativa que sufre un cuerpo. Todo lo anterior está bajo el supuesto de que al retirar el esfuerzo del cuerpo este regresará a su forma inicial. O sea que el esfuerzo no destruye la estructura molecular del sólido.

Por otro lado se tienen diferentes tipos de elasticidad una lineal y otra no-lineal, esta última debida a que existe un tiempo de retardo para recuperarse.

Cuando se aplica un esfuerzo a un fluido este puede caracterizarse según su comportamiento físico. Por ello pueden dividirse en newtonianos y en no-newtonianos. Los fluidos newtonianos pueden caracterizarse con un solo parámetro conocido como viscosidad newtoniana definida como:

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad \text{-----}(8)$$

donde: τ = esfuerzo cortante
 $\dot{\gamma}$ = tasa de corte (dv/dx)
 v = velocidad del fluido.

Por lo que para evaluar η solo es necesario trazar el comportamiento de τ versus $\dot{\gamma}$ y evaluar la pendiente que es igual a la viscosidad.

La característica de los no-newtonianos que los diferencia de los newtonianos es que la viscosidad cambia conforme aumenta la tasa de corte $\dot{\gamma}$, por lo que el esfuerzo de corte τ y la tasa de corte no están relacionados linealmente.

Los fluidos no-newtonianos pueden dividirse en dependientes e independientes del tiempo, entendiéndose por esto que el comportamiento de flujo de los materiales depende o no del tiempo en que se aplique la tasa de corte.

Los fluidos no-newtonianos independientes del tiempo pueden seguir tres comportamientos como se muestra en la figura 14.

-Flujo pseudoplástico en donde el esfuerzo cortante y la tasa de corte están relacionados por medio de pendientes locales de la curva. Esta pendiente disminuye conforme aumenta la tasa de corte. El flujo inicia al aplicarse un esfuerzo de corte por pequeño que sea, y por lo tanto, la curva pasa por el origen.

-Flujo plástico donde el esfuerzo cortante y la tasa de corte se relacionan en una forma similar al caso anterior.

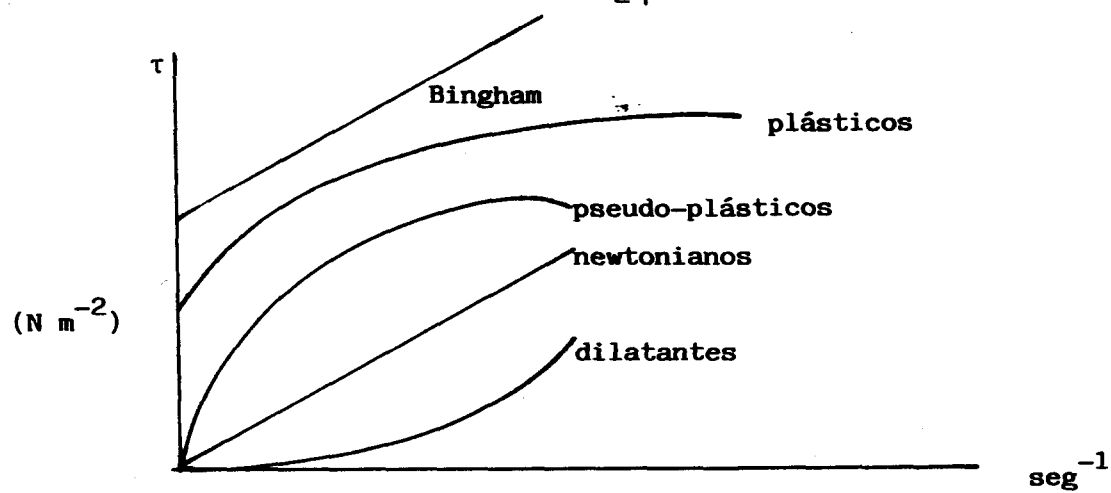


Fig. 14.- Flujo No-Newtoniano Independiente del Tiempo

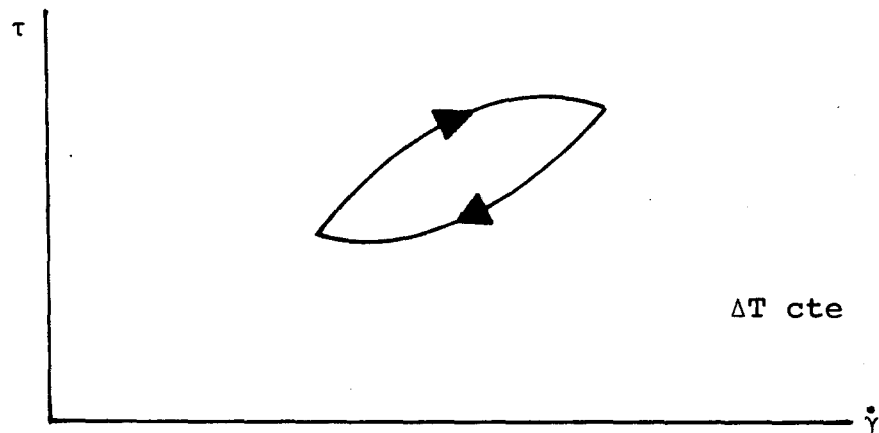


Fig. 15.- Curvas Características de un Fluído Tixotrópico

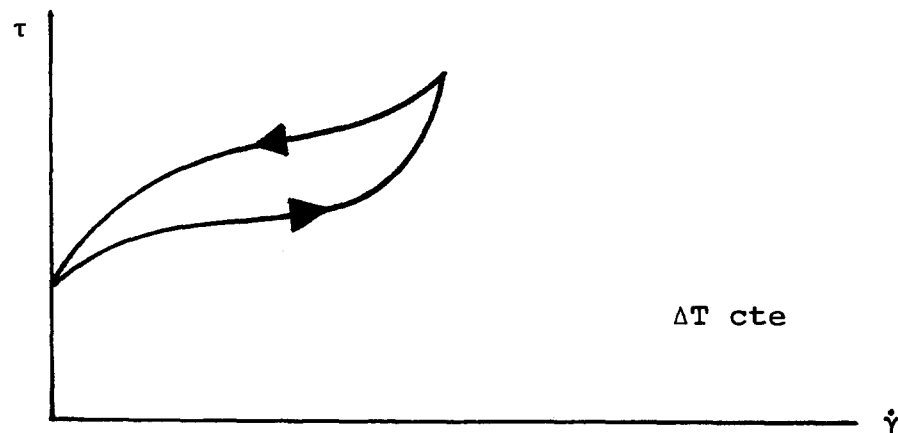


Fig. 16.- Curvas Características de un Fluído Reopéctico

Pero es de verse que es necesario aplicar un esfuerzo cortante considerable para que el flujo se inicie. A este esfuerzo se le conoce como "Esfuerzo mínimo para el flujo". Existen otros dos valores del esfuerzo aplicado a materiales plásticos que pueden medirse. Estos son : "Esfuerzo superior para el flujo" que es el esfuerzo al cual ocurre la transición de una relación no-lineal a una lineal entre τ y $\dot{\gamma}$; y el "Esfuerzo extrapolado para el flujo" que corresponde a la ordenada al origen obtenida de la extrapolación de la parte lineal de la gráfica $\tau - \dot{\gamma}$, que es la viscosidad mínima que tiene el material considerado como el punto donde la estructura interna está totalmente destruida.

-Flujo dilatante que tiene dos formas posibles, dependiendo de si es necesario o no el aplicar un esfuerzo cortante considerable para iniciar el flujo.

Cuando el flujo se produce al aplicar un esfuerzo cortante, tenemos un flujo que es exactamente inverso de un flujo pseudoplástico, es decir que τ y $\dot{\gamma}$ están relacionadas con las pendientes locales, con la diferencia que la pendiente aumenta conforme aumenta $\dot{\gamma}$.

Mientras que cuando es necesario aplicar un esfuerzo finito para iniciar el flujo, se tiene un comportamiento inverso que el observado para fluidos plásticos.

Para fluidos no-newtonianos dependientes del tiempo debemos considerar una variable mas, que es el tiempo.

Un procedimiento de análisis para caracterizar estos fluidos es el siguiente: se somete el material a una tasa de corte variable que aumenta a intervalos de tiempo iguales, hasta un valor máximo. Luego se disminuye la tasa de corte hasta el valor inicial en los mismos intervalos de tiempo. Si no existe dependencia con el tiempo el gráfico de τ contra $\dot{\gamma}$ de "ida" debe coincidir con el gráfico de "regreso". En el caso, de que no coincida el camino de "ida" y "regreso" se tiene un fluido no-newtoniano dependiente del tiempo.

Existen dos manifestaciones de este fenómeno:

Uno para fluidos tixotrópicos que son aquellos que al aplicarle una tasa de corte constante su viscosidad disminuye con el tiempo. La curva que generan esta clase de fluidos puede observarse en la figura 15.

Y otro para fluidos reopécticos que son aquellos que al aplicarle una tasa de corte constante su viscosidad aumenta con el tiempo. La curva característica de estos fluidos puede observarse en la figura 16.

A la curva de "ida" y "regreso" se le conoce como circuito de histéresis.

En general, un módulo elástico refleja la energía almacenada por un cuerpo, mientras que la viscosidad refleja la energía disipada durante el flujo.

Anteriormente se mencionó un comportamiento intermedio entre un fluido y un sólido llamado viscoelasticidad que exhiben

algunos materiales. Ahora bien, dado que este tipo de comportamiento es dependiente del tiempo se puede presentar lo siguiente.

Si la relación deformación-esfuerzo es solo función del tiempo, y no es influenciada por la magnitud del esfuerzo aplicado, el comportamiento se describe como viscoelasticidad lineal, de otra manera sería viscoelasticidad no-lineal. La mayoría de los alimentos y películas interfaciales exhiben viscoelasticidad no-lineal. Sin embargo, a esfuerzos muy pequeños, su respuesta es aproximadamente lineal; de manera que los datos obtenidos a estos esfuerzos muy pequeños se pueden analizar en términos de teorías desarrolladas para materiales viscoelásticos lineales. Lo último enunciado es deseable ya que aún no se desarrolla un análisis matemático para viscoelasticidad no-lineal.

Cuando a un cuerpo viscoelástico se le aplica un grado constante de deformación, el esfuerzo requerido para mantener el material en esta condición decrece gradualmente. A este fenómeno se le denomina relajación de esfuerzo. Además, cuando a este material se le somete a un esfuerzo oscilatorio senoidal, la deformación no se encuentra en fase con el esfuerzo, que sería el caso de un sólido perfectamente elástico, ni tampoco se encuentra 90 grados fuera de fase, como correspondería al caso de un líquido perfectamente viscoso.

El comportamiento viscoelástico puede caracterizarse con experimentos "estáticos" como lo son los de relajación de la deformación al esfuerzo (r.d.e.) con el tiempo (creep compliance-time studies) (figura 17), en donde un pequeño esfuerzo constante se aplica y la deformación resultante es seguida como una función del tiempo (t). Los resultados son generalmente expresados en términos de la r.d.e., llamada también $J(t)$, donde:

$$J(t) = \text{deformación}(t) / \text{esfuerzo} \text{ ----- (9)}$$

Se presenta también una recuperación de la deformación al retirar el esfuerzo (creep recovery) como se indica en la figura 17.

Otra alternativa de experimentos estáticos es el de la relajación de esfuerzos (figura 18) en donde se aplica una deformación constante y el esfuerzo requerido para mantener esta deformación se sigue como una función del tiempo. Los resultados son normalmente expresados en términos de la relajación del esfuerzo ($G(t)$), donde:

$$G(t) = \text{esfuerzo}(t) / \text{deformación} \text{ ----- (10)}$$

Para sólidos elásticos ideales el esfuerzo o la deformación serán independientes del tiempo (figura 17-18 (a)) y el esfuerzo dividido por la deformación será el módulo elástico del material.

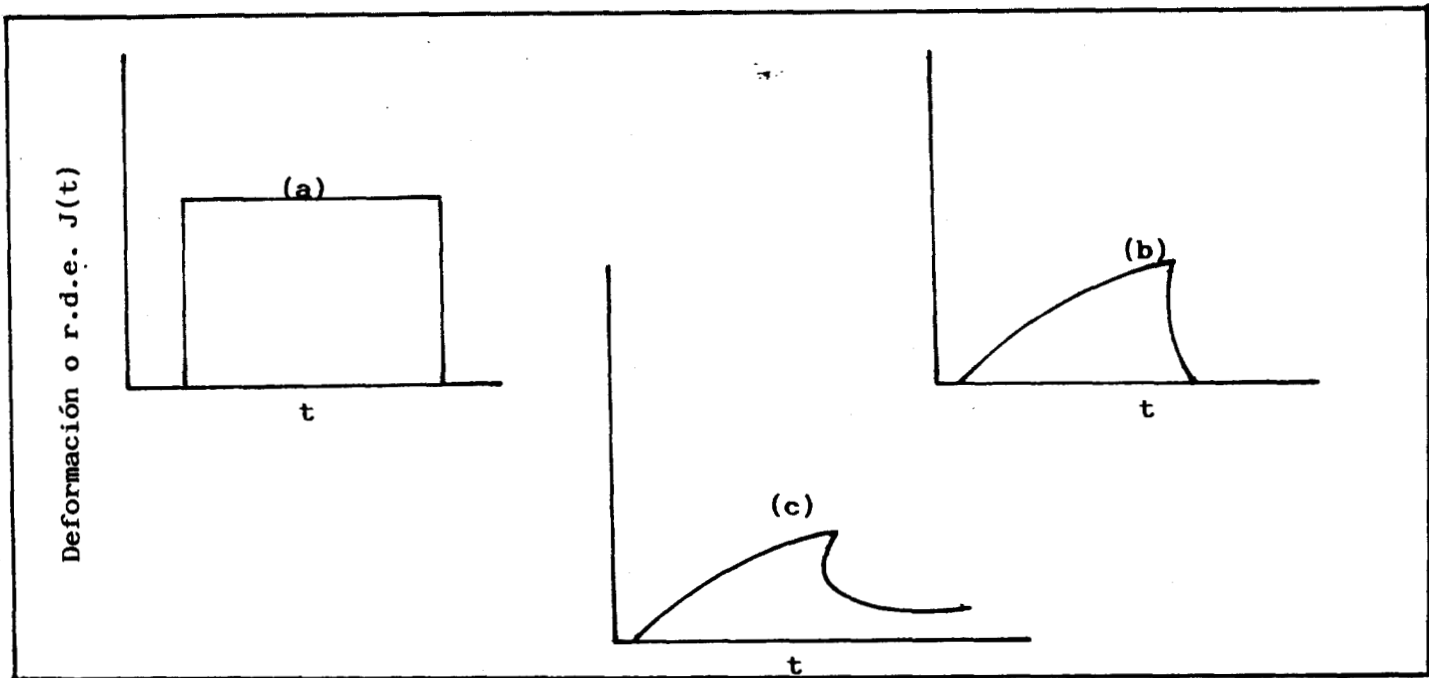


Fig. 17.- Curvas Características de la Relación de Esfuerzo y Recuperación que muestra un Sólido Elástico (a), un Sólido Viscoelástico (b), y un Líquido Viscoelástico (c).

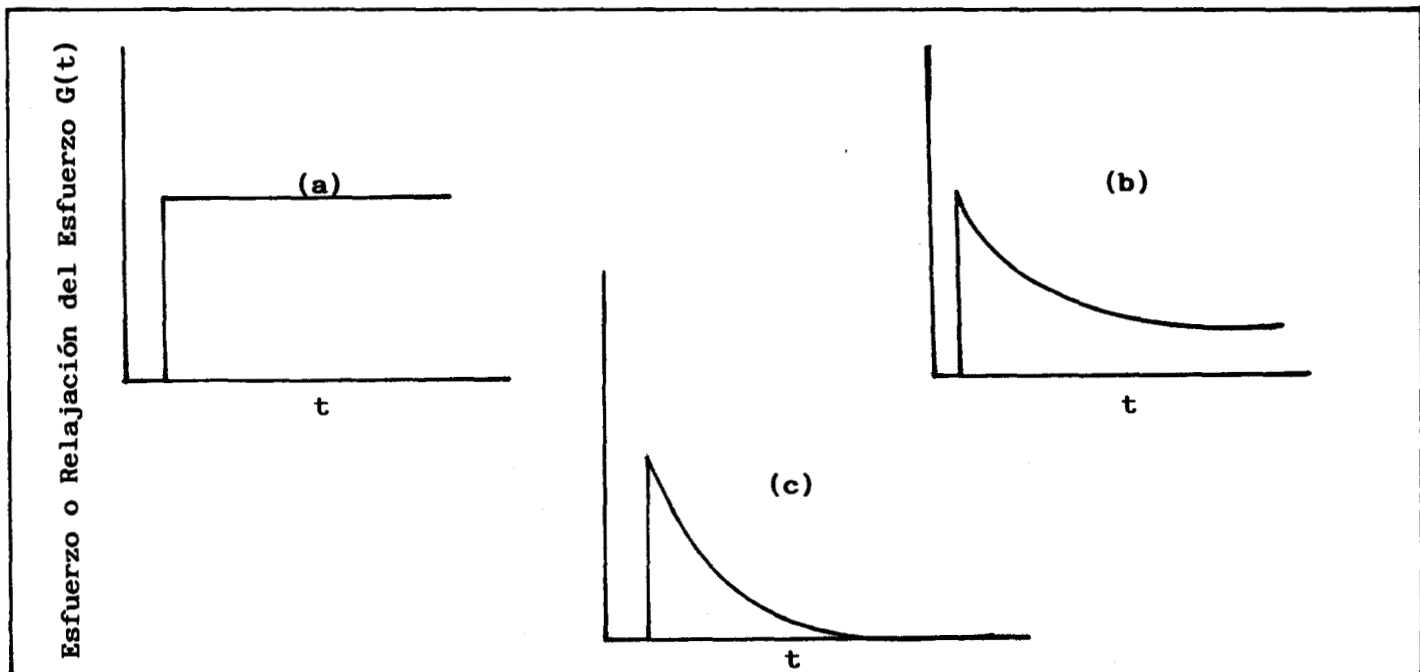


Fig. 18.- Curvas Características de la Relajación de Esfuerzos mostrado por un Sólido Elástico (a), un Sólido Viscoelástico (b), y un Líquido Viscoelástico (c).

En sistemas de comportamiento viscoelástico, se puede distinguir entre un sólido viscoelástico que contiene entrelazamientos que son permanentes y un líquido viscoelástico en donde eventualmente bajo la influencia de un esfuerzo un paquete de moléculas se moverán con una velocidad relativa diferente cada una de ellas ya que no existe entrelazamiento permanente. Como se muestra en la figura 17 en el caso de un sólido viscoelástico después de aplicar un esfuerzo en un experimento r.d.e. la deformación alcanzará eventualmente un valor constante y al retirar el esfuerzo la deformación regresará a cero. Sin embargo, para un fluido viscoelástico ocurrirá una deformación permanente después de retirar el esfuerzo.

En un experimento de relajación de esfuerzos, $G(t)$ decaerá a cero para un líquido viscoelástico mientras que para un sólido viscoelástico alcanzará un valor constante diferente de cero (figura 18(b) y (c)); o para un experimento de relajación de deformación $J(t)$ tiende a cero para un sólido viscoelástico y tendrá un valor constante diferente de cero para un líquido viscoelástico (figura 17 (b) y (c)).

Si se aplica un análisis dimensional a la ecuación (9) para $J(t)$, se observa que:

$$J(t) (=) \text{area/fuerza.}$$

Y es cierta si y solo si se aplican esfuerzos en una área de un material. Pero para el caso que cuando se apliquen esfuerzos en una película, que por su misma forma física se puede considerar unidimensional, se define una r.d.e. como:

$$J_s(t) = \text{deformación}(t) / \text{esfuerzo} \text{ -----(11)}$$

cuyas unidades son:

$$J_s(t) (=) \text{longitud/fuerza.}$$

Existe otra forma de caracterización viscoelástica por medio de experimentaciones "dinámicas", la cual consiste en aplicar esfuerzos o deformaciones a los materiales en forma senoidal, con la particularidad de que la amplitud del esfuerzo o magnitud debe ser tal que no destruya los entrelazamientos del material.

Este tipo de pruebas son complementarias con las del tipo estático para comprender las características de los materiales, que ofrecen propiedades viscoelásticas (37,38). El método estático tiene la ventaja de poder determinar todas las características básicas de la estructura y cualidades mecánicas del sistema en general, que dan una medida de la concentración de un polielectrolito en una interfase.

1.5.- Equipos para mediciones reológicas.

Para materiales sólidos y semisólidos el funcionamiento de los equipos se basan en aplicar esfuerzos compresionales o extensionales a la muestra de interés.

Mientras que para líquidos se utilizan equipos que aplican un esfuerzo cortante por medio de giro a la pieza en contacto con el material. En estos equipos se considera que el impulso para el giro se aplica instantáneamente, por lo que el esfuerzo es constante a todo tiempo.

Para sólidos y semisólidos se utilizan:

- reómetro de placas paralelas (39).
- reómetro por compresión entre placas paralelas (39).
- reómetro por pruebas extensionales (39).

Para líquidos se pueden mencionar los siguientes:

- reómetro de cilindros coaxiales (39).
- reómetro de cono-plato (38,40).
- reómetro de disco paralelo-plato (38,40).
- reómetro de hemisferios concéntricos (38).
- reómetro de disco paralelo en recipientes cilíndricos (41).

Para películas interfaciales se utiliza el reómetro bicónico (39) cuyas características se enuncian a continuación.

En la figura 19 se muestra un esquema simplificado de un reómetro de este tipo. El equipo consiste básicamente de un disco bicónico de radio, R_i . El disco está suspendido de un alambre de torsión delgado con una constante de torsión K_w , que se encuentra unido a una cabeza de torsión el cual es rotado por un sistema de poleas. El grado de torsión de la cabeza se predetermina por medio de una barrera.

Una interfase se forma al introducir una fase acuosa en un recipiente de vidrio de radio R_o . El disco de metal se pone en contacto con la fase continua por medio de una mesa móvil. Luego la fase oleosa es cuidadosamente añadida. Tanto la fase acuosa o la oleosa puede contener en solución un polímero. A partir de este momento empieza el tiempo de formación de la película. La película se extiende desde la periferia del disco suspendido hasta la pared interior del recipiente cilíndrico. Una rotación de θ_s radianes produce un desplazamiento angular en el disco de θ_d radianes, el cual se mide por medio de un transductor de desplazamiento. Este diseño del aparato puede utilizarse para estudiar la relación deformación-esfuerzo con el tiempo, siempre que $\theta_d \ll \theta_s$ ya que solo para estos casos podemos suponer que estamos aplicando un esfuerzo constante el cual está dado por la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{K_w (\theta_s - \theta_d(t))}{2 \pi R_i^2} = \frac{K_w (\theta_s - \theta_o)}{2 \pi R_i^2} \quad \text{---(12)}$$

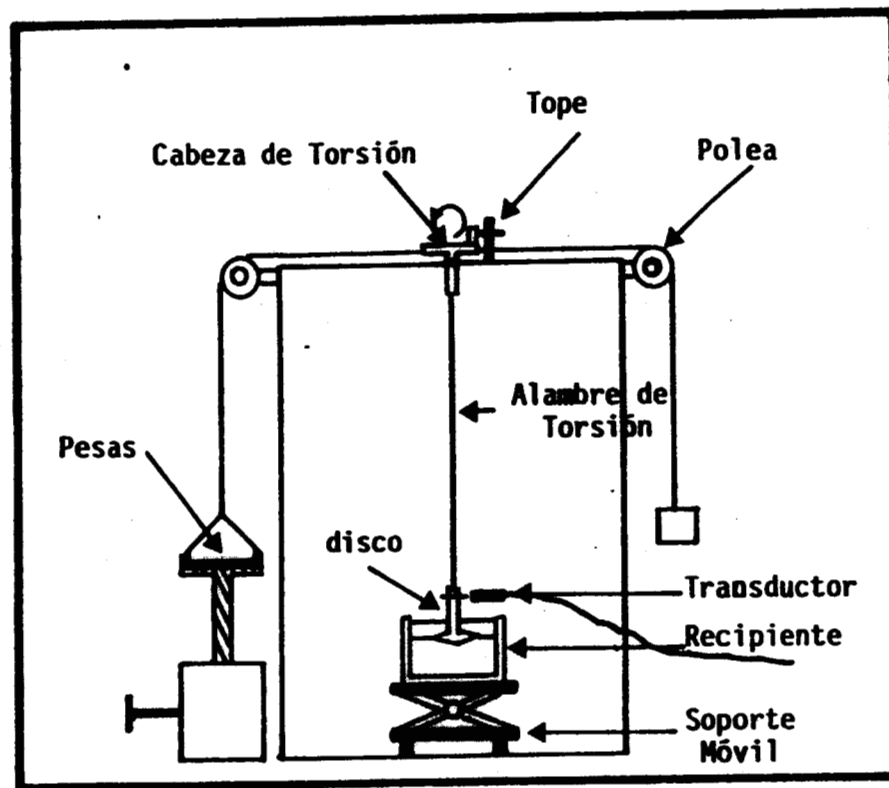


Fig. 19.- Representación Esquemática del Reómetro Interfacial

y la deformación por:

$$\psi(t) = \frac{2(1/R_i^2 - 1/R_o^2) - 1 \theta_d(t)}{R_i^2} \quad \text{---(13)}$$

donde: Kw= constante de torsión del alambre.

Ri=radio del disco.

Ro=radio del recipiente.

ps=desplazamiento angular de la cabeza de torsión.

$\theta_d(t)$ =desplazamiento angular del disco en función del tiempo t.

θ_0 =desplazamiento angular del disco a t=0

Obtenidos los resultados de este equipo se utiliza un método de análisis matemático llamado de Inokuchi (42).

La teoría matemática descrita a continuación solo puede aplicarse a compuestos que bajo condiciones de prueba exhiben un comportamiento viscoelástico lineal (43).

En la figura 20 se muestra la forma característica de una curva de r.d.e. contra el tiempo. El esfuerzo es aplicado en A y retirado en D. Entre A y D la r.d.e. puede dividirse en tres fases distintas (43-50).

Fase 1.- Que corresponde a la región AB, y que representa la r.d.e. instantáneo (J_0), el producto exhibe un comportamiento elástico.

Fase 2.- Que corresponde a la región BC, y representa la r.d.e. de retardo (J_R). Esto implica ruptura de enlaces de diferente de magnitud en fuerza y en ordenamiento de moléculas al flujo, originando uno o mas parámetros de elasticidad y viscosidad respectivamente (zona viscoelástica).

Fase 3.- Que corresponde a la región CD, donde la r.d.e. aumenta linealmente con el tiempo. Representa la zona newtoniana (J_N). Se establece un flujo desarrollado y está definido por una viscosidad newtoniana (η_N).

Si el esfuerzo se retira a un tiempo correspondiente a D, la r.d.e. disminuirá de manera semejante. De modo que DE es igual a AB.

La r.d.e. en función del tiempo ($J(t)$) esta definida por:

$$J(t) = J_0 + J_R + J_N \quad \text{---(14)}$$

J_0 es la distancia AB de la curva de las figura 20. Además $J_0 = 1/E_0$ donde E_0 es el módulo de elasticidad instantáneo.

J_N esta definido como $J_N = -t / \eta_N$ donde η_N es la viscosidad newtoniana y se obtiene de la pendiente de la zona CD.

La región BC tiene mayor dificultad para su análisis y esta definida como $J_R = \sum J_i (1 - \exp(-t / \tau_i))$.

Donde $\tau_i = J_i \eta_i$.

Si se observa se tiene J_i que es la r.d.e. elástico intrínseco y una viscosidad asociada en ese punto. Para obtener estos valores se realiza el siguiente procedimiento.

Se miden las diferencias a un t fijo entre la curva de la zona BC y la línea proyectada de la zona CD. A estas diferencias se les llama Q , b sea:

$$J_1 - J_R = Q \quad \text{-----} (15)$$

Aplicando la definición de J_R y logaritmos resulta:

$$\ln J_1 - t / \tau_1 = \ln Q \quad \text{-----} (16)$$

Por lo que al graficar $\ln Q$ v.s. t se puede evaluar la pendiente que será igual a $-1 / \tau_1$ y la ordenada al origen es el $\ln J_1$ (ver figura 21).

Si todos los puntos están alrededor de recta generada, el análisis termina. Pero si se tiene una zona con tendencia curva localizada en la parte superior de la recta, se volverá a medir la diferencia entre la zona de la curva a la recta extrapolada y se genera un nuevo gráfico donde la ordenada será $\ln (Q - J_1 \exp(-t / \tau_1))$ y en la abscisa el tiempo para obtener J_2 y τ_2 . Se repetirá esta acción hasta observar que los puntos experimentales no presentan una desviación de la línea recta generada (ver figura 22).

1.6.- Microencapsulación.

La microencapsulación es una técnica que se viene empleando cada vez más en diversos campos de la industria. La aplicación inicial se encuentra registrada para materiales de escritura; en especial en los denominados papel copia sin papel carbón. Esto es posible impregnando el papel con microcápsulas que contienen el colorante, llamado también leucoderivado, disuelto en un solvente oleoso.

La coloración en el papel de "abajo" se produce al romper las microcápsulas por medio de la presión ejercida al escribir, ya sea con una máquina o con un bolígrafo, liberando el colorante y reaccionando con un material que se encuentra en la hoja siguiente llamado leucobase (17,51). La técnica de microencapsulación se extiende, actualmente a muchos y variados campos de la industria de transformación. En la agricultura se utiliza para insecticidas, fungicidas y fertilizantes de cesión lenta. Para la industria alimenticia se aplica para mantener la calidad de sustancias grasas, aceites, saborizantes y aromatizantes; estos compuestos se liberan durante la preparación de alimentos o en el momento de la ingestión de ellos. En cosméticos y perfumería, es también frecuente su uso, cuando se aplican sustancias odoríferas en la piel, y que microencapsuladas liberarán el perfume una vez que se froten suavemente (51). Como se puede ver de lo anterior, la microencapsulación consiste en elaborar una cubierta muy delgada a partículas sólidas o a gotitas de líquidos con el objeto de proteger, separar o facilitar su almacenamiento y manejo (52). También puede tener la finalidad de provocar la cesión del material recubierto en forma particular, diferida o prolongada

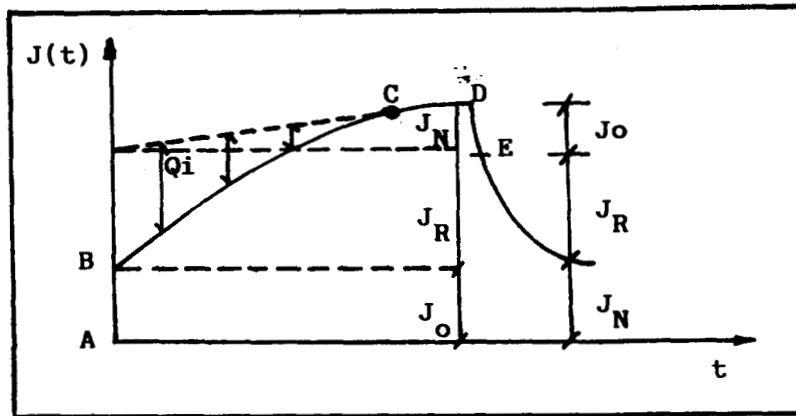


Fig. 20.- Análisis de la Relación de Deformación-Esfuerzo con el Tiempo.

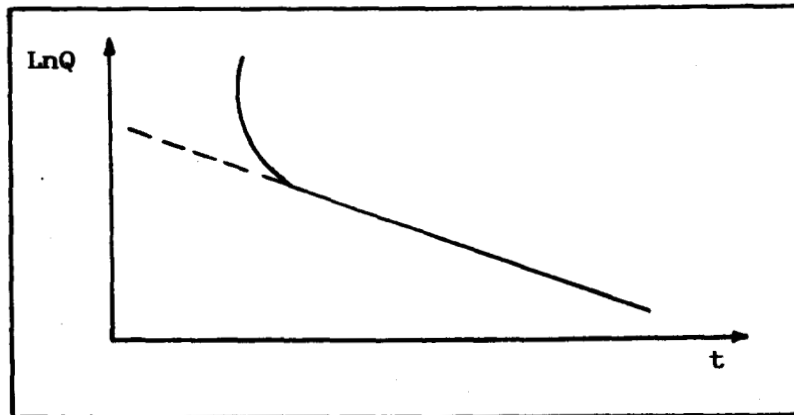


Fig. 21.- Análisis de la Relación Deformación-Esfuerzo de Retardo. Gráfica de $\ln Q$ contra el Tiempo.

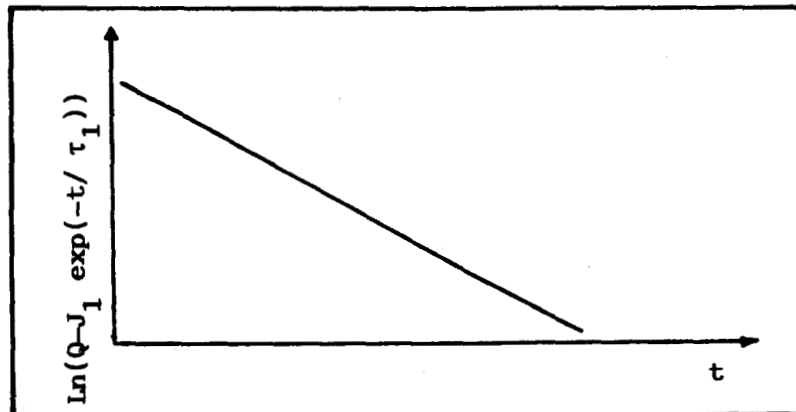


Fig. 22.- Análisis de la Relación Deformación-Esfuerzo de Retardo. Gráfica de $\ln(Q - J_1 \exp(-t/\tau_1))$ contra Tiempo.

determinada por condiciones del medio ambiente (humedad, pH, fuerza física o una combinación de ellas) .

Las partículas microencapsuladas tienen un tamaño promedio de 5 a 200 micras de diámetro, sin embargo, algunos autores extienden el tamaño hasta 5000 micras (52,53).

La técnica de microencapsulación puede dividirse en dos grandes grupos, determinados según sea el proceso de elaboración, por físicos y químicos.

Entre los físicos podemos enunciar los siguientes (54-65):

- Encapsulación por atomización.
- Encapsulación por congelación al atomizar.
- Encapsulación por rotación con orificios múltiples.
- Encapsulación por deposición y recubrimiento al vacío.
- Encapsulación electrostática.

Entre los químicos se mencionan (66-70).

- Encapsulación por polimerización interfacial.
- Encapsulación por polimerización in situ.
- Encapsulación por coacervación.

Cada una de estas técnicas vienen explicadas en las referencias antes citadas, por lo que solo mencionaremos la encapsulación por coacervación ya que en esta se puede presentar interacciones entre los constituyentes localizados en la frontera de las interfases, por las características especiales de ellos ya descritas en el capítulo 1.2.

El proceso más común emplea un sistema que contiene goma arábiga y gelatina como sustancias coloidales que se unen para formar la membrana de la microcápsula.

Luzzi y Gerraughty (72) describen un procedimiento de microencapsulación por coacervación que puede resumirse como sigue:

- a).- Se prepara un sistema en que el vehículo líquido contiene el material de recubrimiento como fase continua y el material a encapsular como fase dispersa.
- b).- Modificación de las características del medio del coloide para producir la coacervación (cambio del pH).
- c).- Depósito del coloide en forma de membrana continua alrededor del material que constituye el núcleo.
- d).- Endurecimiento de la cubierta depositada sobre el material microencapsulado.

La figura 23 representa las etapas antes señaladas para este proceso.

Como se dijo antes, existe una interacción de los constituyente en la interfase por lo que es de interés su estudio, desde el punto de vista reológico, y conocer mejor el fenómeno que se produce entre la fase líquida y oleosa.

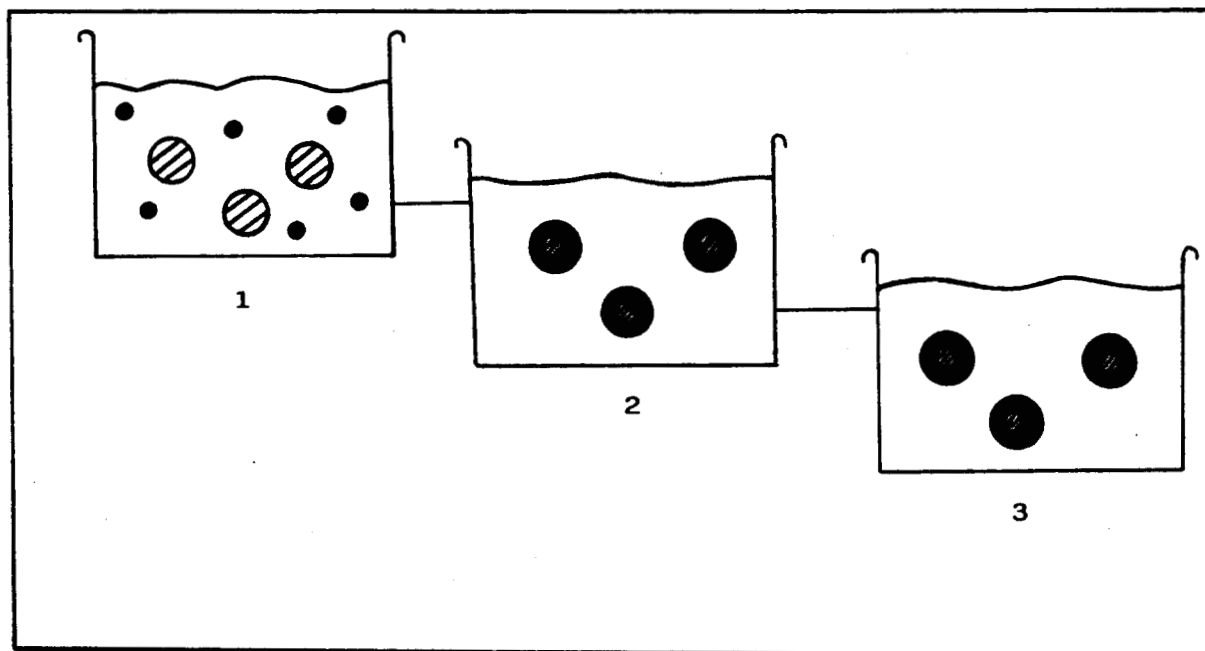


Fig. 23.- Etapas del Proceso de Microencapsulación por Coacervación.
1. Separación de Fases con Formación de Coacervato.
2. Recubrimiento de núcleo.
3. Endurecimiento de la Cubierta.

2.- Metodología.

2.1.- Materiales.

Los polielectrolitos utilizados fueron:

- Goma arábiga o acacia comercial (Baker) en forma de lágrimas.
- Goma de mezquite recolectada de las ramas y troncos de mezquite de hábito arbóreo localizados en el estado de Oaxaca.
- Gelatina comercial (Baker) grado laboratorio (USP) con punto isoeléctrico a un pH de 8.

Las lágrimas de goma se someten a un proceso de purificación humeda (73), el cual consiste en limpiar manualmente la goma de materia extraña (corteza, hojas, piedrecillas, etc.) y se separan en distintos grados según su color, usando el color mas claro.

Posteriormente se pulverizan en un mortero de porcelana. A continuación se forman soluciones acuosas diluidas de las gomas en agua destilada, eliminándose todas las impurezas sólidas por filtración al vacío. Las soluciones así obtenidas son secadas en una estufa de convección forzada (Felisa) a una temperatura de 50°C por 24 horas. Los productos secos se pulverizan en un molino Wiley pasando por malla 20.

La fase oleosa se forma con aceite de malz comercial (Gloria) sin ningún pretatamiento para su uso.

2.2.- Descripción de los equipos experimentales .

2.2.1.- Agitador electromecánico.

Agitador para laboratorio marca Caframo modelo RZR-1 con un rango de agitación de 30 a 300 rpm y de 100 a 1200 rpm. Utiliza una tensión de 115 volts corriente alterna.

2.2.2.- Baño de temperatura constante.

Baño con calentamiento y enfriamiento marca Haake. Opera entre -10° C y 120° C con un voltaje de 115 volts corriente alterna.

2.2.3.- Homogenizador de pistón.

Este equipo opera manualmente y su construcción se realizó en talleres de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa. Consiste de un pistón que al accionarse comprime la solución haciéndola pasar por una esprea homogenizando a un mismo tamaño los glóbulos de una emulsión. Las espreas son intercambiables y de diferentes diámetros para producir glóbulos de diferentes tamaño (ver figura 24).

2.2.4.- Medidor de pH.

Potenciómetro digital marca Conductronic, modelo 20, operable a 115 volts corriente alterna.

2.2.5.- Microscopio.

Microscopio triocular de campo claro marca Rossbach-Kyowa, modelo LSC-BLH. Opera a 115 volts corriente alterna.

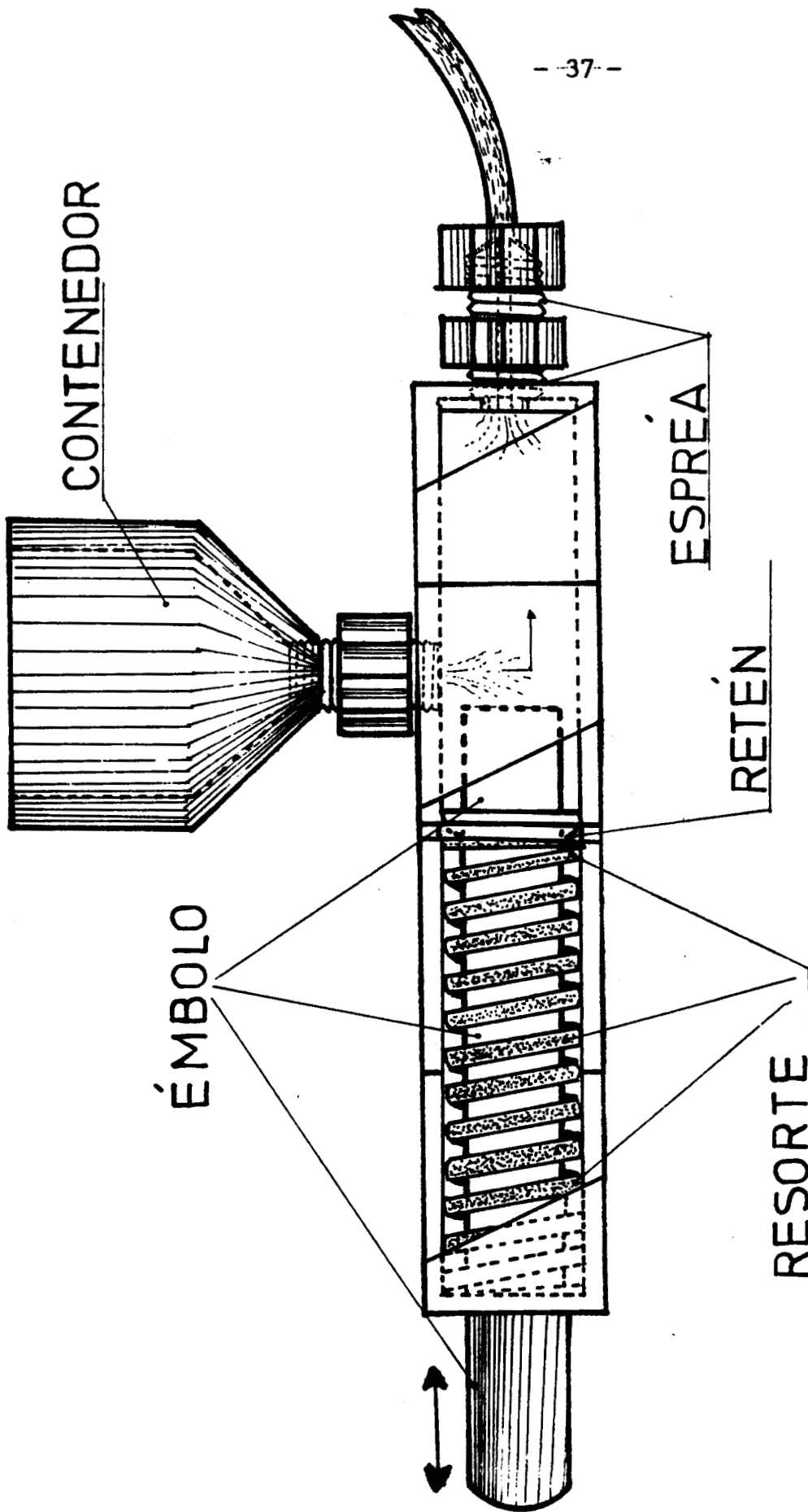


Fig. 24.- Esquema del Homogenizador de Pistón.

2.2.6.- Reómetro interfacial.

Se construyó un reómetro interfacial de acuerdo con las características ya mencionadas en el capítulo 1.5. El giro del bicono se detecta por medio de un imán de forma toroidal marca Micro Switch, modelo 105 MG5R2, insertado en la parte superior del eje del disco bicónico y con un transductor de posición de efecto Hall marca Micro Switch, modelo 103 SR (ver figura 25). Este sistema se conecta a una "caja electrónica" cuya función es de emitir una señal registrable por un graficador X-t marca Shimadzu modelo U-135 y poder analizar los resultados (ver Anexo 2 para mayor información del funcionamiento de la "caja electrónica").

Para su uso es necesario calibrar el sistema electrónico y el desplazamiento de la plumilla del registrador debida al giro del bicono.

Primero se localiza la zona del imán donde se tiene la mayor respuesta cuando se efectúa un giro del cabezal. Posteriormente encontrar la distancia entre el imán-transductor donde se tiene el menor "ruido" posible en la señal de salida.

Una vez fijado lo anterior se ejecutan "disparos" a diferentes ángulos, el cono debe estar semi-imerso en agua para disminuir oscilaciones laterales del cono. Con esto podemos observar una relación entre la señal del registrador y el ángulo de giro del cono.

2.3.- Procedimiento experimental.

2.3.1.- Preparación de interfases aceite-agua con goma acacia (aràbiga) o de mezquite.

Una vez purificadas ambas gomas se preparan soluciones al 5% peso/volumen y se ajustan a tres diferentes pH, 4, 7, 9, con lo que se logran preparar seis soluciones en total.

A estas soluciones se les codifica para su manejo de acuerdo al tipo de goma y pH, (ver tabla 1).

Posterior al ajuste del pH, se coloca la solución en el reómetro y se forma la interfase de acuerdo a lo descrito en la sección 1.5. Desde este momento se toma el tiempo de formación de la película llamado tiempo de añejamiento (TA).

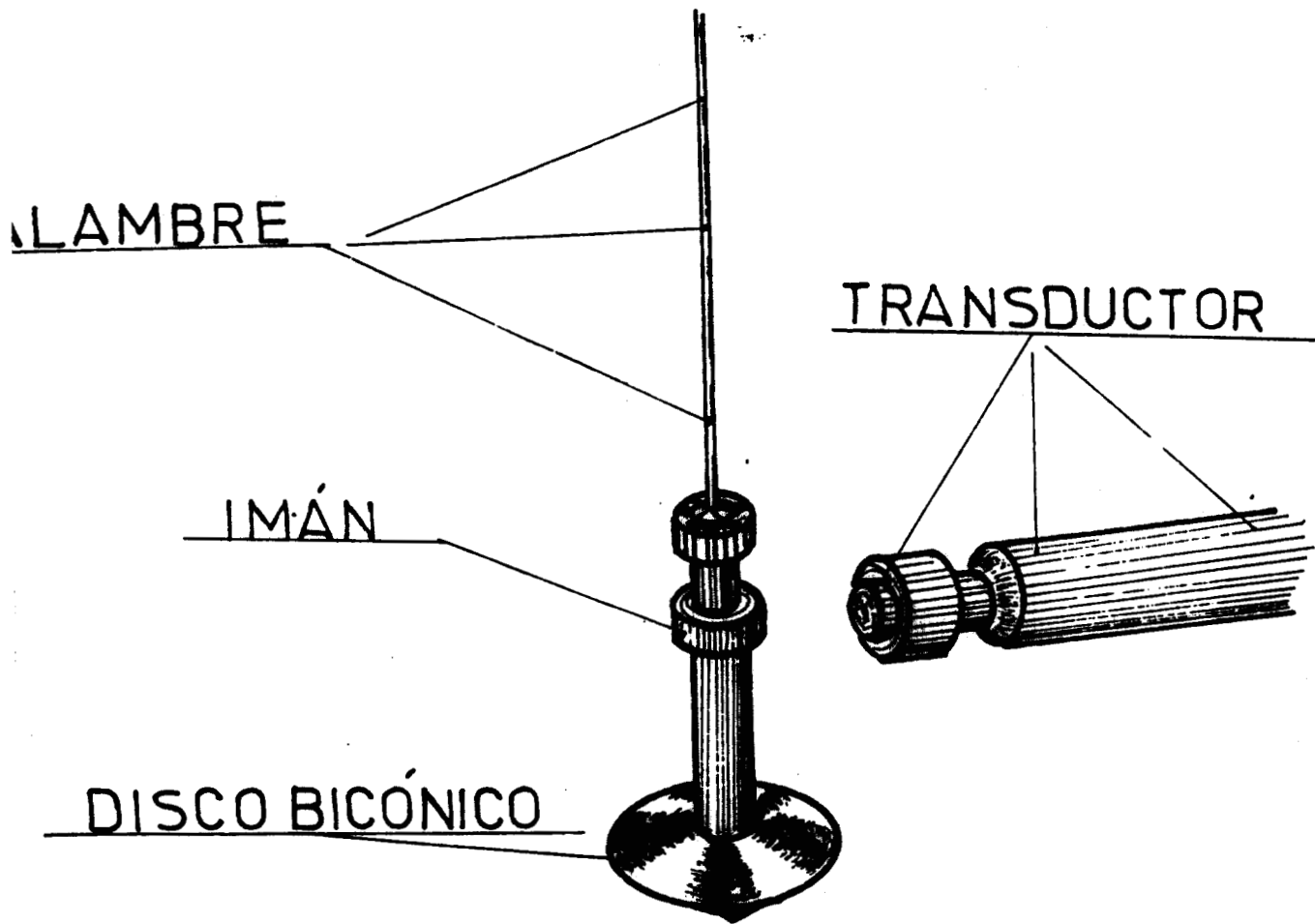


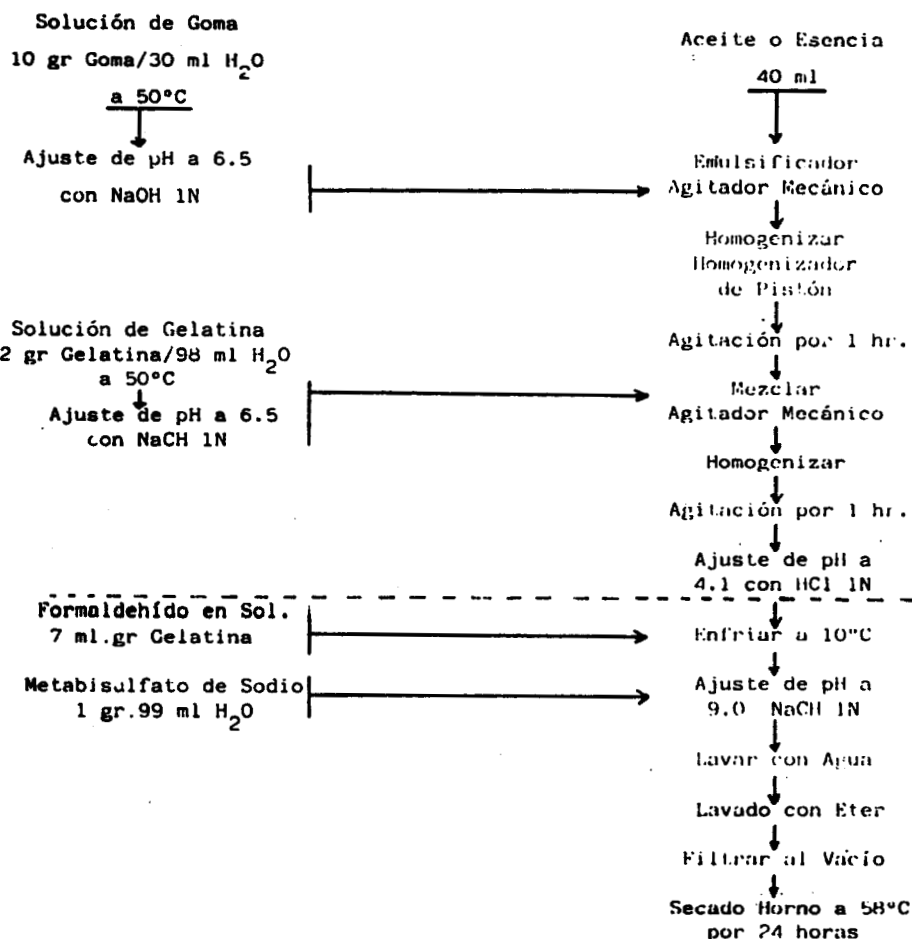
Fig. 25.- Detalle del Imán Colocado en el Disco.

Tabla 1. Detalles de las soluciones de Goma Empleadas para Formar las películas en la interfase aceite de Malz-Agua.

Tipo de Solución de Goma (5% peso/vol)	pH de la Solución	No. Clave de la Película Interfacial
Mezquite	4.0	M-4
Mezquite	7.0	M-7
Mezquite	9.0	M-9
Arábica	4.0	A-4
Arábica	7.0	A-7
Arábica	9.0	A-9

2.3.2.- Preparación de interfases aceite-agua incorporando el complejo de goma de mezquite-gelatina a condiciones de operación de una microencapsulación por coacervación compleja.

La técnica de microencapsulación por coacervación compleja puede verse mas claramente en el diagrama de bloques siguiente:



Tratando de conocer lo que sucede en la interfase aceite-agua, cuando se utiliza esta técnica de microencapsulación se diseña un simil de la siguiente forma:

- 1.- Se prepara una solución de goma de mezquite con 10 gr. de goma y 90 ml de agua, ajustando el pH a 6.5 con NaOH 1N.
- 2.- Se agrega esta solución en el recipiente de vidrio encamisado con una tercera salida comunicada a la parte interna del contenedor.
- 3.- Con la mesa móvil se ajusta hasta poner el disco biconico en la fase acuosa.
- 4.- Se agrega lentamente el aceite de maíz hasta formar dos fases. Se deja reposar para posteriormente medir sus propiedades reológicas.
- 5.- Por la tercera salida del recipiente se agrega una solución de gelatina con 2 gr. y 98 ml de agua a un pH de 6.5 con NaOH 1N. Se re-ajusta el bicono en la interfase, midiendo posteriormente las propiedades reológicas.
- 6.- Por la misma tercera salida se inyecta HCl 1N con el objeto de cambiar el pH de la solución a 4.1. La cantidad de ácido se determina por separado por medio de una titulación con un potenciómetro y las soluciones de goma y gelatina a las mismas condiciones.
- 7.- Se miden las propiedades reológicas y se suspende cuando los valores de E_0 tienden a un valor constante.

Desde el punto 4 hasta el punto 6 la temperatura se mantiene a 50° C.

Todos los resultados que se reportan a continuación se probaron por triplicado para verificar su significancia. Los que se reportan son un promedio de los valores obtenidos.

3.- Presentación y discusión de resultados

3.1.- Relación entre el desplazamiento de la plumilla del graficador y el ángulo de giro del cabezal.

Los resultados obtenidos de la calibración, de acuerdo a lo explicado en el capítulo 2.2.6, pueden verse en la tabla 2 y graficados en la figura 26; las curvas características de este paso pueden encontrarse en el anexo 3.

De la figura 26 se puede observar que para una atenuación de 200 mV después de un giro de 20° se pierde linealidad en la respuesta. Esto se puede adjudicar a un cambio en el campo magnético del imán al girarlo.

Por otro lado la curva con una atenuación de 100 mV no se puede extender más allá de los 20°, debido a que la señal del amplificador ("caja electrónica") es tal que hace que el registrador se salga de su rango de operación. A pesar de no poder observar el comportamiento de la curva a 100 mV después de los 20° podemos pensar que es muy similar al comportamiento a 200 mV pues entre 0° y 20° el valor del desplazamiento para 100mV es el doble que para 200 mV.

Tabla 2.- Datos de desplazamiento de la pluma del registrador contra el ángulo girado a diferentes atenuaciones.

Velocidad de carta 30mm/min

Angulo girado (grad/rad)	Desplazamiento (mm) a 200mV	Desplazamiento (mm) a 100mV
10/0.1745	56.0	112.5
20/0.349	111.5	221.0
30/0.5235	150.6	*
40/0.698	172.5	*
50/0.8725	180.0	*

* La señal no se registra en el graficador

3.2.- Evaluación de la constante de torsión del alambre (Kw).

Para aplicar la ecuación 12 y 13 es necesario calcular la constante de torsión del alambre Kw. Para evaluarla se hace uso de la Física elemental la cual arroja la siguiente ecuación (74):

$$T = 2\pi \sqrt{I/Kw} \quad \text{-----(17)}$$

donde: T=periodo de oscilación.

I=Momento inercial.

Kw=Constante de torsión.

Desplazamiento de la Línea Base del Graficador (mm)

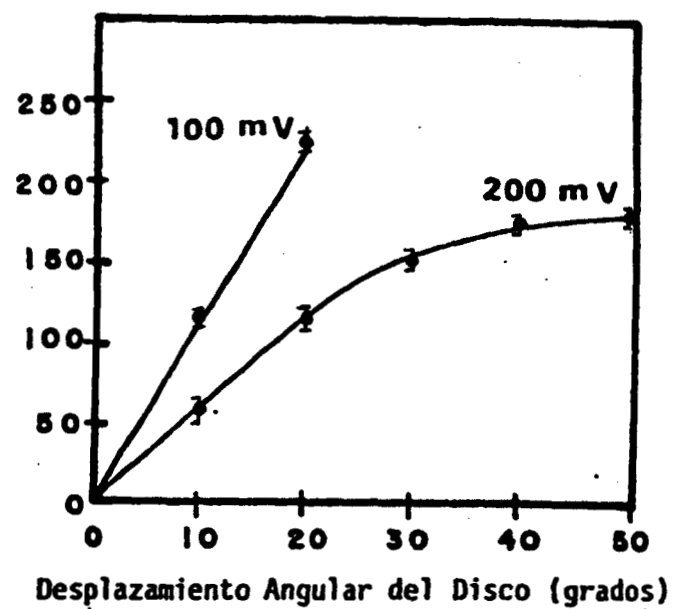


Fig. 26.- Relación entre el Desplazamiento Angular del Disco y Respuesta del Graficador.

En este caso se utilizó un cilindro de latón de 1 cm de diámetro y 263.2 gr. de masa por lo que:

$$I = mR^2 / 2 = 32.9 \text{ gr-cm}^2$$

Con el valor del momento inercial y el valor del periodo promedio obtenido al medir 20 pruebas se obtiene el valor de $K_w = 292.29 \text{ dina-cm}$. Los periodos medidos pueden verse en la tabla 3. Existe otra forma de evaluar K_w y que se presenta en el anexo 4.

Tabla 3.- Evaluaciones del periodo para calcular K_w .

Número de oscilaciones= 1.0

Prueba No.	tiempo (s)	Prueba No.	tiempo (s)
1	4.294	11	4.338
2	4.188	12	4.418
3	3.852	13	4.238
4	3.937	14	4.265
5	3.964	15	4.218
6	4.241	16	4.251
7	4.257	17	4.443
8	4.286	18	4.288
9	3.988	19	4.273
10	4.183	20	4.38

3.3.- Evaluación de las demás variables de las ecuaciones 12 y 13.

Se utilizó un disco biconico de acero inoxidable de un radio $R_i = 2.0 \text{ cm}$. El radio del recipiente donde se forman las interfases aceite-agua es de $R_o = 4.5038 \text{ cm}$. Para el experimento de microencapsulación el recipiente tiene un radio de $R_o = 3.400 \text{ cm}$.

3.4.- Cálculo de la relación deformación/esfuerzo.

Dividiendo la ecuación 12 y 13 se encuentra lo siguiente:

$$J_s(t) = \frac{4 \pi (1/R_i^2 - 1/R_o^2)^{-1} \theta_d(t)}{K_w(p_s - \theta_o)} \quad \text{---(18)}$$

Por otro lado el módulo instantáneo de esfuerzo superficial E_o esta dado por:

$$E_o = \frac{K_w (1/R_i^2 - 1/R_o^2) (p_s - p_o)}{4 \pi \theta_o} \quad \text{---(19)}$$

El esfuerzo en la orilla del disco a $t=0.0$ s esta dado por:

$$T_s = K_w (p_s - p_o) / 2 \pi R_i^2 \quad \text{---(20)}$$

El cabezal de torsión se giro en todos los experimentos 20° (0.349 radianes), a cualquier tiempo de añejamiento.

A las curvas obtenidas del registrador se les midió la ordenada y abscisa por medio de una regla graduada en medios milímetros, la ordenada corresponde al ángulo de giro y la abscisa al tiempo que dura el esfuerzo, y los datos se alimentan a un programa de computación el cual utiliza las ecuaciones 18, 19, 20 y una ecuación que describe el ángulo de giro del cono respecto al desplazamiento del graficador. La respuesta del graficador puede observarse en el anexo 5 (para el caso de la solución M-7) y el programa en el anexo 6.

Como se puede observar en los gráficos del anexo 5, la manifestación viscoelástica se presenta a un tiempo posterior de su formación. Esto es de esperarse pues existe una migración de las moléculas de goma hacia la fase oleosa y el tiempo que tarda depende del grado de extensión o compresión de las moléculas. Pues si la macromolécula se encuentra extendida evitara la migración de las moléculas adyacentes.

En el anexo 7 se resume la información obtenida de los gráficos del registrador al aplicarles el programa para calcular $J_s(t)$, E_o y T_s a diferentes tiempos de añejamiento y diferentes pH.

De la figura 27 a la figura 32 se presentan los gráficos de los datos del anexo 7. De estos se observa que las curvas tienden al eje "X" conforme aumenta el tiempo de añejamiento esto implica una mayor resistencia de las películas o sea una mayor concentración en la interfase de macromoléculas. También se puede observar una anomalía de acuerdo con lo expresado anteriormente, pues en las figuras 27, 28, 31 y 32 se presentan curvas que no lo cumplen, esto se atribuye que en la operación se dan impulsos iniciales muy altos en el cabezal que no afectan al módulo instantáneo pero si a las propiedades de flujo (41).

Se menciona el hecho de que la formación de la película no es instantánea, pero es de verse que para pH bajos e incluso para la goma de mezquite el tiempo para la formación es menor que para pH altos y goma arábiga.

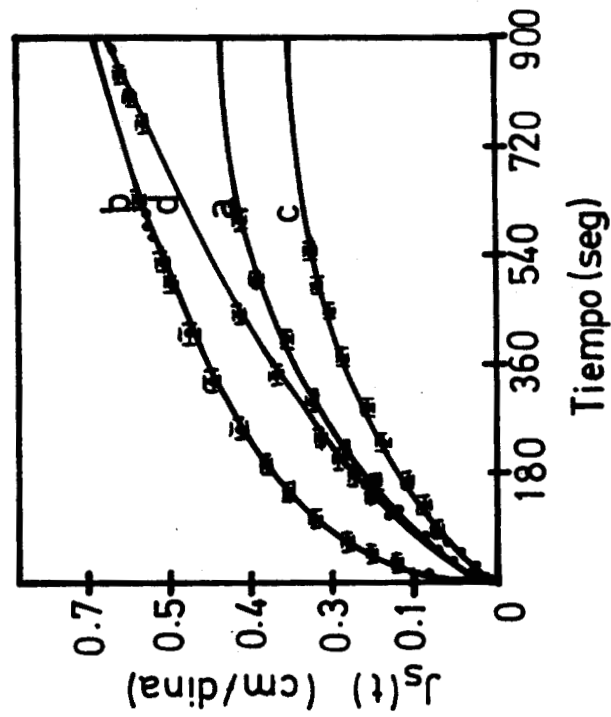


Fig. 27.- Comportamiento Viscoelástico en Función del Tiempo de una Película de Goma Arábica a pH de 4.0 a Diferentes Tiempos de Añejamiento:
(a) 20.4 hrs., (b) 26.5 hrs., (c) 48.0 hrs., (d) 71.2 hrs.

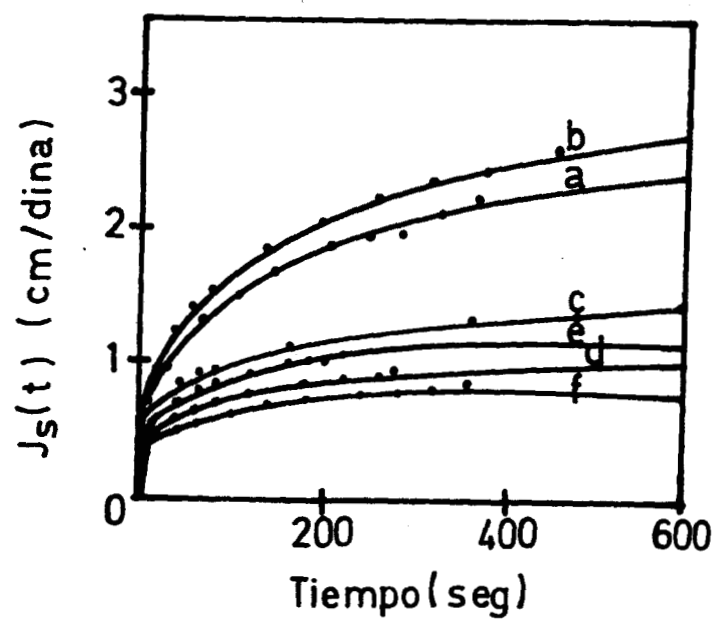


Fig. 28.- Comportamiento Viscoelástico en Función del Tiempo de una Película de Goma Arábica a pH de 7.0 a Diferentes Tiempos de Añejamiento: (a) 11.2 hrs., (b) 12.57 hrs., (c) 24.25 hrs., (d) 25.0 hrs., (e) 44.67 hrs., (f) 66.0 hrs.

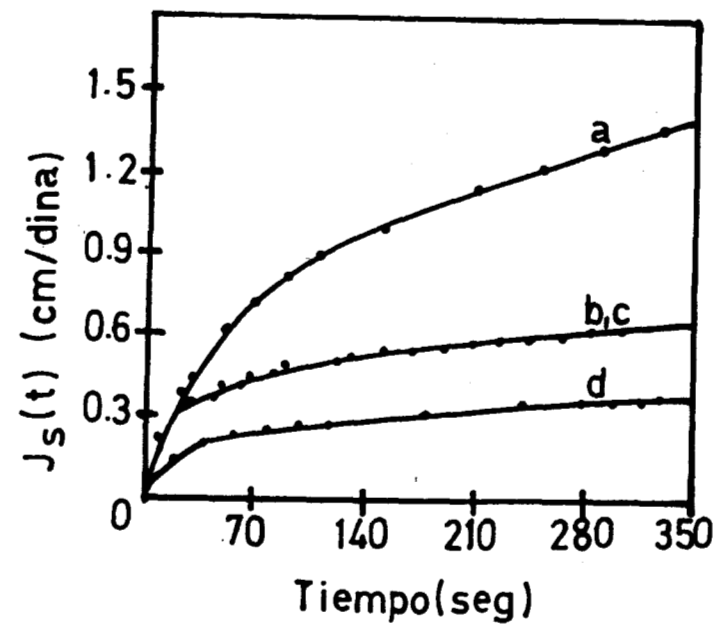


Fig. 29.- Comportamiento Viscoelástico en Función del Tiempo de una Película de Goma Arábica a pH de 9.0 a Diferentes Tiempos de Añejamiento: (a) 14.50 hrs., (b) 17.90 hrs., (c) 18.80 hrs., (d) 94.90 hrs.

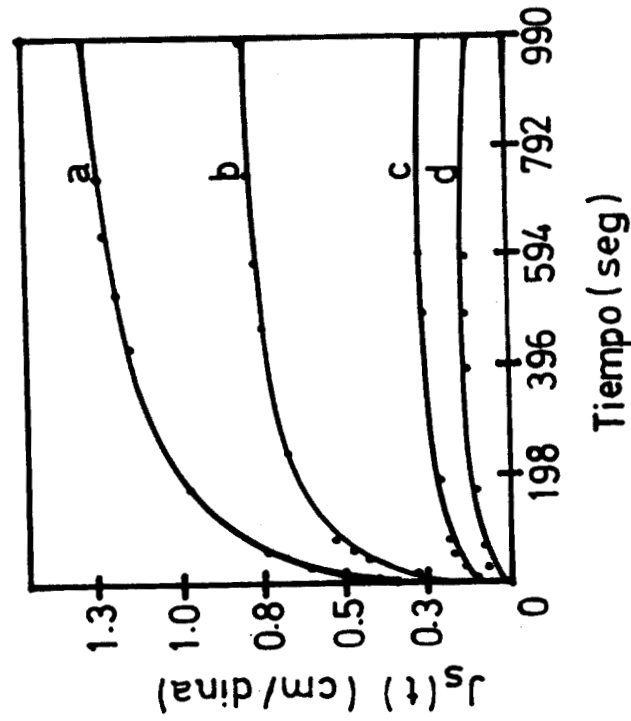


Fig. 30.- Comportamiento Viscoelástico en Función del Tiempo de una Película de Goma de Mezquite a pH de 4.0 a Diferentes Tiempos de Añejamiento: (a) 0.38 hrs., (b) 1.38 hrs., (c) 4.58 hrs., (d) 29.85 hrs.

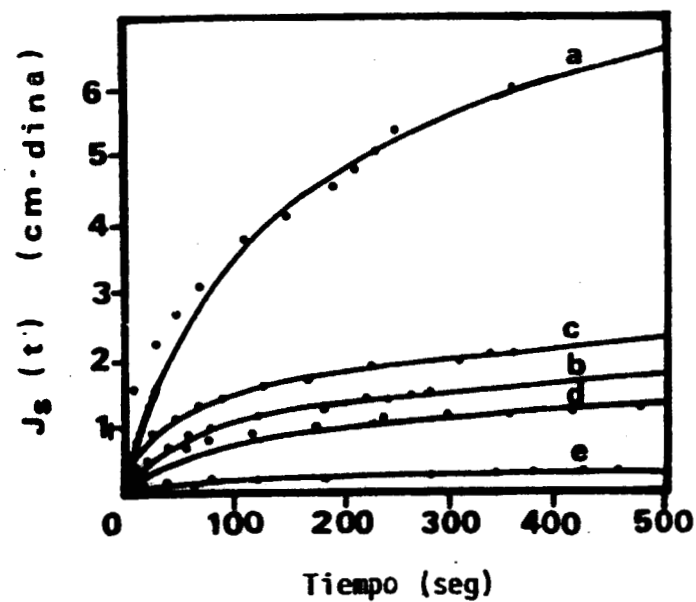


Fig. 31.- Comportamiento Viscoelástico en Función del Tiempo de una Película de Goma de Mezquite a pH 7.0 a Diferentes Tiempos de Añejamiento: (a) 26.03 hrs., (b) 43.57 hrs., (c) 50.23 hrs., (d) 67.55 hrs., (e) 120.72 hrs.

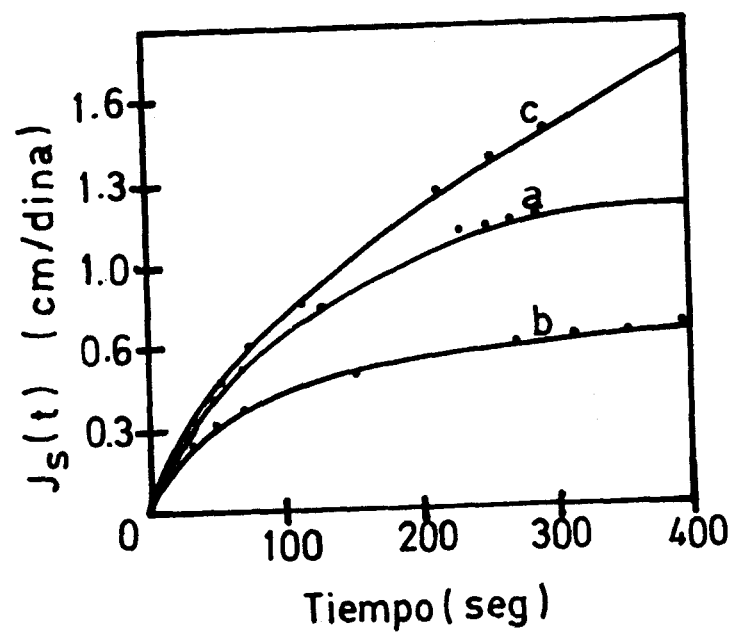


Fig. 32.- Comportamiento Viscoelástico en Función del Tiempo de una Película de Goma de Mezquite a pH de 9.0 a Diferentes Tiempos de Añejamiento: (a) 47.12 hrs., (b) 49.8 hrs., (c) 183.3 hrs.

3.5.- Análisis de las curvas por el método de Inokuchi.

Las curvas obtenidas de graficar $J_s(t)$ contra el tiempo se analizaron por el método de Inokuchi (42). Este método se introdujo a un programa computacional consistente en tres partes(*).

La primera parte tiene el fin de obtener las constantes J_i y τ_i para una, dos o tres exponenciales por medio de una regresión no lineal. Los datos de entrada necesarios son J_0 , η_N y los datos de $J_s(t)$ y t .

La segunda parte consiste en calcular las probabilidades de cada regresión.

Como tercera y última parte con las regresiones, los datos de $J_s(t)$ y con valores extras del gráfico $J_s(t)-t$ se calculan las nuevas regresiones con sus probabilidades.

Se termina el proceso cuando la probabilidad de una de las regresiones tiende a uno, tomando los valores de J_i y τ_i de esta.

En el anexo 3 se presentan los listados de los programas mencionados.

En la tabla 4 se resumen los resultados al utilizar estos programas, originando lo siguiente:

i).- No es posible obtener para algunas soluciones y tiempos de añejamiento los η_i y los E_i , debido a que los valores que se obtienen al aplicar la ecuación 18 son negativos, esto se debe a que al existir un impulso demasiado grande en el cabezal y al transmitirse al cono, el filo de este destruye la interfase no detectándose la zona viscoelástica ni la viscosa (21).

ii).- Conforme aumenta el tiempo de añejamiento aumenta el módulo instantáneo elástico E_0 como se muestra en la tabla 4 y en las figuras 33, 34 y 35.

El comportamiento reológico tan complejo mostrado por todas las películas se puede explicar en términos de su estructura molecular en solución y en la conformación adoptada cuando se adsorben en la interfase. Los elevados valores de E_0 mostrados por las películas son debidas al grado de ramificación y a la forma geométrica de las moléculas de goma de mezquite y arábiga, dado que cuando se adsorben en la interfase no pueden otras moléculas deslizarse a lo largo de ellas debido a impedimento estérico. En consecuencia, solo aquellas que se adsorbieron al inicio tienden a brindar un empaquetamiento molecular en la interfase, en mayor o menor grado determinado por las condiciones del medio (pH, temperatura, etc.).

*Algoritmo desarrollado por Dr. Jorge B. García Peña, Dr. Jaime Vernon C. y M. en Ing. Alberto Ruiz T., UAM-I, 1985.

Tabla 4.- Valores de los E_i y η_i para las diferentes soluciones de Goma y para cada tiempo de añejamiento.

Solución Goma de mezquite 5% peso/vol	Tiempo de Añejamiento (hrs)	E_0	E_1 dina/cm	E_2	η_1 poise	η_2 superficial * 10-3	η_u
pH-4	.380	51.105	1.780	3.107	.081	.138	3.677
	1.380	74.701	3.078	2.634	.451	.054	10.570
	4.580	174.775	7.610	10.173	.651	.081	20.880
	6.130	182.932	--	--	--	--	--
	29.850	212.553	14.835	25.523	1.419	.186	24.570
pH-7	26.030	34.268	31.250	.521	6.223	.004	.073
	43.570	43.322	1.450	2.790	.106	.051	.727
	50.230	49.637	1.855	1.116	.231	.020	.557
	67.550	59.819	1.837	2.713	.128	.060	1.422
	120.720	85.053	21.120	7.057	2.183	.400	9.434
pH-9	26.600	9.466	--	--	--	--	--
	47.120	35.794	1.172	23.229	.118	.019	1.079
	49.800	39.238	2.924	6.305	.293	.083	2.083
	118.920	59.819	--	--	--	--	--
	183.300	74.701	2.804	3.772	.178	.240	.342
Solución Goma arábica 5% peso/vol.							
pH-4	1.430	25.679	--	--	--	--	--
	20.400	98.512	4.653	1192.750	.793	23.708	3.072
	24.820	116.720	--	--	--	--	--
	26.530	132.905	4.246	9.479	.529	.179	2.893
	48.050	167.298	8.410	128.750	1.322	.628	3.241
	71.230	167.298	3.749	30151.400	.812	509.830	2.577
pH-7	11.200	12.528	2.065	1.117	.422	.012	.429
	12.570	22.484	1.052	1.285	.087	.011	.579
	24.250	38.323	4.085	1.247	.733	.062	1.469
	25.000	41.190	2.373	4.072	.093	.005	11.460
	44.670	51.105	6.136	1.500	.765	.026	.935
	48.270	57.865	--	--	--	--	--
	66.000	57.865	5.963	2.035	.743	.036	2.009
	72.500	57.865	--	--	--	--	--
pH-9	14.500	28.616	2.556	3.084	.143	.105	.538
	17.800	35.016	8.110	3.052	1.011	.053	1.892
	18.800	42.232	6.270	3.081	1.281	.322	1.569
	86.650	42.232	--	--	--	--	--
	92.400	38.323	--	--	--	--	--
	94.900	42.232	7.776	9.443	.466	.109	2.619
	112.320	38.323	--	--	--	--	--

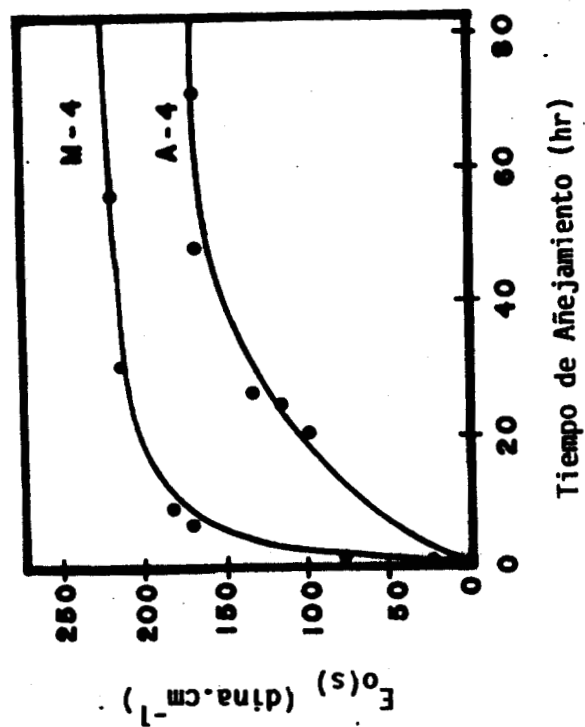


Fig. 33.- Variación de $E_o(s)$ con el Tiempo de Añejamiento para Películas de Goma de Mezquite y Arábica a pH 4.0.

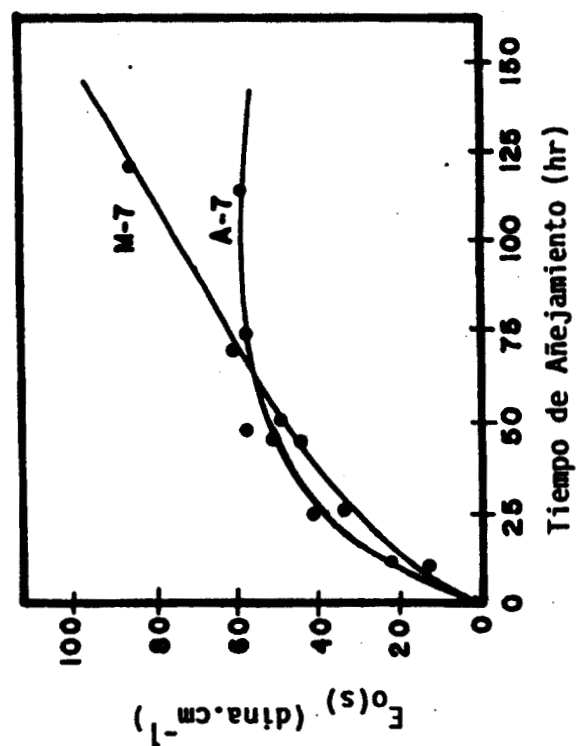


Fig. 34.- Variación de $E_o(s)$ con el Tiempo de Añejamiento para Películas de Goma de Mezquite y Arábica a pH 7.0.

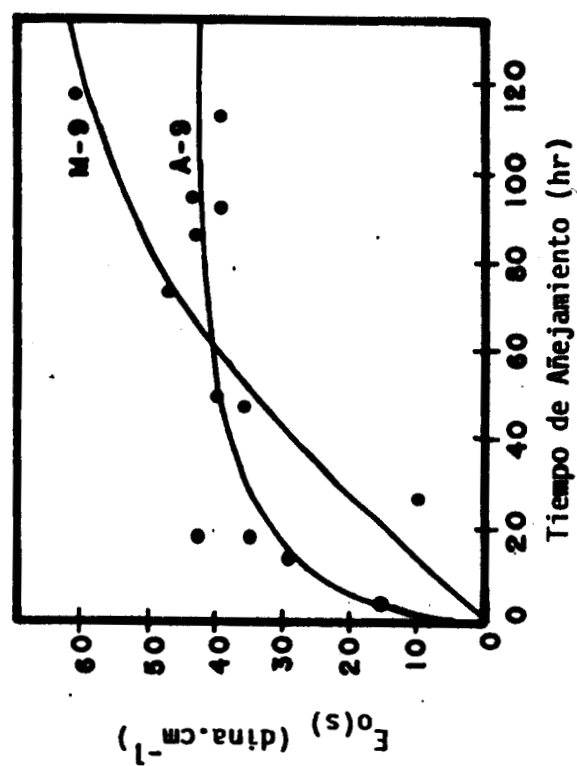


Fig. 35.- Variación de $E_o(s)$ con el Tiempo de Añejamiento para Películas de Goma de Mezquite y Arábica a pH 9.0

Debido a su alta naturaleza hidrofílica la mayor parte de sus moléculas se proyectará dentro de la fase acuosa, existiendo por lo tanto una mayor posibilidad de que las moléculas adsorbidas adyacentes interactúen, se entrelacen y formen películas interfaciales muy resistentes. Se ha observado que la mayoría de los polímeros con una configuración lineal tienden a formar películas interfaciales débiles y no muestran efectos con el tiempo de añejamiento (74).

La configuración de las moléculas de goma de mezquite y arábiga en solución se ve muy afectada por el pH, lo cual influye en las propiedades de las películas interfaciales del sistema aceite-agua. A pH de 7.0, ambas moléculas se encuentran en su configuración mas extendida, y conforme el pH disminuye a 4.0 o aumenta a 9.0 las moléculas se contraen, debido a una falta de ionización de la molécula o a un exceso de contracciones a cada pH antes mencionado.

Comparando las figuras 33, 34 y 35 se puede observar que las películas a pH 4.0 muestran los mayores valores de E_o . Esto es de esperarse, ya que estas moléculas presentan la configuración mas compacta debido a la baja carga neta que poseen. Así pues, las fuerzas de repulsión son minimas y las moléculas de los alrededores son capaces de acercarse. En ese momento es posible la formación de nuevos enlaces que dan origen a una película cada vez mas fuerte y resistente. Sin embargo, parece ser que las moléculas de goma arábiga presentan una estructura mas rígida y/o poseen cadenas moleculares laterales mas pequeñas que las de la goma de mezquite, lo cual limita sus posibilidades de interacción, y en consecuencia, globalmente la goma arábiga forma películas mas débiles que la goma de mezquite a cualquier pH. Analizando los datos de la tabla 4 y de las figuras 33, 34 y 35, se observa que las películas de goma arábiga tienden a exhibir valores en el equilibrio de E_o mas rápidamente que las películas de goma de mezquite. Esto sugiere que los cambios configuracionales con el pH son mayores para las moléculas de la goma de mezquite que para los de arábiga.

iii).- Existe una tendencia al aumento de la viscosidad newtoniana conforme aumenta el tiempo de añejamiento. Esto es de esperarse pues al formarse la película existe una concentración mayor de moléculas en las cercanías de la interfase, en consecuencia, originando un aumento en la viscosidad. Lo anterior puede observarse en la figura 36 y además ratifica lo dicho en relación a las cualidades de la goma de mezquite con respecto a la goma arábiga. Así mismo, de la figura 37 se observan valores mayores de la viscosidad para arábiga que para mezquite, pues a pesar de que las dos moléculas se encuentran a su mayor extensión, la de mezquite es mas voluminosa e impedirá una alta concentración de moléculas en la interfase, y por ende una disminución en la viscosidad.

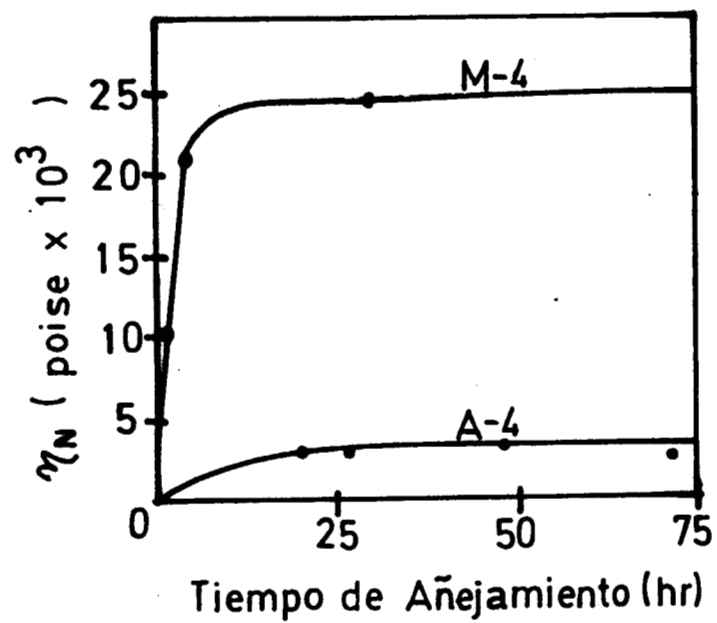


Fig. 36.- Variación de η_n con el Tiempo de Añejamiento para Películas de Goma de Mezquite y Arábica a pH 4.0.

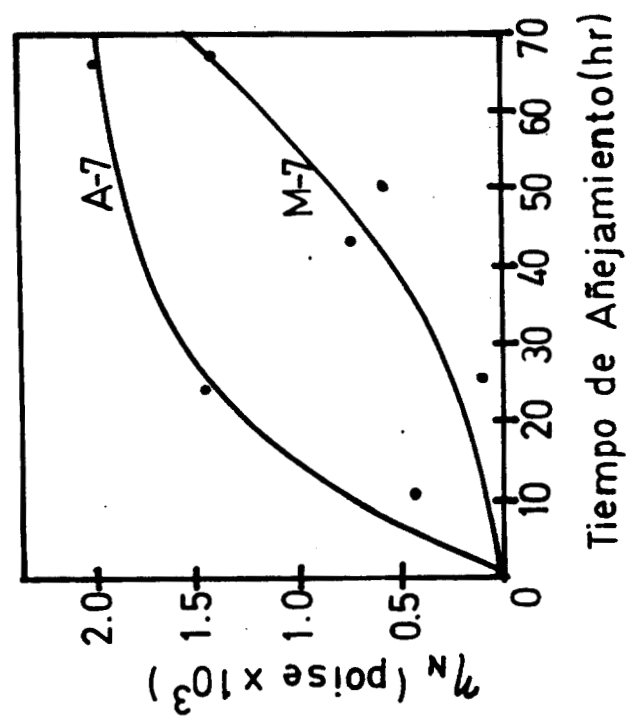


Fig. 37.- Variación de η_n con el Tiempo de Añejamiento para Películas de Goma de Mezquite y Arábica a pH 7.0.

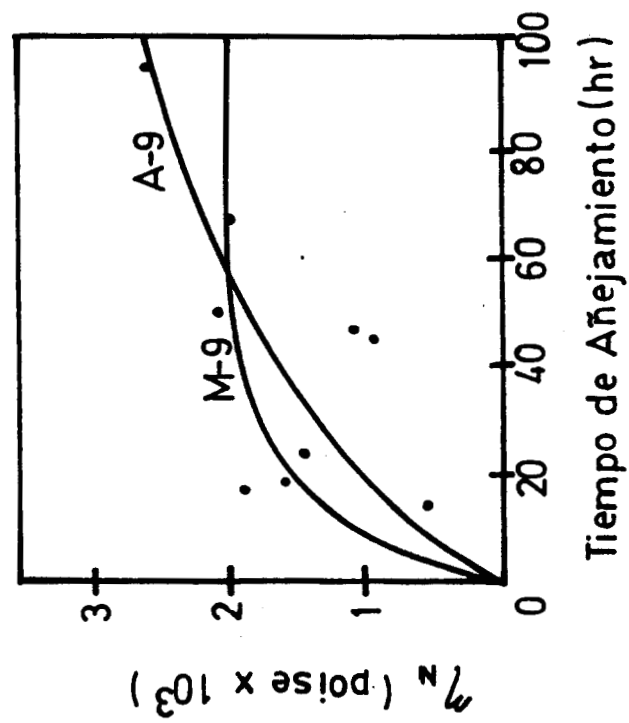


Fig. 38.- Variación de η_r con el Tiempo de Añejamiento para Películas de Goma de Mezquite y Arábica a pH 9.0.

Al existir una gran cantidad de contraiones a pH de 9.0 los efectos en la viscosidad se ven enmascarados por ellos. Esto hace que en la figura 38 no se observe una gran diferencia entre los valores de la viscosidad para ambas gomas.

Como se observa de lo anterior, el análisis se basa en los parámetros de elasticidad instantánea y viscosidad newtoniana debido a que los parámetros τ_1 (J_1 , $\eta_1 = \tau_1$) versus composición, temperatura, etc., se comparan con propiedades de textura evaluadas con pruebas de preferencia de jueces no entrenados (75).

Dado que los productos que aquí se utilizan no son viables para pruebas de esta índole, no se pueden utilizar los parámetros τ_1 al carecer de referencias sensoriales de evaluación.

3.6.- Relación entre propiedades reológicas y estabilidad de emulsiones.

De experimentos anteriores de Vernon E.J., et al. (2), con sistemas aceite-agua y a diferentes pH, se obtuvieron tasas de coalescencia para emulsiones, cuyos valores se presentan en la tabla 5.

Tabla 5.- Tasa de coalescencia de diferentes emulsiones

No. clave de emulsión	tasa de coalescencia (s ⁻¹)
M-4	1.85 E-7
M-7	1.41 E-7
M-9	5.91 E-6
A-4	4.51 E-3
A-7	8.15 E-3
A-9	(+)

(+).- Se rompió la emulsión después de su preparación.

Con estos datos y los valores de E_0 en el equilibrio a distintos pH se observa una relación entre ellos como puede verse en la figura 39. En esta figura la curva (a) representa las interfases formadas con mezquite, la curva (b) interfases con arábica, la curva (c) para emulsiones con mezquite y la curva (d) para emulsiones con arábica.

Se observa que los valores de E_0 en el equilibrio son mas altos a pH de 4.0 que a pH 7.0 y 9.0, y para goma de mezquite que para goma arábica.

Este comportamiento se atribuye a la formación de multicapas.

Además, también se observa que la tasa de coalescencia de estas emulsiones fue mayor a pH 9.0 que para pH 7.0 y pH 4.0 y para emulsiones preparadas con goma arábica.

Estos resultados indican una relación muy cercana entre la estabilidad de las emulsiones contra la coalescencia y la elasticidad superficial instantánea de las películas

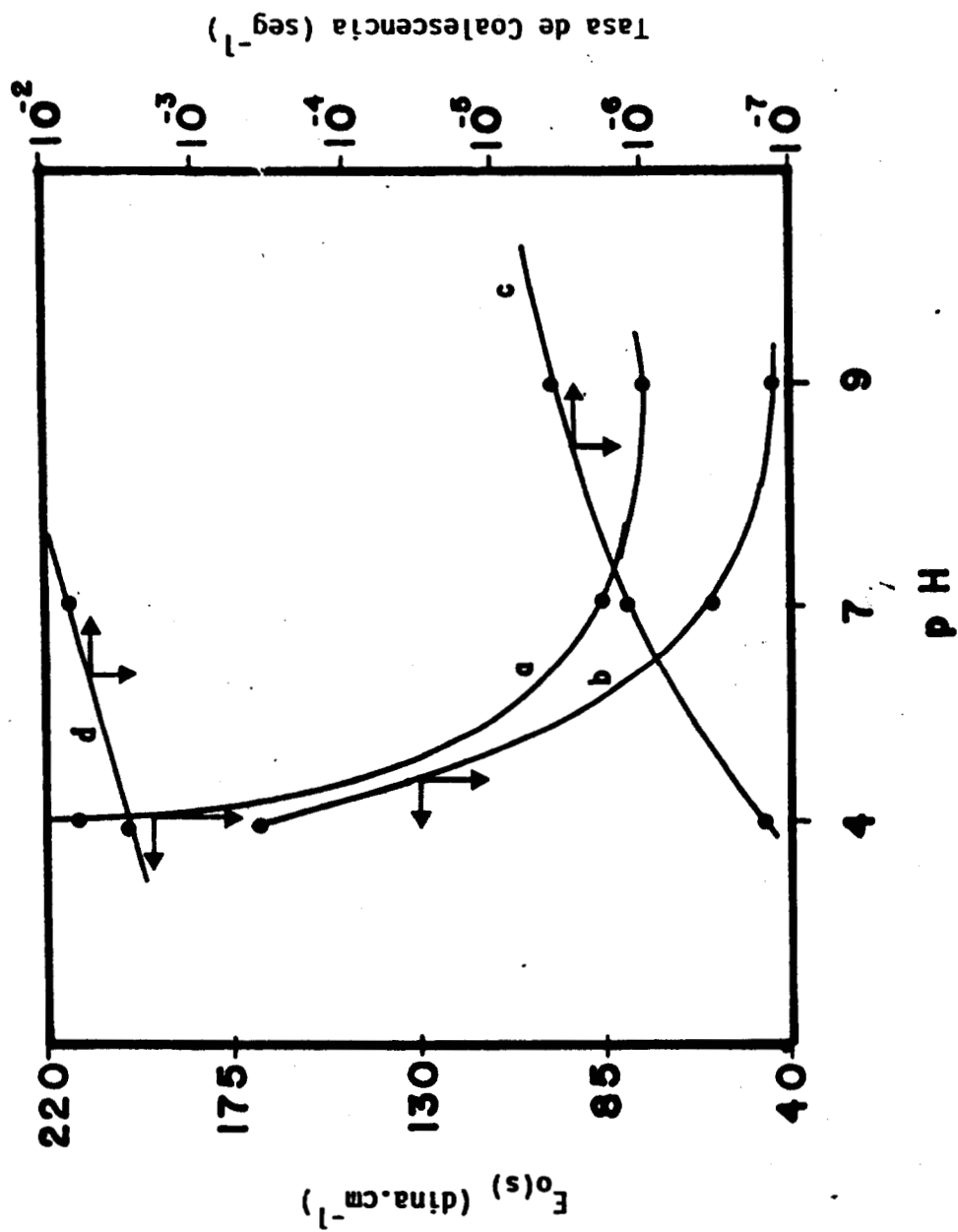


Fig. 39.- Interdependencia entre la Tasa de Coalescencia de Emulsiones Estabilizadas con Goma Arábica y de Mezquite y los Valores de $E_{0(s)}$ en el Equilibrio, a distintos pH.

interfaciales formadas al redor de las gotas oleosas por la goma arábica y de mezquite. Lo que no resulta muy claro es el porque las películas a pH 9.0 son menos resistentes que las películas a pH 7.0, ya que las moléculas de ambas gomas se encuentran contraídas a este pH.

Este comportamiento posiblemente puede ser atribuido a la concentración excesiva en el medio de iones Na^+ y de NaOH que tienden a degradar las moléculas de la goma y a saponificar al aceite vegetal.

Ahora bien, conforme transcurre el tiempo el sistema goma-goma se entrelaza bidimensionalmente debido a las interacciones paralelas a la superficie entre moléculas adyacentes adsorbidas en la interfase, el cual progresivamente se desarrolla una estructura tipo gel. También es razonable esperar que las moléculas que se difunden a la interfase se enreden con las porciones proyectadas de las moléculas que forman la monocapa, lo cual conlleva al surgimiento de nuevos entrelazamientos en la superficie y a la formación de una multicapa. Esto puede explicar la formación de las "películas visibles" que desarrollan con el tiempo algunos hidrocoloides y proteínas (16).

3.7.- Estudio Reológico de interfases aceite-agua incorporando goma de mezquite y gelatina a condiciones de un proceso de microencapsulación por coacervación compleja.

Las interfases se obtuvieron de acuerdo a la técnica descrita en la sección 2.3.2 resumida en la diagrama de bloques de la figura 40.

Los respuestas del registrador generadas por el reómetro pueden verse en el anexo 9 y los datos en la tabla 6.

De estos puede observarse que no existe una aparente adsorción en la interfase a una temperatura de 50°C, pero al disminuir la temperatura a 30°C se registra adsorción en ella a un pH de 6.5.

Esto puede ser causa de los siguientes dos efectos:

- 1.- Por medio del baño de temperatura se induce un gradiente de temperatura de aproximadamente 30°C entre la solución y el medio ambiente. El disco tiene una parte expuesta al medio por la cual se produce transferencia de energía, mientras que la parte inmersa en el fluido caliente absorbe calor. Desarrollado lo anterior se crea un flujo por convección libre, el cual causa una remoción constante de las moléculas estacionadas en la interfase, lo que obliga a las moléculas a desorberse por acción del arrastre del flujo aunado a una posible débil adsorción de las moléculas por tan alta temperatura.

- 2.- Por el comportamiento que se observa se puede pensar que se tiene una adsorción física, ya que este tipo de adsorción se desfavorece al aumentar la temperatura. Aún más, esta

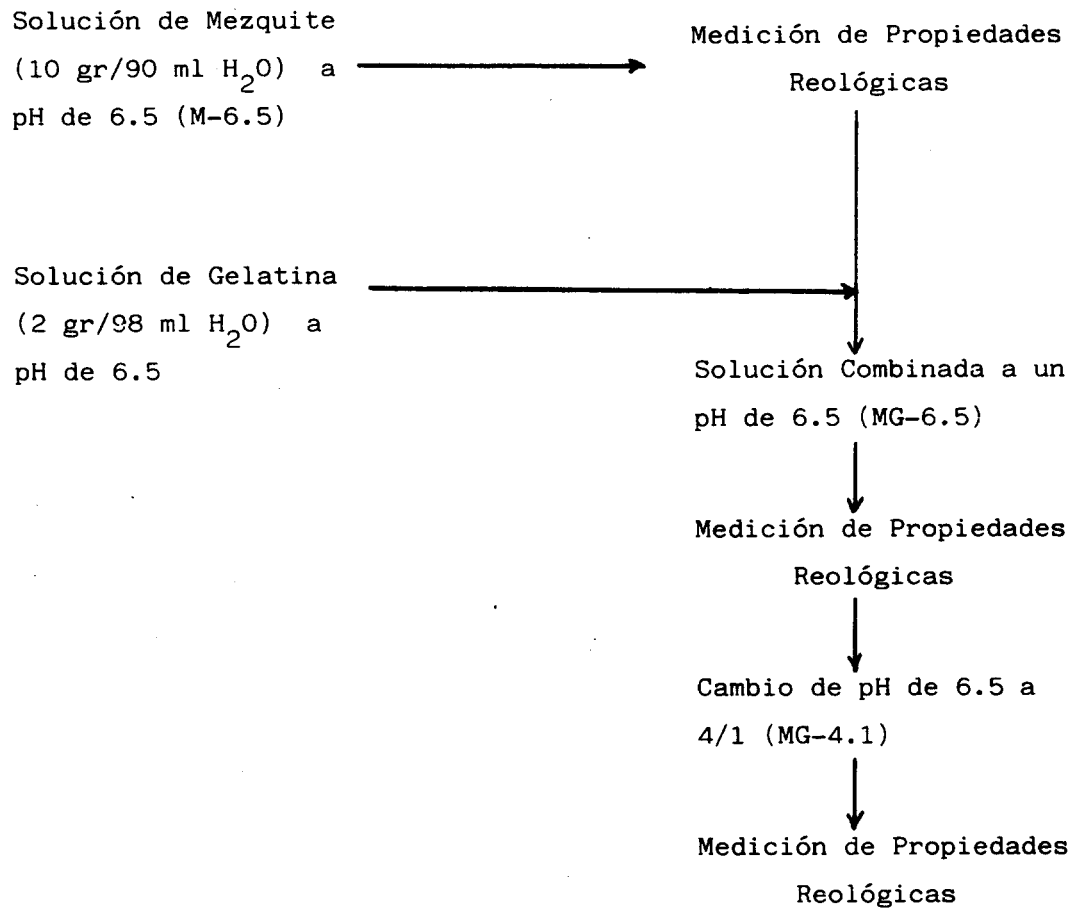


Fig. 40.- Diagrama de Bloques que Describe la Técnica para la Formación de Interfases en Sistemas Aceite-Agua Incorporando Goma de Mezquite y Gelatina.

Tabla 6.- Resumen de observaciones del "simil" de microencapsulación.

Clave de la Solución	Temperatura (oC)	Tiempo de Añejamiento Total (hrs.)	T.A. después de cambiar el pH. (hrs.)	Manifestación viscoelástica
M-6.5	50	0.0	0.0	--
M-6.5	50	0.67	0.67	NO
M-6.5	50	18.77	18.77	NO
M-6.5	50	23.35	23.35	NO
M-6.5	50	89.85	89.85	NO
M-6.5	30	95.32	95.32	SI
M-6.5	30	113.43	113.43	SI
M-6.5	50	114.30	114.30	NO
M-6.5	50	119.17	119.17	NO
M-6.5	30	139.60	139.60	SI
M-6.5	30	143.80	143.80	SI
M-6.5	30	166.20	166.20	SI
M-6.5	30	168.30	168.30	SI
M-6.5	30	191.77	191.77	SI
MG-6.5	50	308.10	0.0	--
MG-6.5	50	308.60	0.50	NO
MG-6.5	50	312.02	3.92	NO
MG-6.5	50	332.12	24.02	NO
MG-6.5	42	355.63	47.32	SI
MG-6.5	51.5	359.00	51.90	NO
MG-4.1	50	360.10	0.0	--
MG-4.1	50	360.43	0.33	SI
MG-4.1	50	426.63	66.53	SI
MG-4.1	50	433.10	73.00	SI
MG-4.1	50	452.20	92.10	SI
MG-4.1	50	498.90	138.80	SI
MG-4.1	50	502.17	142.07	SI
MG-4.1	20	502.17	150.07	SI (**)

(**) El sistema de poleas no gira

adsorción es capaz de formar multicapas (76) lo cual es necesario para la formación de geles.

3.8.- Análisis de los datos por el método de Inokuchi.

Los datos de los gráficos se analizaron con el mismo método ya mencionado y los resultados se reportan en la tabla 7.

De la tabla 7 se puede observar que a un pH de 6.5 y a una temperatura de 30°C, ya que a esta solo existen manifestaciones reológicas, conforme transcurre el tiempo existe un aumento en el módulo elástico hasta un tiempo de 113.43 horas con un valor de 10 dinas/cm, por lo que se piensa que se llega al equilibrio. Es notorio el bajo valor de E_0 para esta primera parte, comparado con los valores encontrados para los sistemas anteriormente vistos, pero hay que recordar que la solución se encuentra a un valor de pH cercano a 7.0 y a una temperatura mayor, donde la molécula esta a su máxima extensión y la interfase formada es mas débil. Cuando se agrega la gelatina a un pH de 6.5 y con una temperatura de 42°C (para evitar su solidificación) el valor de E_0 es muy parecido a 10 dinas/cm, considerando que tenemos un aumento de 12 grados en la temperatura.

Recordemos también que el punto isoeléctrico de la gelatina se encuentra a un pH de 8.0 por lo que a un pH de 6.5 esta se encuentra parcialmente cargada y por lo tanto existe una parcial coacervación con la goma, esto ayuda al entrelazamiento de las moléculas provocando una compactación en la interfase.

Al cambiar el pH a 4.1 las moléculas de gelatina se encuentran totalmente cargadas y se completa la coacervación provocando una interfase íntimamente unida, por lo que el valor de E_0 se incrementa hasta 40 dinas/cm a pesar de estar a una temperatura de 50°C. Más aún, cuando se disminuye la temperatura a 20°C y al tratar de medir las propiedades reológicas de la interfase se torna imposible, dado que la estructura formada es tan rígida que la fuerza necesaria para hacer girar el cabezal no es posible proveerla con el equipo usado.

Con lo anterior, se puede decir que la calidad de una coraza para una microcápsula dependerá de la calidad de la agitación que se tenga en el medio, y no de la adsorción de los hidrocoloides en la interfase aceite-agua.

La agitación tiene la función de mantener una homogeneidad molecular de la goma y gelatina alrededor de la gota oleosa para que al cambiar el pH se obtenga una cubierta con propiedades homogéneas, así como, el de evitar la coalescencia de las gotas de aceite y mantener un tamaño deseado para el producto final.

Tabla 7 .-Influencia del pH en los parámetros reológicos en la interfase aceite-agua usando goma de mezquite y gelatina

No. Clave de solución	Temp. (oC)	TAT* (hrs.)	TACC**	Eo	E1 (dina/cm)	E2	η_1 (poise sup. *10-3)	η_2	η_N
M-6.5	30	95.32	95.32	3.0867	2.4025	2.7014	0.124	0.0320	0.9067
	30	113.43	113.43	10.4433	2.7878	1.5206	0.112	0.0041	1.4660
	30	139.60	139.60	10.3236	--	--	--	--	--
	30	166.20	166.20	10.4433	--	--	--	--	--
	30	191.70	191.70	10.4433	--	--	--	--	--
MG-6.5	42	355.63	47.32	9.3303	--	--	--	--	--
MG-4.1	50	360.43	0.33	10.3236	386.2928	16.0359	66.830	0.8270	25.3170
	50	433.10	73.00	15.2990	18.1159	5.6099	0.353	0.0140	14.2860
	50	452.20	92.10	32.7417	11.5247	8.5919	0.428	0.0043	37.4670
	50	498.90	138.80	36.2220	10.6983	3.9891	0.430	0.0204	40.7000
	50	502.17	142.07	38.2234	32.2134	6.6458	3.943	0.0481	42.3910

* TAT.- Tiempo de añejamiento total.

** TACC.- Tiempo de añejamiento despues del cambio de pH.

4.- Conclusiones y recomendaciones.

El equipo construido (reómetro interfacial) es capaz de registrar comportamientos reológicos en interfases aceite-agua con bastante aceptabilidad, de acuerdo a los resultados discutidos anteriormente. Existen problemas para su operación, lo referente al impulso inicial, por lo que se recomienda modificar el sistema del cabezal por pesas por un motor eléctrico o neumático que efectúe el giro deseado a un impulso constante.

En cuanto a la electrónica del equipo para la adquisición de datos, es necesario modificarlo a uno donde ignore las señales por oscilación pero no las de torsión. Al poder obtener este tipo de señales, es inmediato la utilización de un sistema computacional para adquisición y análisis de datos experimentales.

Las propiedades reológicas de las emulsiones y de las películas interfaciales de goma de mezquite y arábiga son muy influenciadas por el pH y el tiempo de añejamiento. Ambas gomas desarrollan películas interfaciales resistentes que muestran una alta elasticidad superficial instantánea que aumenta con el tiempo de añejamiento, los módulos elásticos son mayores a pH 4.0 que a pH 7.0 y 9.0.

El aumento en E_0 con el tiempo de añejamiento se atribuyó al grado de interacciones laterales de las moléculas adsorbidas que dan origen a una estructura tipo gel.

Así mismo, se aprecia un aumento de la viscosidad newtoniana, atribuible a un aumento en la concentración de moléculas en la interfase del sistema. Existe un comportamiento muy especial cuando se trata de comparar las gomas utilizadas, dado que a un pH de 4.0 se tienen valores mas altos para mezquite que para arábiga, pero a pH de 7.0 y pH de 9.0 se invierte o son muy parecidos los valores. Esto se puede explicar dado que a pH 7.0 la moléculas están a su máxima extensión y como la de mezquite es mas voluminosa, en la interfase habrá menos que para un sistema con goma arábiga. Mientras que para pH de 9.0 a pesar de tener configuraciones compactas, existe una gran cantidad de iones y contraiones que participan en interacciones interfaciales disminuyendo la movilidad en esta zona.

El que las películas de goma de mezquite sean mas resistentes que las de goma arábiga parece deberse a que estas últimas tienen una estructura mas rígida y/o segmentos moleculares laterales mas cortos. Existe una dependencia muy cercana entre la estabilidad de las emulsiones de aceite en agua contra la coalescencia y la elasticidad superficial instantánea mostradas por las películas interfaciales.

Las propiedades reológicas obtenidas por la simulación de microencapsulación muestran una marcada dependencia en la interfase a cambios de pH (como es de esperarse) y a cambios de temperatura.

Los efectos de pH son intrínsecos al fenómeno de coacervación compleja y los efectos de temperatura se atribuyen a dos causas posibles:

La primera a movimientos convectivos de la solución por gradientes de temperatura los cuales hacen que la goma y gelatina no puedan permanecer fijas en la interfase. La segunda es considerar que la adsorción en la interfase es de carácter físico, ya que las propiedades de adsorción concuerdan con las variables que se modifican y cambios que en ella se presentan según los datos observados; desorción al aumentar la temperatura y formación de multicapas.

Al menos con los datos obtenidos se puede concluir que bajo las condiciones de un proceso de microencapsulación por coacervación compleja utilizando goma de mezquite y gelatina, las propiedades del producto estarán determinadas por la calidad de agitación y no por la adsorción de los polielectrolitos en la fase oleosa, debido a la temperatura de operación.

Esta agitación tiene las funciones de mantener un mismo tamaño de glóbulo y una buena distribución de goma y gelatina alrededor del mismo. Con la primera se evita la coalescencia y con la segunda, se pretende que al modificar el pH, se produzca la coacervación y se obtengan microcápsulas cuya coraza tenga propiedades uniformes.

En virtud de lo anterior, se recomienda efectuar microencapsulaciones modificando la velocidad y forma del agitador para evaluar sus efectos en las propiedades de permeabilidad, rigidez, etc. del producto.

APENDICES O ANEXOS

ANEXO. - 1



Fig. 1.- Localización Geográfica de Zonas de Mezquite en la República Mexicana.

ANEXO . 2

Bases del funcionamiento de la "caja electrónica" del rebmetro interfacial.

Esta caja electrónica es un sensor compuesto de un transductor de efecto Hall, siendo su finalidad principal el controlar un flujo de corriente, por medio de variaciones externas de campo magnético.

Tomando en consideración que el manejo de tensiones y corrientes del orden de microvolts y microamperes, es necesario integrar un amplificador inversor de corriente continua con protección a tierra física para evitar variaciones en las mediciones del graficador.

Dada la alta ganancia en tensión proporcionada por el ciclo abierto y el acoplamiento directo hacen a este dispositivo ideal para esta aplicación. A esta función se le conoce como amplificador operacional (op-amp).

Usando la facultad que tienen los op-amp, de tener una entrada diferencial, se puede diseñar como inversor, no inversor o como diferencial. Cuando se emplea como amplificador en ciclo cerrado, sus características pueden determinarse mediante los valores de los componentes de la realimentación externa.

Eligiendo adecuadamente la red de realimentación se puede obtener un op-amp como amplificador lineal de precisión.

Si se pone en masa la terminal de entrada positiva y alimentando la señal de entrada a la terminal negativa, el op-amp funcionara como amplificador inversor. Si el amplificador se conecta en ciclo abierto el circuito dará una ganancia en tensión de unas cien mil veces. En cambio, si el op-amp se utiliza en ciclo cerrado, se obtiene cualquier valor de amplificación en tensión e impedancia de entrada deseada.

La figura 1 muestra el diagrama de conexiones necesarias para obtener un amplificador de corriente continua inversor con una ganancia de 40 a 100 dB. La resistencia R_2 se conecta entre la salida del op-amp y la terminal de entrada negativa, se debe aplicar la señal al negativo através de R_1 . Se observa que la terminal positiva esta colocada en masa através de R_3 .

Al analizar este circuito se resaltan dos hechos:

Primero, el op-amp tiene una impedancia de entrada muy alta (megaohms), por lo que la entrada al negativo consume una corriente de señal muy pequeña.

Segundo, la ganancia típica del op-amp en ciclo abierto es de cien mil.

Teniendo presentes estos dos puntos, se considera el efecto de R_2 sobre el circuito; este resistor está conectado como resistencia de realimentación entre la salida y la terminal negativa de entrada del op-amp. Si se aplica una entrada de 100 microvolts al extremo negativo de R_2 a la salida tendremos una tensión de 10 volts.

La realimentación negativa reduce el valor de R_2 a R_2/A_{vo} , donde A_{vo} es la ganancia en tensión en ciclo abierto del op-amp. Esta resistencia modificada se encuentra en paralelo

con la resistencia de entrada del op-amp en ciclo abierto, de modo que la entrada negativa se comporta como un punto de "Masa Virtual" de baja impedencia.

Aunque R_2 hace cambiar la resistencia de entrada del amplificador, esta no afecta la ganancia en tensión del op-amp, en cambio la ganancia del circuito varia al conectar R_1 en serie entre la terminal de entrada del circuito y la entrada del op-amp. En este caso R_1 y la resistencia de la masa virtual se comporta como divisor de tensión que produce una parte de la señal de entrada, con lo que se disminuye la ganancia total del circuito.

De lo anterior, resulta que la ganancia en tensión efectiva A_v del circuito es:

$$A_v = \frac{R_2}{(R_1 + R_2 / A_{vo})}$$

Como A_{vo} en la práctica es muy grande entonces:

$$A_v = R_2 / R_1$$

Con lo que la ganancia en el circuito resulta igual a 100.

Nótese que la ganancia en tensión depende exclusivamente de los valores de R_1 y R_2 y es independiente de las características del op-amp.

De la misma figura 1 resaltan otros tres puntos:

1.- Como la terminal de entrada negativa del op-amp actúa como masa virtual, la resistencia de entrada al circuito es igual a R_1 . Por lo tanto, eligiendo adecuadamente los valores de las resistencias 1 y 2 se tiene un circuito básico para obtener cualquier valor deseado de entrada y ganancia en tensión.

2.- Como la terminal de entrada negativa circula una corriente despreciable, toda la corriente de señal pasa por R_1 y por R_2 , siendo las corrientes iguales.

3.- El valor de la resistencia R_2 conectada entre la entrada positiva y en masa, se elige de tal modo que se obtenga la mínima derivación térmica al op-amp, y su valor debe ser igual a la combinación en paralelo de R_1 y R_2 .

Considerando las sensibilidades de las señales se modifica el circuito de la figura 1 para que en lugar de ofrecer una modificación en tensión fija, la amplificación se varia por medio de una resistencia variable R_2 con lo que la resistencia de entrada R_1 sera constante y por lo tanto la amplificación variable (ver figura 2).

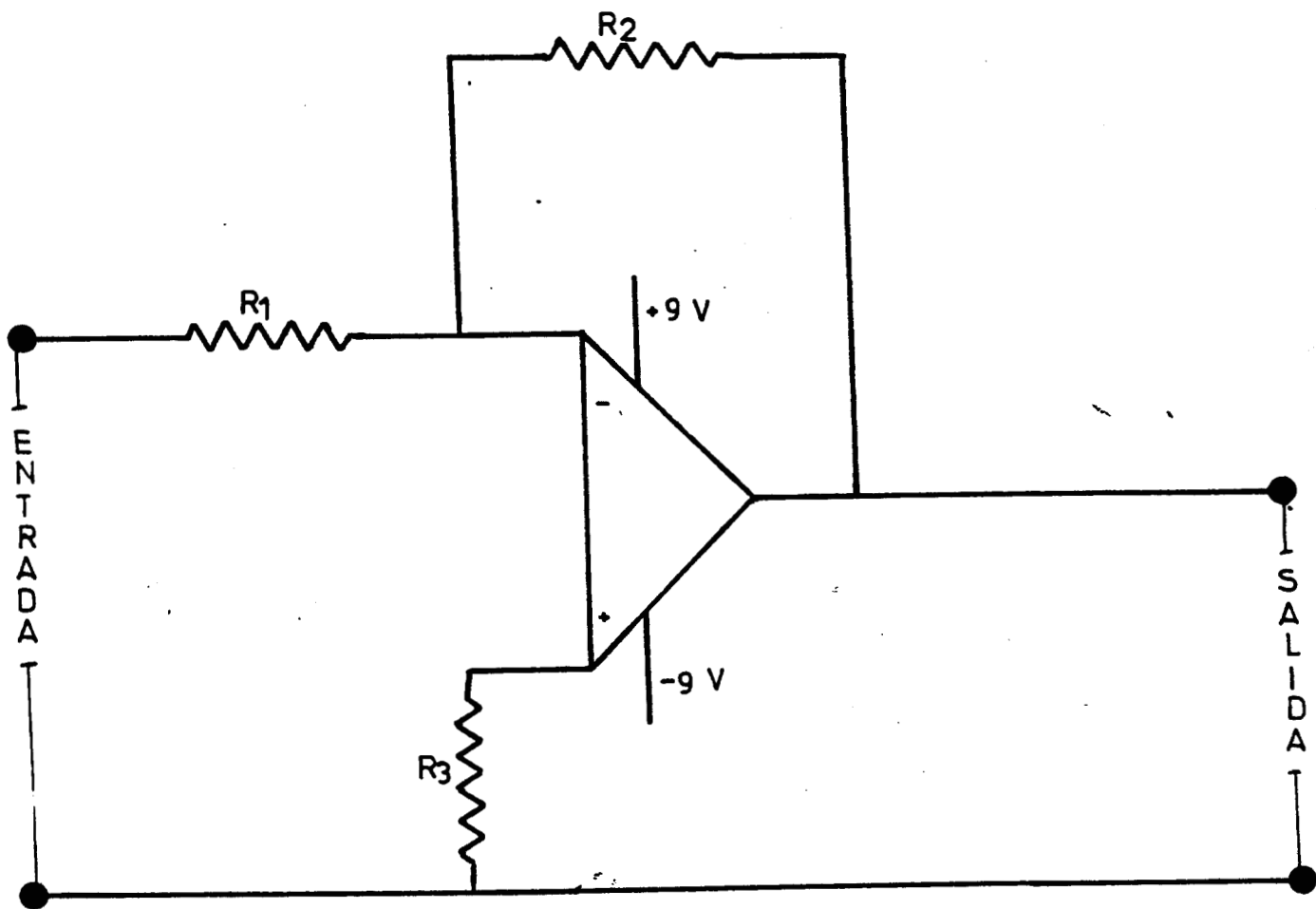


Fig. 1.- Amplificador de corriente continua inversor.

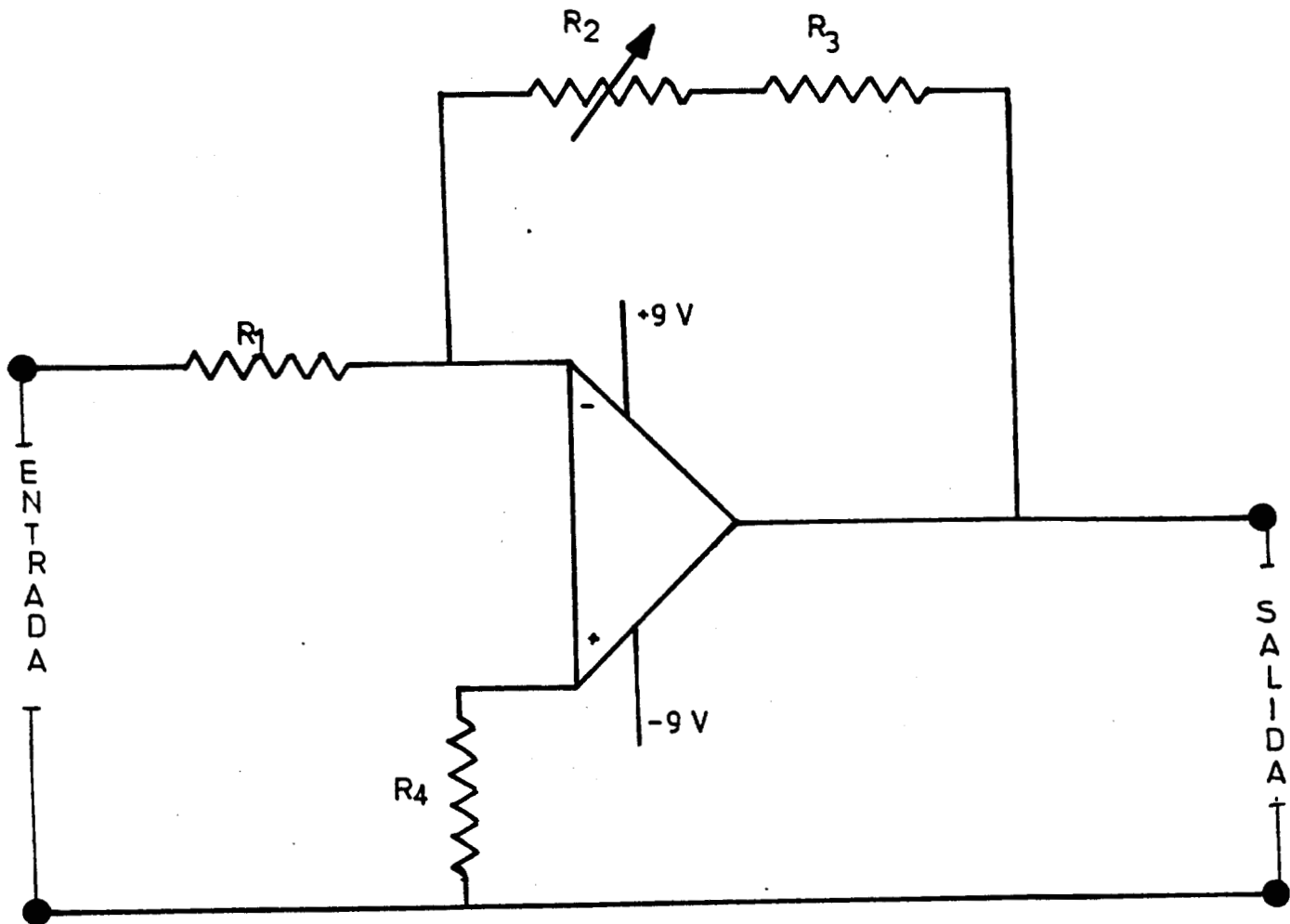


Fig. 2.-Amplificador de corriente continua inverteor variable.

ANEXO. - 3

**Fig. 1.- Respuesta del Graficador al Girar el Disco
para su Calibración. Atenuación de 200mV**

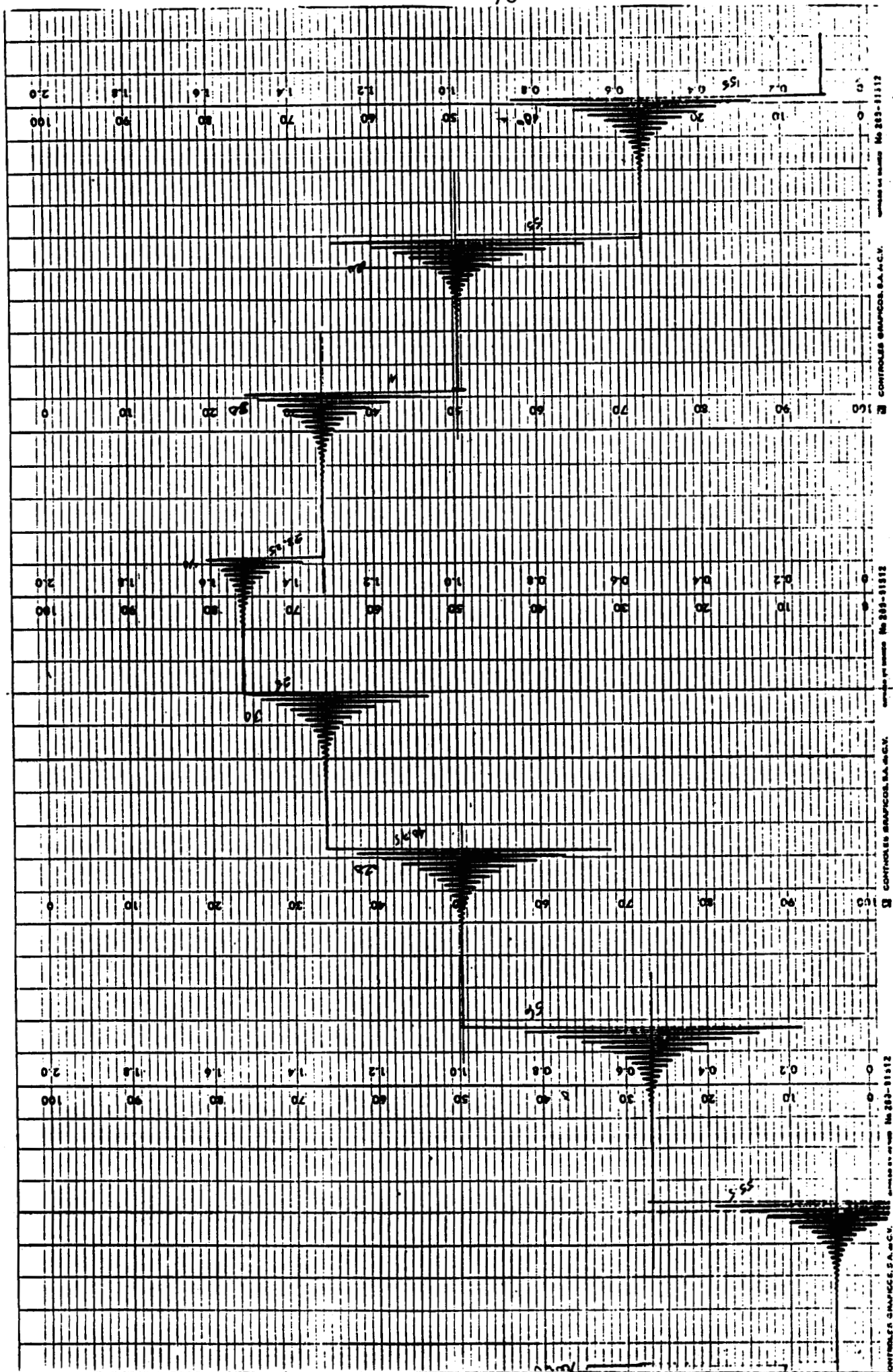
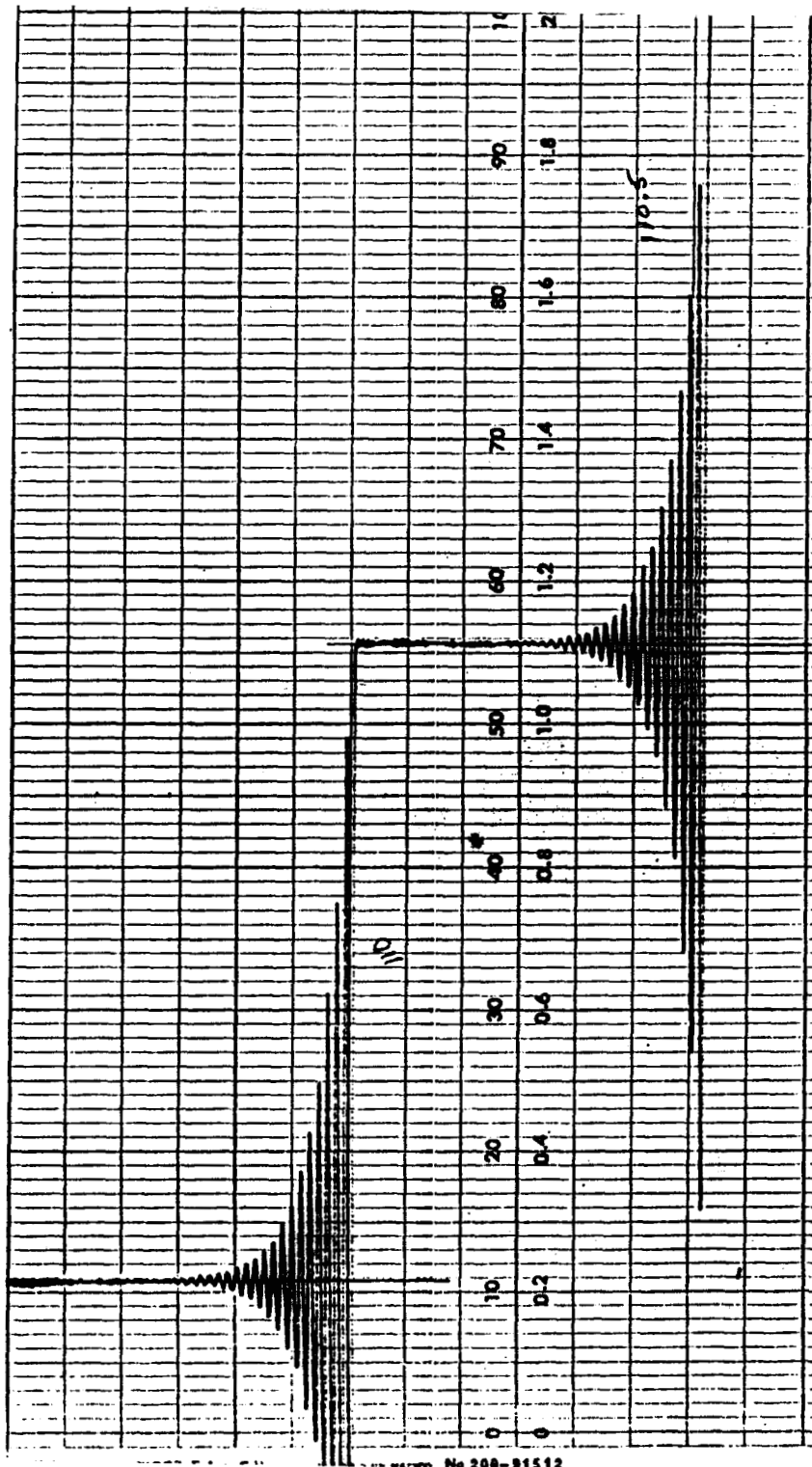
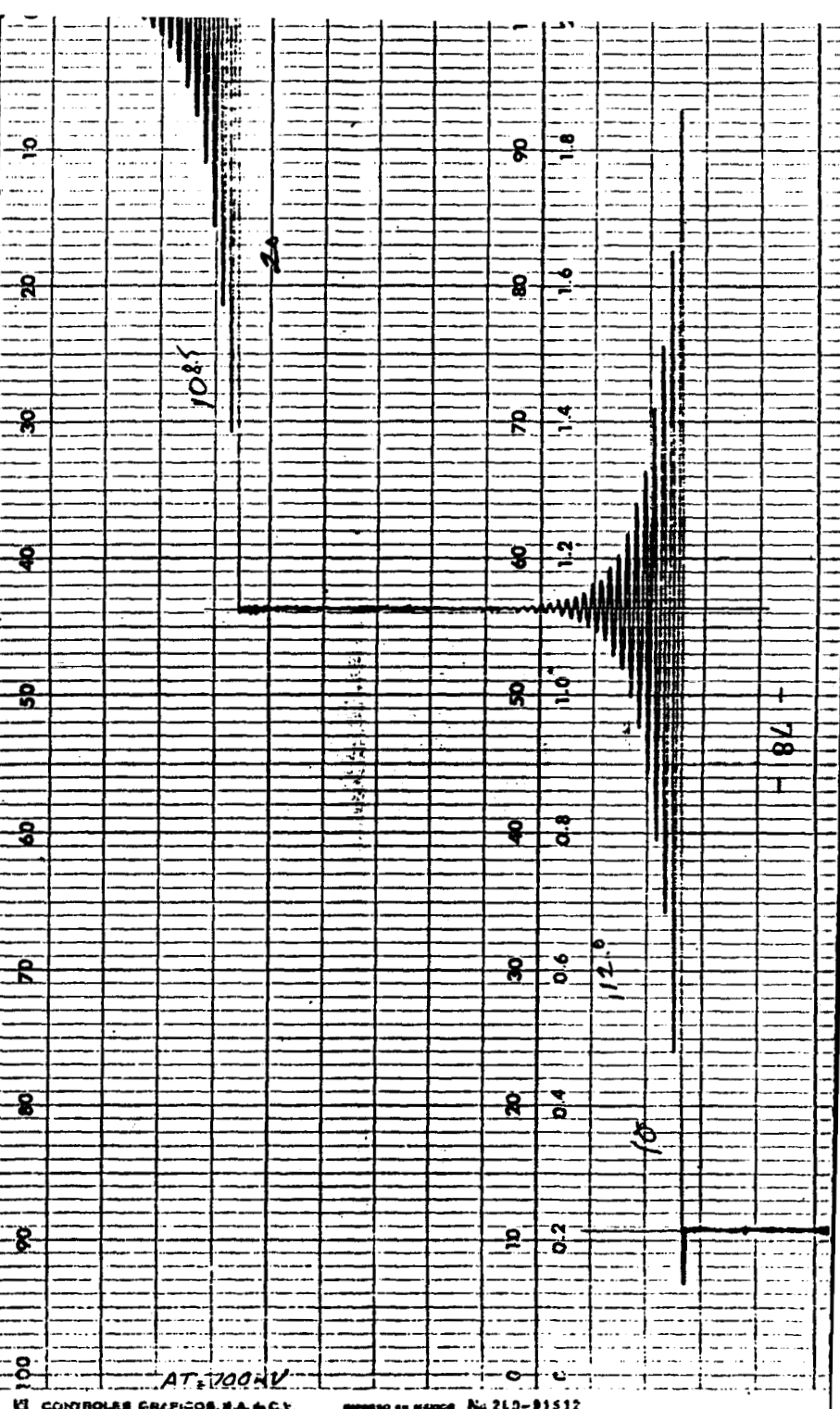


Fig. 2.- Reporte del Graficador al Girar el Disco para su
Calibración. Atenuación de 100 mV.



No 208-91512



AT 200KV

CONTROLES GRAFICOS, S.A. de C.V.

IMPRESO EN MEXICO No 210-91512

ANEXO. - 4

Método alternativo para evaluar Kw.

Del anexo 3 se puede observar que si se aumenta la velocidad de la carta del registrador, puede obtenerse una curva que correspondería a un movimiento armónico amortiguado. Este movimiento se describe con la siguiente ecuación diferencial:

$$I \frac{d^2 \theta}{dt^2} + C \frac{d \theta}{dt} + K_w \theta = 0 \quad \text{----- (A)}$$

donde:

- I= momento inercial del cuerpo suspendido.
- C= coeficiente de fricción.
- Kw= constante de torsión del alambre.
- θ= desplazamiento angular.

La ecuación (A) puede escribirse como:

$$\frac{d^2 \theta}{dt^2} + \frac{C}{I} \frac{d \theta}{dt} + \frac{K_w \theta}{I} = 0 \quad \text{----- (B)}$$

La ecuación (B) tiene como solución:

$$\theta = \rho \exp(-\Lambda t) (B/\rho \sin \beta t - \cos \beta t) \quad \text{--- (C)}$$

donde:

$$\begin{aligned} \Lambda &= C/2I \\ \beta &= 1/2I \sqrt{4K_w I - C^2} \\ B &= \text{constante} \end{aligned}$$

La ecuación (C) se representa gráficamente en la figura (1); a la parte exponencial de la ecuación (C) se le conoce como envolvente, donde se incluye la constante de fricción del fluido. Al término de seno y coseno se le llama el término de onda, donde se engloba la amplitud de onda, impulso original, la constante de torsión y pérdidas por fricción. Los valores de I, Λ, B y ρ pueden obtenerse experimentalmente para evaluar Kw. Al calcular este valor experimentalmente se registró una diferencia del 1% respecto al calculado en el capítulo 3.2.

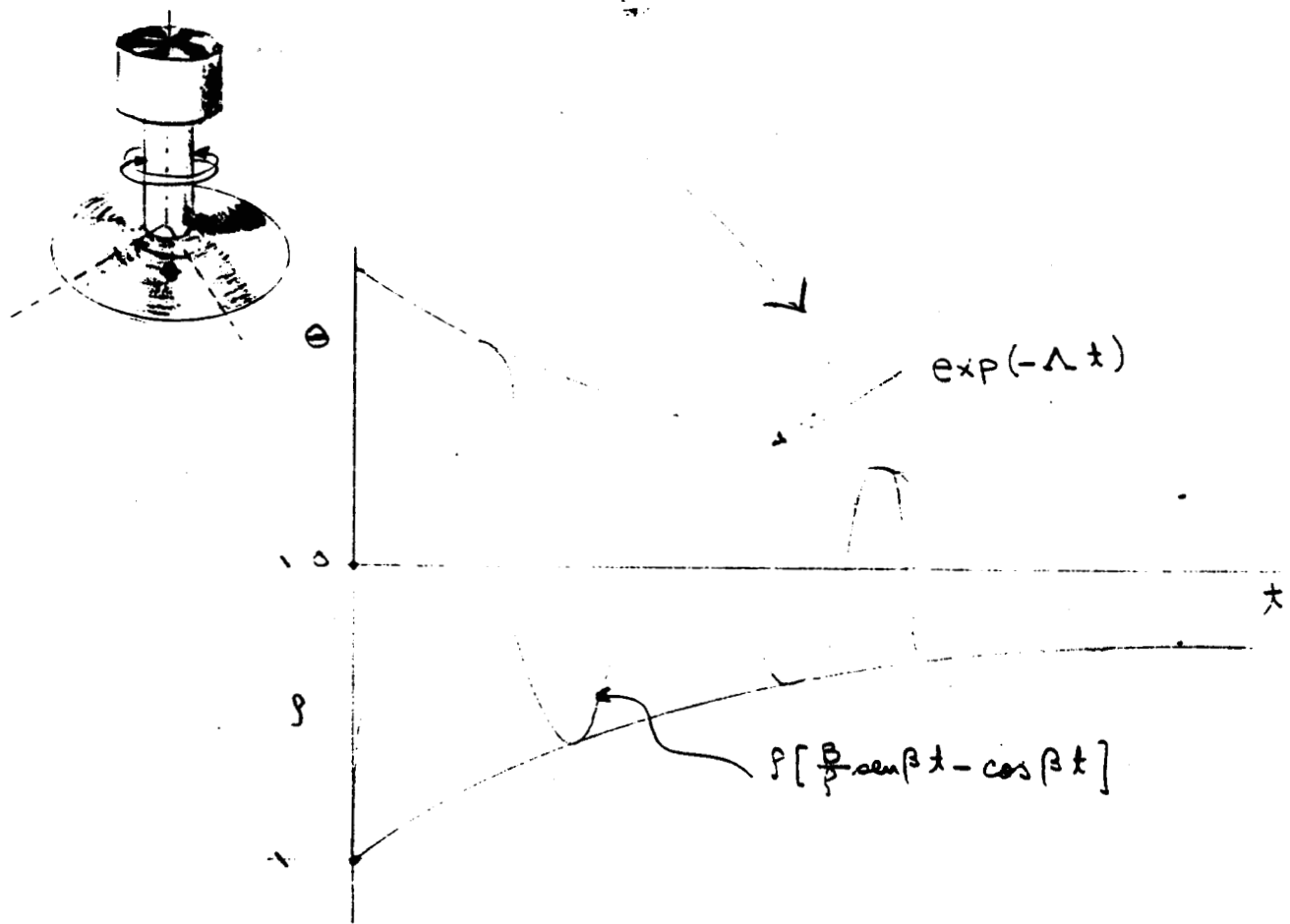
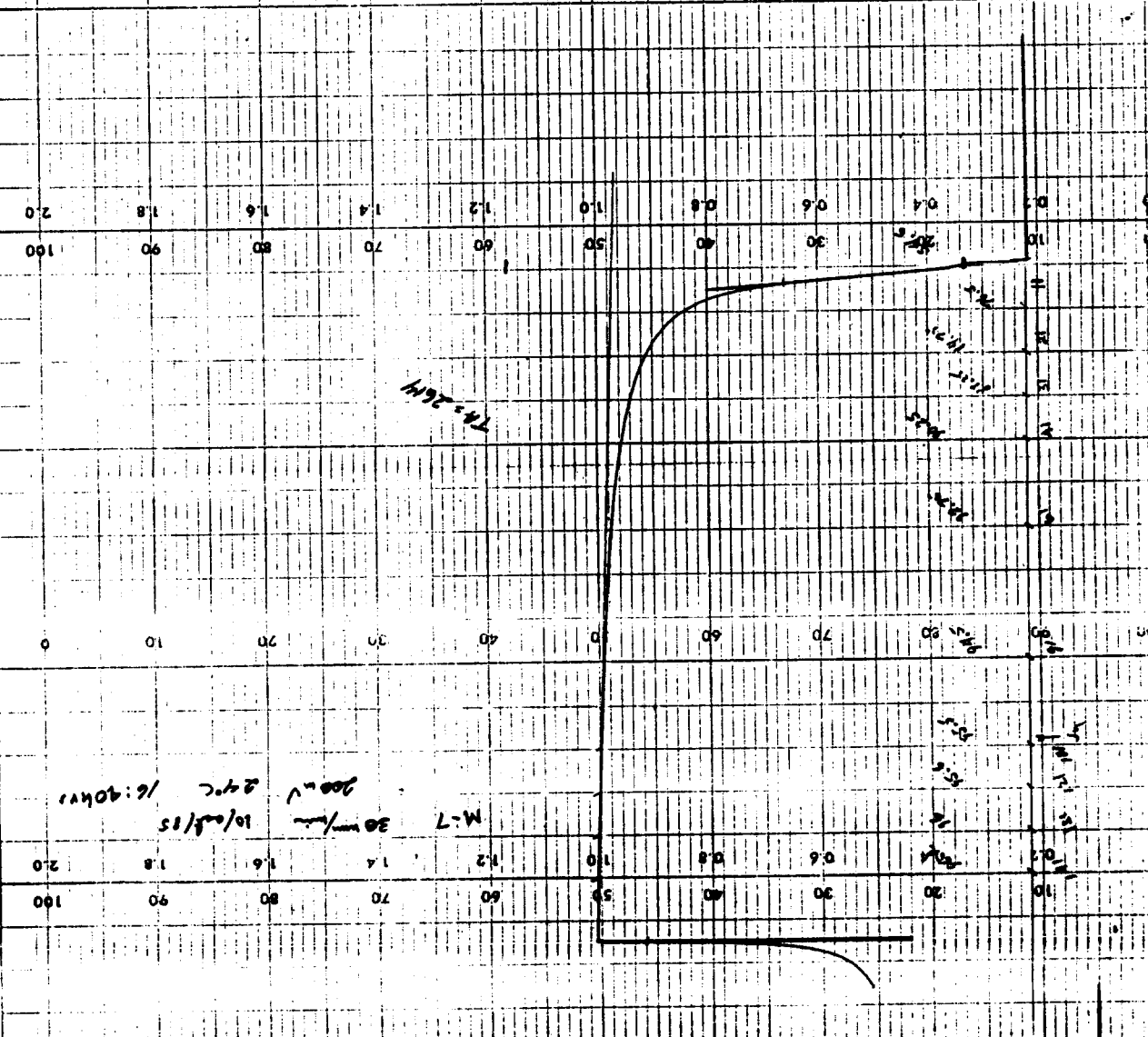
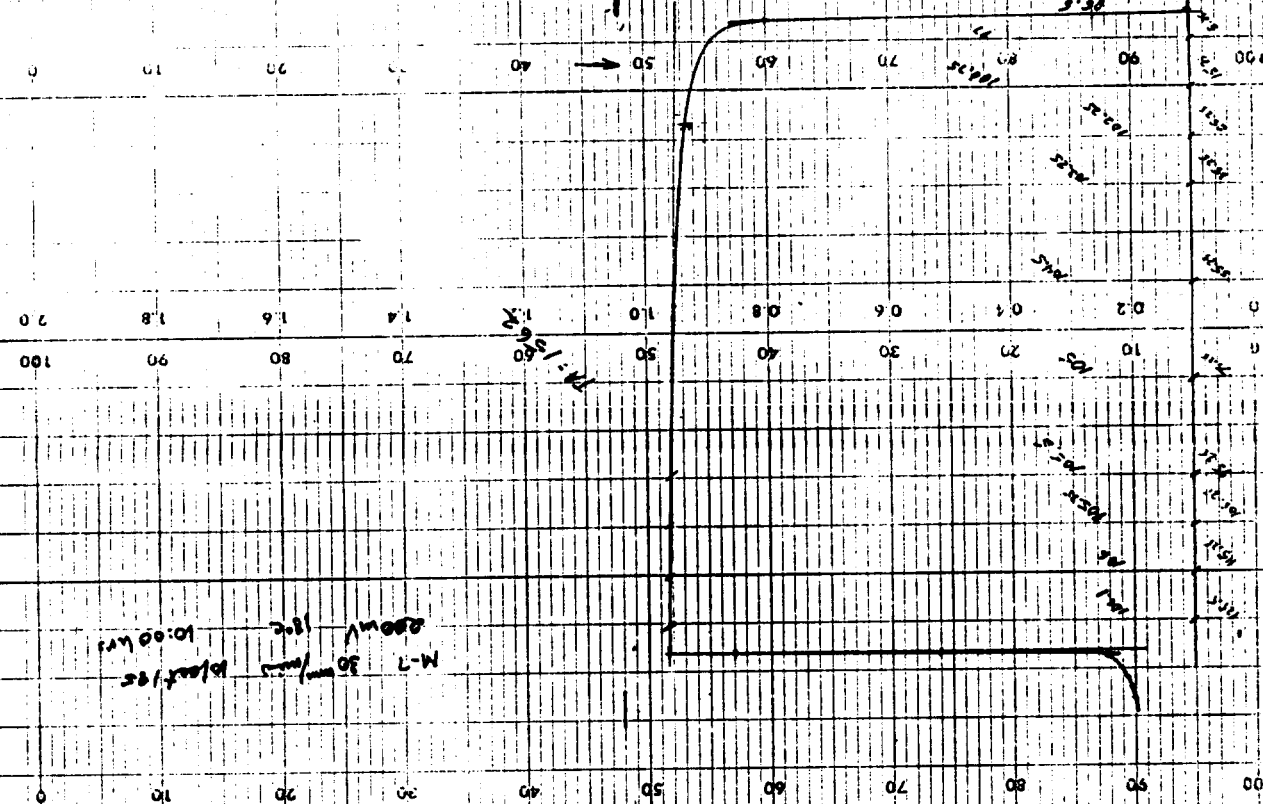


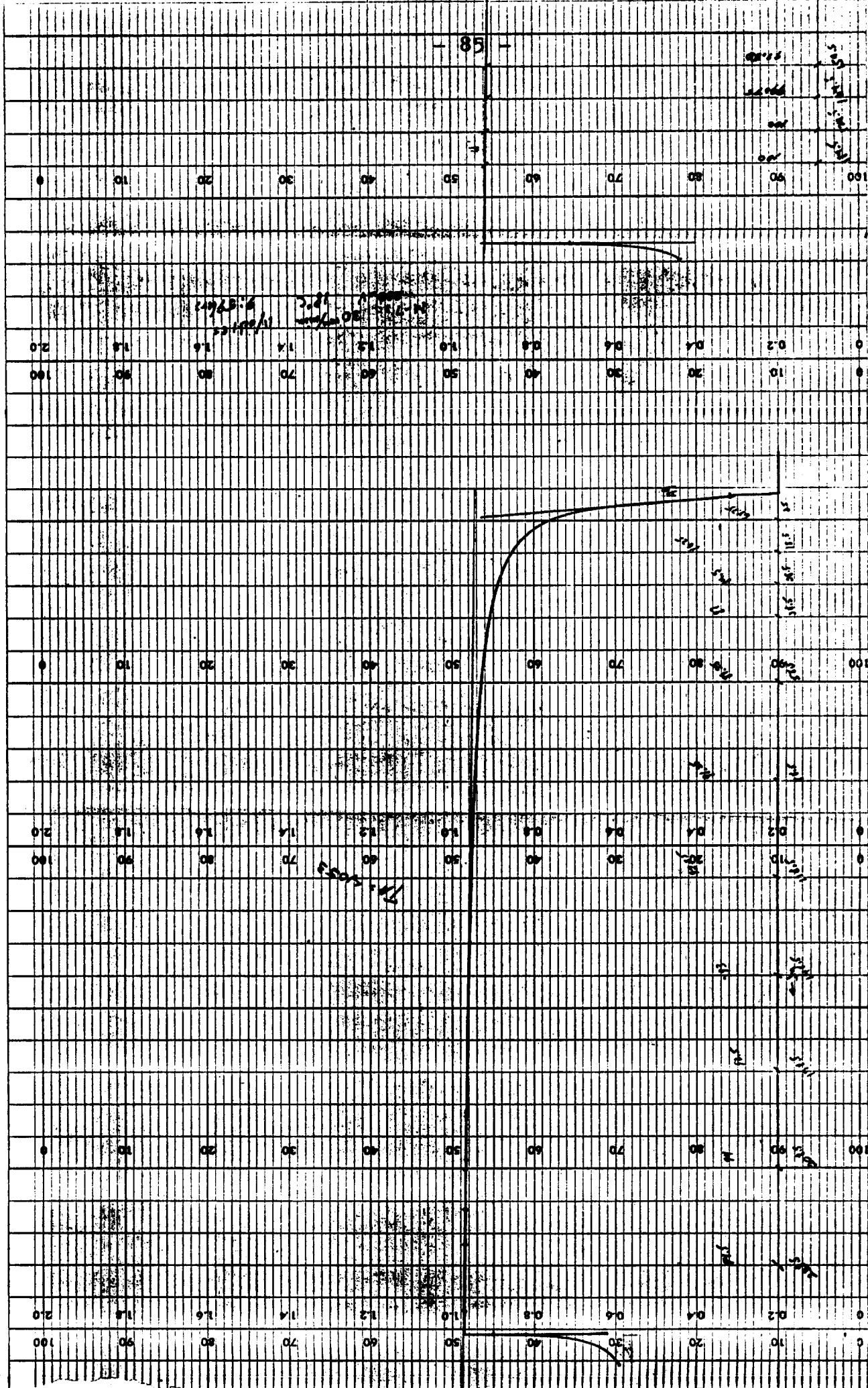
Fig. 1.- Representación esquemática del movimiento armónico amortiguado.

ANEXO. - 5

**Fig. 1.- Respuesta Viscoelástica Típica de Interfases a
Diferentes Tiempos de Añejamiento, en este ca
so Mezquite a un pH de 7.0.**

CONTRÔLES CHAUFFAGE B.A. de C.I. - 208-81512





CONTROLES GRAFICOS S.A. & C.V.

No 288-81312

CONTROLES GRAFICOS S.A. & C.V.

No 288-81312

CONTROLES GRAFICOS S.A. & C.V.

No 288-81312

ANEXO. - 6

PR#0

LIST

```

10 REM PROGRAMA PARA CALCULAR LOS J(T) V.S. T DADOS LOS DATOS EN MILIM
    ETROS
12 DIM T(100), J(100), A(100)
13 PRINT "DAME EL VALOR DE LA CT E. DE TORSION DEL ALAMBRE": INPUT KW
14 PRINT "DAME EL RADIO DEL DIS CO": INPUT RI
15 PRINT "DAME EL RADIO DEL REC IPIENTE": INPUT RO
16 PRINT "DAME LOS GRADOS QUE G IRA EL CABEZAL EN RAD.": INPUT RH
17 PRINT "DAME LA VELOCIDAD DE LA CARTA": INPUT VC
18 PRINT "DAME LA TEMPERATURA DE OPERACION": INPUT TE
19 PRINT "DAME EL TIEMPO DE ANEJAMIENTO EN MIN ": INPUT TA
20 PRINT "DAME LA CLAVE DE LA SOLUCION": INPUT A$
21 FT = 60 / VC
22 FA = 1.579E - 3
23 PRINT "CUANTOS DATOS TIENES?": INPUT N
24 FOR I = 1 TO N
25 PRINT "DAME EL TIEMPO ";I;" EN MM"
26 INPUT T(I)
27 PRINT "DAME EL ANGULO ";I;" EN MM"
28 INPUT A(I)
29 NEXT I
30 FOR J = 1 TO N
31 T(J) = T(J) * FT
32 A(J) = A(J) * FA
33 NEXT J
34 PRINT "DAME EL ANGULO AL TIEMPO CERO": INPUT AO
35 AO = AO * FA
36 FOR K = 1 TO N
37 D1 = (((1 / (RI ^ 2)) - (1 / (RO ^ 2))) ^ (- 1))
38 D2 = RH - A(K):D3 = (4 * 3.1416) / KW
39 J(K) = (D3 * D1 / D2) * A(K)
40 NEXT K
41 PR# 1
42 PRINT "LOS VALORES DE J(T) V.S. T PARA LA SOLUCION CON CLAVE ";A$;"
    Y TIEMPO DE ANEJAMIENTO DE ";TA;"MIN.":" @";TE;" CELCIUS"
43 PRINT : PRINT : PRINT
44 FOR I = 1 TO N
45 PRINT "J(";T(I);")=";J(I);"C M /DINA";" ----- ";T="";T(I);" SEG."
46 NEXT I
47 D4 = KW / (4 * 3.1416)
48 D5 = ((1 / (RI ^ 2)) - (1 / (RO ^ 2)))
49 D6 = (RH - AO) / AO
50 EO = D4 * D5 * D6
51 JO = 1 / EO
52 ES = (KW * (RH - AO)) / 2 * 3.1416 * (RI ^ 2)
53 PRINT : PRINT : PRINT
54 PRINT "SOLUCION ";A$;"TIEMPO DE ANEJAMIENTO ";TA;"MIN.":" @";TE;" CE
    LCIUS"
55 PRINT "JO=";JO;"CM /DINA"
56 PRINT "EO=";EO;"DINA/CM"
57 PRINT "ESFUERZO EN LA ORILLA DEL DISCO=";ES;"DINA/CM"
58 PR# 0
59 PRINT "EXISTEN MAS DATOS S/N"
60 INPUT B$
61 IF B$ = "S" THEN GOTO 30
62 END

```

ANEXO. - 7

Resultados de $J(t)$ versus (t) para diferentes tiempo de añejamiento y diferentes soluciones.

=====

Solución A-4

Tiempo de añejamiento (T_A) = 20.4 hrs.

$E_0 = 98.5117$ dina/cm

$T_s = 611.9457$ dina/cm

$J_0 = 0.0102$ cm/dina

$J(t)$ (cm/dina)	t (seg)
0.03894	18
0.06425	38
0.08924	58
0.1145	78
0.1615	118
0.1974	158
0.2453	218
0.2948	298
0.3394	398
0.3811	498
0.4045	598

=====

Solución A-4

$T_A = 26.5$ hrs.

$E_0 = 132.905$ dina/cm

$T_s = 619.1953$ dina/cm

$J_0 = 7.5242 \times 10^{-3}$ cm/dina

$J(t)$ (cm/dina)	t (seg)
0.0825	12
0.1571	32
0.2038	52
0.2398	72
0.2934	112
0.3346	152
0.3665	192
0.4045	252
0.4501	332
0.4870	412
0.5167	492
0.5391	532
0.5461	572
0.5522	592
0.5535	612
0.5650	632

Solución A-4

TA=48 hrs.

Bo=167.2932 dina/cm

Ts=623.5451 dina/cm

Jo=5.9773 $\times 10^{-3}$ cm/dina

J(t)	t
(cm/dina)	(seg)
0.0225	8
0.0410	20
0.0566	40
0.0753	68
0.0912	85
0.1203	120
0.1458	168
0.1786	220
0.2084	280
0.2499	300
0.2663	440
0.2614	480
0.2975	548

Solución A-4

TA=71.2 hrs.

Bo=167.2982 dina/cm

Ts=623.5451 dina/cm

Jo=5.9773 $\times 10^{-3}$ cm/dina

J(t)	t
(cm/dina)	(seg)
0.0413	21
0.0672	41
0.0937	61
0.1203	81
0.1683	121
0.2282	181
0.2788	241
0.3509	341
0.4106	441
0.5616	761
0.5812	801
0.5948	841
0.6088	881

Solución A-7

TA= 11.2 hrs.

Bo=12.528 dina/cm

Ts=466.9527 dina/cm

Jo=0.07982 cm/dina

J(t)	t
(cm/dina)	(seg)
0.6017	8
0.9337	28
1.1773	48
1.3118	68
1.5059	108
1.6777	148
1.8420	208
1.9354	248
1.9853	288
2.0925	328
2.2110	368

Solución A-7

TA=12.57 hrs.

Bo=22.4844 dina/cm

Ts=530.7496 dina/cm

Jo=0.0445 cm/dina

J(t)	t
(cm/dina)	(seg)
0.9687	19
1.2415	39
1.4169	59
1.5377	79
1.8420	139
2.0370	199
2.2106	259
2.3415	319
2.4124	379
2.5007	459

Solución A-7

TA=24.25 hrs.

Bo=38.3234 dina/cm

Ts=571.3476 dina/cm

Jo=0.0261 cm/dina

J(t)	t
(cm/dina)	(seg)
0.7137	20
0.8373	40
0.9259	60

Solución A-7

TA= 24.25 hrs. cont...

J(t)	t
(cm/dina)	(seg)
0.9687	80
1.1185	160
1.3113	300
1.3627	400
1.4752	600

Solución A-7

TA= 25 hrs.

Eo=41.1895 dina/cm

Es=575.6974 dina/cm

Jo=0.0243 cm/dina

J(t)	t
(cm/dina)	(seg)
0.4619	21
0.5812	41
0.6541	61
0.7047	81
0.7820	121
0.8491	181
0.8862	221
0.9124	261
0.9399	280

Solución A-7

TA=44.67 hrs.

Eo=51.105 dina/cm

Es=587.2969 dina/cm

Jo=0.01957 cm/dina

J(t)	t
(cm/dina)	(seg)
0.5812	23
0.7137	43
0.7820	63
0.8491	83
0.9259	123
0.9990	163
1.0150	183
1.0310	203
1.0645	223

Solución A-7

TA=66 hrs.

Eo=57.8650 dina/cm

Ts=593.0966 dina/cm

Jo=0.01728 cm/dina

J(t) (cm/dina)	t (seg)
0.4886	20
0.5139	40
0.5746	60
0.6462	100
0.7047	140
0.7419	180
0.7820	240
0.7926	280
0.8258	320
0.8373	360

Solución A-9

TA=14.5 hrs.

Eo=28.6156 dina/cm

Ts=551.0486 dina/cm

Jo=0.0349 cm/dina

J(t) (cm/dina)	t (seg)
0.4336	30
0.6161	50
0.7229	70
0.8145	90
0.8992	110
0.9990	150
1.1370	210
1.2194	250
1.2876	290
1.3627	330

Solución A-9

TA=17.9 hrs.

Eo=35.0163 dina/cm

Ts=565.5479 dina/cm

Jo=0.0286 cm/dina

J(t) (cm/dina)	t (seg)
0.1024	3
0.3031	23

Solución A-9

TA=17.9 hrs. cont...

J(t)	t
(cm/dina)	(seg)
0.3811	43
0.4254	63
0.4619	83
0.5139	123
0.5430	163
0.5812	223
0.5948	243
0.6017	263
0.6161	283
0.6224	303

Solución A-9

TA=18.8 hrs.

Lo=42.2317 dina/cm

Ts=577.1474 dina/cm

Jo=0.0237 cm/dina

J(t)	t
(cm/dina)	(seg)
0.2241	9
0.3561	29
0.4086	49
0.4477	69
0.4767	89
0.5196	129
0.5370	149
0.5491	169
0.5616	189
0.5746	209

Solución A-9

TA=94.9 hrs.

Lo=42.2317 dina/cm

Ts=577.1474 dina/cm

Jo=0.02366 cm/dina

J(t)	t
(cm/dina)	(seg)
0.1485	18
0.2001	38
0.2302	58
0.2521	78
0.2700	98
0.2880	118
0.3221	178

Solución A-9

TA=94.9 hrs. cont....

J(t)	t
(cm/dina)	(seg)
0.3493	238
0.3650	273
0.3719	290
0.3774	313
0.3820	320

Solución M-4

TA=0.38 hrs.

Lo=51.1047 dina/cm

Ts=587.2909 dina/cm

Jo=0.0196 cm/dina

J(t)	t
(cm/dina)	(seg)
0.4086	9
0.6161	29
0.7047	49
0.7413	58
0.9837	174.5
1.1571	427
1.1980	527
1.2194	627
1.2415	727

Solución M-4

TA=1.38 hrs.

Lo=74.7009 dina/cm

Ts=603.2461 dina/cm

Jo=0.0134 cm/dina

J(t)	t
(cm/dina)	(seg)
0.2840	20
0.4341	40
0.4818	60
0.5253	80
0.6737	240
0.7515	400
0.7716	500
0.7926	740
0.8034	900

Solución M-4

TA=4.58 hrs.

Lo=174.7750 dina/cm

Ts=624.2701 dina/cm

Jo=5.7216 $\times 10^{-3}$ cm/dina

J(t) (cm/dina)	t (seg)
0.1009	12
0.1444	32
0.1668	52
0.1819	72
0.2241	192
0.2615	492
0.2663	592

Solución M-4

TA=29.85 hrs.

Lo=212.5526 dina/cm

Ts=627.1699 dina/cm

Jo=4.7647 $\times 10^{-3}$ cm/dina

J(t) (cm/dina)	t (seg)
0.0393	9
0.0567	29
0.0710	34
0.0798	68
0.1067	168
0.1264	388
0.1313	488
0.1345	588

Solución M-7

TA=26.03 hrs.

Lo=34.2676 dina/cm

Ts=564.096 dina/cm

Jo=0.0292 cm/dina

J(t) (cm/dina)	t (seg)
1.5377	10.5
2.2106	30.5
2.6508	50.5
3.0453	70.5
3.7228	110.5
4.0799	150.5
4.5082	190.5

Solución M-7
TA=26.03 hrs. cont...

J(t) (cm/dina)	t (seg)
4.7501	210.5
5.0314	230.5
5.3590	251

=====

Solución M-7
TA=43.57 hrs.
Eo=43.3224 dina/cm
Ts=578.5973 dina/cm
Jo=0.02308 cm/dina

J(t) (cm/dina)	t (seg)
0.4818	22
0.7047	42
0.8491	62
0.9541	82
1.1185	122
1.2642	182
1.3627	222
1.3732	242
1.4170	262
1.4398	282

=====

Solución M-7
TA=50.2 hrs.
Eo=49.6370 dina/cm
Ts=585.8469 dina/cm
Jo=0.02015 cm/dina

J(t) (cm/dina)	t (seg)
0.4767	9
0.8592	29
1.1000	49
1.2415	69
1.3627	89
1.5707	129
1.6767	169
1.8420	229
1.9354	309
1.9853	329
2.0376	349
2.0376	369

Solución m-7

TA=67.55 hrs.

Lo=59.8192 dina/cm

ts=594.5465 dina/cm

Jo=0.01672 cm/dina

$J(t)$ (cm/dina)	t (seg)
0.3459	17
0.5630	37
0.6950	57
0.7926	77
0.8992	117
1.0147	177
1.0820	237
1.1376	297
1.1777	357
1.2194	417
1.2642	477

Solución m-7

TA=120.72 hrs.

Lo=85.0534 dina/cm

ts=607.5959 dina/cm

Jo=0.01176 cm/dina

$J(t)$ (cm/dina)	t (seg)
0.06926	22
0.1051	42
0.1334	62
0.1563	82
0.1811	122
0.2019	182
0.2261	262
0.2363	342
0.2409	382
0.2453	422
0.2499	462
0.2533	502

Solución m-9

TA=47.12 hrs.

Lo=35.7945 dina/cm

Is=566.9973 dina/cm

Jo=0.0273 cm/dina

J(t) (cm/dina)	t (seg)
0.1444	8
0.3051	28
0.4386	48
0.5553	68
0.6034	128
1.0820	228
1.1000	248
1.1185	268
1.1376	288

Solución m-9

TA=49.8 hrs.

Lo=39.2381 dina/cm

Is=573.7976 dina/cm

Jo=0.02549 cm/dina

J(t) (cm/dina)	t (seg)
0.1571	10
0.2639	30
0.3362	50
0.3926	70
0.5311	150
0.6402	270
0.6622	310
0.6787	350
0.7047	390

Solución m-9

TA=163.3 hrs.

Lo=74.7009 dina/cm

Is=603.2461 dina/cm

Jo=603.2461 cm/dina

J(t) (cm/dina)	t (seg)
0.1754	13
0.3526	33
0.5084	53
0.6402	73
0.6602	113

Solución M-9

$\tau_A = 185.3$ hrs. cont...

$\delta(t)$ (cm/dina)	t (seg)
1.2415	213
1.3627	253
1.4752	293

=====

ANEXO . - 8

JNEW

JPR#0
JLIST

REM PROGRAMA PARA CALCULAR LOS COEFICIENTES DE REGRESION DE LAS EXPON
ENCIALES DE INOKUCHI

```

10 DIM XX(60,8),NW(8),T(60),KW(8)
11 DIM EP(8),AK(8),V(8,8),D(8),BL(8,8)
12 DIM BN(8),AJ(8),E(8),AL(8,8),AF(8),X(60,8)
20 DIM AD(8),AS(8),S(8),ST(100)
30 DIM YH(60),AA(8,8)
40 DIM Y(60),A(60),B(8),XB(8)
60 PRINT "ENTRE NA,NX,M"
70 INPUT NA,NX,M
80 NN = NA * NA
90 IF NA < 0 THEN 5230
95 J0 = 1.6984E - 3:Y0 = 6.146E4:FM = 1
100 FOR I = 1 TO NX
110 PRINT "ENTRE AK(;;I;)"=
120 INPUT AK(I): NEXT I
122 D$ = CHR$(4)
125 PRINT D$;"OPEN PR7"
127 PRINT D$;"READ PR7"
130 FOR J = 1 TO M
150 INPUT T(J)
151 NEXT J
152 PRINT D$;"CLOSE PR7"
154 PRINT D$;"OPEN PR8"
156 PRINT D$;"READ PR8"
170 FOR I = 1 TO M
180 INPUT Y(I)
181 Y(I) = (Y(I) - J0) * FM - (T(I) / Y0): NEXT I
190 PRINT D$;"CLOSE PR8"
191 SY = 0.0
192 FOR K = 1 TO M
193 SY = SY + Y(K): NEXT K
194 YB = 0
2000 KM = NX:MA = 500:MK = 30:MC = 50:NS = 2
2010 FOR I = 1 TO KM
2020 EP(I) = .1 * AK(I): NEXT I
2030 FOR I = 1 TO KM
2050 NEXT I
2060 EY = 1E - 17:AP = 2:BE = .5
2070 KA = 1
2080 FOR II = 1 TO KM
2090 FOR JJ = 1 TO KM
2100 V(II,JJ) = 0.
2110 T1 = II - JJ
2120 IF T1 = 0 THEN V(II,JJ) = 1.0
2130 NEXT JJ: NEXT II
2140 GOSUB 3170
2150 SM = Z
2160 S0 = Z
2170 FOR K = 1 TO KM:AF(K) = AK(K): NEXT K
2180 T2 = NS - 1
2190 KH = 1: IF T2 < > 0 THEN GOTO 2210
2200 GOTO 2230
2210 REM
2220 FOR I = 1 TO KM:E(I) = EP(I): NEXT I
2230 REM
2240 FOR I = 1 TO KM:FB = SM:AJ(I) = 2.0
2250 IF T2 = 0 THEN 2270
2260 GOTO 2280
2270 E(I) = EP(I)
2280 REM
2290 D(I) = 0.0: NEXT I
2300 I3 = 0
2310 I3 = I3 + 1
2320 L = 1
2330 FOR J = 1 TO KM:AK(J) = AK(J) + E(L) * V(L,J): NEXT J
2340 GOSUB 3170
2350 SM = Z
2360 KA = KA + 1
2370 DF = FB - SM
2380 T3 = ABS(DF) - EY
2390 IF T3 > 0 THEN 2410
2400 GOTO 5090

```

```

2410 T4 = KA - MA: IF T4 < 0 THEN 2430
2420 GOTO 5090
2430 T5 = SM - S0: IF T5 > 0 THEN 2450
2440 GOTO 2510
2450 REM - 100 -
2460 FOR J = 1 TO KM: AK(J) = AK(J) - E(L) * V(L,J): NEXT J
2470 E(L) = - BE * E(L)
2480 T6 = AJ(L) - 1.5: IF T6 > 0 THEN 2500
2490 AJ(L) = 0.
2500 GOTO 2560
2510 D(L) = D(L) + E(L)
2520 E(L) = AP * E(L): S0 = SM
2530 FOR K = 1 TO KM: AF(K) = AK(K): NEXT K
2540 T7 = AJ(L) - 1.5: IF T7 < 0 THEN 2560
2550 AJ(L) = 0.0
2560 REM
2570 FOR J = 1 TO KM
2580 T8 = AJ(J) - 0.5: IF T8 < 0 THEN 2600
2590 GOTO 2630
2600 REM
2610 NEXT J
2620 GOTO 2740
2630 T9 = L - KM: IF T9 < 0 THEN 2650
2640 GOTO 2670
2650 L = L + 1
2660 GOTO 2330
2670 FOR J = 1 TO KM: TT = AJ(J) - 2: IF TT > 0 THEN 2690
2680 GOTO 2320
2690 REM
2700 NEXT J
2710 T0 = I3 - MC: IF T0 > 0 THEN 2730
2720 GOTO 2310
2730 GOTO 5090
2740 REM
2750 FOR I = 1 TO KM
2760 FOR J = 1 TO KM
2770 AL(I,J) = 0.0: NEXT J: NEXT I
2772 PRINT "ITER NO.=";KH;" EVAL F=";KA
2774 PRINT "VALOR DE Z=";S0
2776 FOR I = 1 TO KM: PRINT "AK(";I;")=";AK(I): NEXT I
2778 FOR I = 1 TO KM: PRINT "B(";I;")=";B(I): NEXT I
2780 PRINT "AZERO=";AZ
2800 FOR I = 1 TO KM: KL = I
2810 FOR J = 1 TO KM
2820 FOR K = KL TO KM
2830 AL(I,J) = D(K) * V(K,J) + AL(I,J)
2840 NEXT K
2850 BL(I,J) = AL(I,J)
2860 NEXT J: NEXT I
2870 BN(1) = 0.0
2880 FOR K = 1 TO KM
2890 BN(1) = BN(1) + BL(1,K) * BL(1,K)
2900 NEXT K
2910 BN(1) = SQR (BN(1))
2920 FOR J = 1 TO KM
2930 V(1,J) = BL(1,J) / BN(1)
2940 NEXT J
2950 FOR I = 2 TO KM: II = I - 1
2960 FOR J = 1 TO KM
2970 SV = 0.
2980 FOR KS = 1 TO II
2990 S1 = 0.
3000 FOR K = 1 TO KM: S1 = S1 + AL(I,K) * V(KS,K): NEXT K
3010 SV = S1 * V(KS,J) + SV: NEXT KS
3020 BL(I,J) = AL(I,J) - SV: NEXT J: NEXT I
3030 FOR I = 2 TO KM
3040 BN(I) = 0.
3050 FOR K = 1 TO KM
3060 BN(I) = BN(I) + BL(I,K) * BL(I,K): NEXT K
3070 BN(I) = SQR (BN(I))
3080 FOR J = 1 TO KM
3090 V(I,J) = 0.
3100 IF BN(I) = 0 THEN 3120
3110 V(I,J) = BL(I,J) / BN(I)
3120 REM
3130 NEXT J: NEXT I
3140 KH = KH + 1
3150 TS = KH - MK: IF TS > 0 THEN 5090
3160 GOTO 2230
3170 FOR I = 1 TO NX
3220 FOR J = 1 TO M
3230 X(J,I) = 1 - EXP ( - T(J) / ABS (AK(I)))
3240 NEXT J: NEXT I
3250 FOR I = 1 TO NA
3260 SX = 0.0
3270 FOR J = 1 TO M
3280 SX = SX + X(J,I): NEXT J
3290 XB(I) = 0: NEXT I

```

```

3300 KK = :
3310 FOR I = 1 TO NA
3320 FOR J = 1 TO NA
3330 SA = 0.0:SB = 0.0
3340 FOR K = 1 TO M - 101 -
3350 SA = SA + (X(K,I) - XB(I)) * (X(K,J) - XB(J))
3360 SB = SB + (Y(K) - YB) * (X(K,I) - XB(I))
3370 NEXT K
3380 AA(I,J) = SA:AK(KK) = SA:KK = KK + 1
3390 B(I) = SB: NEXT J: NEXT I
3400 TL = 0.0
3410 KS = 0
3420 JJ = - NA
3430 FOR J = 1 TO NA
3440 JY = J + 1:JJ = JJ + NA + 1:BG = 0:IT = JJ - J
3450 FOR I = J TO NA
3460 IJ = IT + I
3470 BA = ABS (BG) - ABS (A(IJ))
3480 IF BA > 0 GOTO 3510
3490 BG = A(IJ)
3500 IM = I
3510 NEXT I
3520 BT = ABS (BG) - TL
3530 IF BT > 0 GOTO 3560
3540 KS = 1
3550 PRINT "SINGULAR MATRIX": GOTO 3850
3560 I1 = J + NA * (J - 2)
3570 IT = IM - J
3580 FOR K = J TO NA
3590 I1 = I1 + NA:I2 = I1 + IT:SV = A(I1)
3600 A(I1) = A(I2):A(I2) = SV
3610 A(I1) = A(I1) / BG: NEXT K
3620 SV = B(IM):B(IM) = B(J)
3630 B(J) = SV / BG
3640 JN = J - NA
3650 IF JN = 0 GOTO 3760
3660 QS = NA * (J - 1)
3670 FOR IX = JY TO NA
3680 I2 = QS + IX:IT = J - IX
3690 FOR JX = JY TO NA
3700 IJ = NA * (JX - 1) + IX:J2 = IJ + IT
3710 A(IJ) = A(IJ) - (A(I2) * A(J2))
3720 NEXT JX
3730 B(IX) = B(IX) - (B(J) * A(I2))
3740 NEXT IX
3750 NEXT J
3760 NY = NA - 1
3770 IT = NA * NA
3780 FOR J = 1 TO NY
3790 IA = IT - J:IB = NA - J:IC = NA
3800 FOR K = 1 TO J
3810 B(IB) = B(IB) - A(IA) * B(IC)
3820 IA = IA - NA:IC = IC - 1
3830 NEXT K
3840 NEXT J
3850 SX = 0.0
3860 FOR I = 1 TO NA
3870 SX = SX + B(I) * XB(I): NEXT I
3880 AZ = YB - SX
5000 FOR JJ = 1 TO M
5010 YH(JJ) = 0.0
5020 FOR II = 1 TO KM
5030 YH(JJ) = YH(JJ) + ABS (B(II)) * (1 - EXP ( - T(JJ) / ABS (AK(II))
))
5040 NEXT II:YH(JJ) = YH(JJ): NEXT JJ:Z = 0
5050 FOR II = 1 TO M
5060 Z = Z + (Y(II) - YH(II)) ^ 2
5070 NEXT II
5080 RETURN
5090 PRINT : PRINT "***CONVERGENCIA***"
5100 FOR I = 1 TO KM
5110 PRINT "K(I)=",AK(I): NEXT I
5120 FOR JJ = 1 TO NA
5130 PRINT "B(",JJ,")=",B(JJ): NEXT JJ
5140 PRINT "ACERO=",AZ
5150 PRINT "VALOR FINAL DE Z=",S0
5160 PRINT "OBSERVADO VS. PREDICHO"
5220 FOR KK = 1 TO M
5221 Y(KK) = J0 + (Y(KK) + T(KK) / Y0) / FM:YH(KK) = J0 + (YH(KK) + T(KK)
/ Y0) / FM
5222 PRINT "T(",KK,")=",T(KK): Y(",KK,")=",Y(KK): YHAT(",KK,")=",YH
(KK)
5225 NEXT KK
5230 END

```

LIST

```

5  REM  PROGRAMA PARA CALCULAR LAS PROBABILIDADES DE LAS REGRESIONES EXPO
    NENCIALES DEL METODO DE INOKUCHI.
10  DIM Y(60),YE(60),PP(60),AA(20,20),BB(20,20)
20  DIM B(6),X(60),XI(20,20),D(23,23),SM(23,10),SP(23),NE(10)
30  DIM T(60)
40  PRINT "ENTRA M,NP"
50  INPUT M,NP
60  J0 = 2.8:Y0 = 2.3543E9:FM = 2.1236E - 7
70  PRINT "ENTRAN B(I'S)"
80  FOR I = 1 TO NP: INPUT B(I): NEXT I
90  D$ = CHR$(4)
100 PRINT D$;"OPEN PR7"
110 PRINT D$;"READ PR7"
120 FOR J = 1 TO M
130 INPUT T(J)
140 NEXT J
150 PRINT D$;"CLOSE PR7"
160 PRINT D$;"OPEN PR8"
170 PRINT D$;"READ PR8"
180 FOR I = 1 TO M
190 INPUT Y(I)
200 Y(I) = (Y(I) - J0) * FM - T(I) / Y0:Y(I) = Y(I) * 1.0E7
210 NEXT I
220 PRINT D$;"CLOSE PR8"
230 FOR I = 1 TO M
230 YE(I) = B(1) * (1 - EXP (- T(I) / B(2)))
232 IF NP = 2 GOTO 239
234 YE(I) = YE(I) + B(3) * (1 - EXP (- T(I) / B(4)))
236 IF NP = 4 GOTO 239
238 YE(I) = YE(I) + B(5) * (1 - EXP (- T(I) / B(6)))
239 REM
240 NEXT I
250 SI = 3.71202E - 2
260 FOR I = 1 TO M
270 D(I,1) = 1 - EXP (- T(I) / B(2))
280 D(I,2) = (- B(1) * T(I) / (B(2) ^ 2)) * EXP (- T(I) / B(2))
285 IF NP = 2 GOTO 325
290 D(I,3) = 1 - EXP (- T(I) / B(4))
300 D(I,4) = (- B(3) * T(I) / (B(4) ^ 2)) * EXP (- T(I) / B(4))
305 IF NP = 4 GOTO 325
310 D(I,5) = 1 - EXP (- T(I) / B(6))
320 D(I,6) = (- B(5) * T(I) / (B(6) ^ 2)) * EXP (- T(I) / B(6))
325 REM
330 NEXT I
340 FOR I = 1 TO NP
350 FOR J = 1 TO NP
360 AA(I,J) = 0.0: FOR K = 1 TO M
370 AA(I,J) = AA(I,J) + D(K,I) * D(K,J)
380 NEXT K: NEXT J: NEXT I
390 GOSUB 720
400 FOR I = 1 TO NP: FOR J = 1 TO NP
410 XI(I,J) = BB(I,J)
420 NEXT J: NEXT I
422 PRINT D$;"OPEN MOD1"
424 PRINT D$;"WRITE MOD1"
425 FOR I = 1 TO NP
426 FOR J = 1 TO NP: PRINT XI(I,J): NEXT J: NEXT I
428 PRINT D$;"CLOSE MOD1"
430 FOR I = 1 TO NP: FOR J = 1 TO NP
440 PRINT "XI(";I;",";J;")=";XI(I,J)
450 NEXT J: NEXT I
460 FOR I = 1 TO NP
470 FOR J = 1 TO M
480 SM(J,I) = 0
490 FOR K = 1 TO NP
500 SM(J,I) = SM(J,I) + D(J,K) * XI(K,I)
510 NEXT K: NEXT J: NEXT I
520 FOR I = 1 TO M
530 SP(I) = 0.0
540 FOR J = 1 TO NP
550 SP(I) = SP(I) + SM(I,J) * D(I,J)
560 NEXT J: NEXT I
570 FOR I = 1 TO M
580 SP(I) = SP(I) * SI
590 PRINT "SP(";I;")=";SP(I)
600 NEXT I
610 PI = 3.14159265
620 FOR I = 1 TO M

```

```

630 PP(I) = (PP(I) - PP(I)) / (2 * (SI + SP(I)))
640 PP(I) = PP(I) / (2 * (SI + SP(I)))
650 PP(I) = EXP (- PP(I))
660 PP(I) = PP(I) / SQR (2 * PI * (SI + SP(I)))
670 PRINT "PP(";I;")=";PP(I)
680 NEXT I
690 PM = 1
700 FOR I = 1 TO M
703 PM = PM * PP(I)
705 NEXT I
710 PRINT "PM=";PM
715 END
720 EPS = 1E - 30
730 FOR I = 1 TO NP
740 FOR J = 1 TO NP
750 IF I < J GOTO 780
760 BB(I,J) = 1
770 GOTO 790
780 BB(I,J) = 0
790 REM
800 NEXT J: NEXT I
810 DE = 1
820 FOR K = 1 TO NP
830 IF K > NP GOTO 1000
840 IX = K
850 AX = ABS (AA(K,K))
860 K1 = K + 1
870 FOR I = K1 TO NP
880 IF AX > ABS (AA(I,K)) GOTO 910
890 IX = I
900 AX = ABS (AA(I,K))
910 REM
920 NEXT I
930 IF IX = K GOTO 1000
940 FOR J = 1 TO NP
950 AP = AA(IX,J):AA(IX,J) = AA(K,J)
960 AA(K,J) = AP:BP = BB(IX,J):BB(IX,J) = BB(K,J)
970 BB(K,J) = BP
980 NEXT J
990 DE = - DE
1000 REM
1010 IF ABS (AA(K,K)) < EPS GOTO 1210
1020 DE = AA(K,K) * DE
1030 DI = AA(K,K)
1040 FOR J = 1 TO NP
1050 AA(K,J) = AA(K,J) / DI
1060 BB(K,J) = BB(K,J) / DI
1070 NEXT J
1080 FOR I = 1 TO NP
1090 AM = AA(I,K)
1100 IF I = K THEN GOTO 1150
1110 FOR J = 1 TO NP
1120 AA(I,J) = AA(I,J) - AM * AA(K,J)
1130 BB(I,J) = BB(I,J) - AM * BB(K,J)
1140 NEXT J
1150 REM
1160 NEXT I
1170 NEXT K
1180 PRINT
1190 PRINT "DETERMINANTE=";DE
1200 RETURN
1210 PRINT "****MATRIZ SINGULAR****"
1220 RETURN

```

JPR#0

```

530 PP(I) = (I(I) - IE(I)) / 2
540 PP(I) = PP(I) / (2 * (SI + SP(I)))
550 PP(I) = EXP (- PP(I))
560 PP(I) = PP(I) / SQRT (2 * PI * (SI + SP(I)))
570 PRINT "PP(";I;")=";PP(I)
580 NEXT I
590 PM = 1
600 FOR I = 1 TO M
610 PM = PM * PP(I)
620 NEXT I
630 PRINT "PM=";PM
640 END
650 EPS = 1E - 30
660 FOR I = 1 TO NP
670 FOR J = 1 TO NP
680 IF I < J GOTO 780
690 BB(I,J) = 1
700 GOTO 790
710 BB(I,J) = 0
720 REM
730 NEXT J: NEXT I
740 DE = 1
750 FOR K = 1 TO NP
760 IF K > NP GOTO 1000
770 IX = K
780 AX = ABS (AA(K,K))
790 K1 = K + 1
800 FOR I = K1 TO NP
810 IF AX > ABS (AA(I,K)) GOTO 910
820 IX = I
830 AX = ABS (AA(I,K))
840 REM
850 NEXT I
860 IF IX = K GOTO 1000
870 FOR J = 1 TO NP
880 AP = AA(IX,J):AA(IX,J) = AA(K,J)
890 AA(K,J) = AP:BP = BB(IX,J):BB(IX,J) = BB(K,J)
900 BB(K,J) = BP
910 NEXT J
920 DE = - DE
930 REM
940 IF ABS (AA(K,K)) < EPS GOTO 1210
950 DE = AA(K,K) * DE
960 DI = AA(K,K)
970 FOR J = 1 TO NP
980 AA(K,J) = AA(K,J) / DI
990 BB(K,J) = BB(K,J) / DI
1000 NEXT J
1010 FOR I = 1 TO NP
1020 AM = AA(I,K)
1030 IF I = K THEN GOTO 1150
1040 FOR J = 1 TO NP
1050 AA(I,J) = AA(I,J) - AM * AA(K,J)
1060 BB(I,J) = BB(I,J) - AM * BB(K,J)
1070 NEXT J
1080 REM
1090 NEXT I
1100 NEXT K
1110 PRINT
1120 PRINT "DETERMINANTE=";DE
1130 RETURN
1140 PRINT "###MATRIZ SINGULAR###"
1150 RETURN

```

JPR#0

JLIST

5 REM ANALISIS SECUENCIAL DE LAS PROBABILIDADES DE LAS REGRESIONES EXPO
NENCIALES DEL METODO DE INOKUCHI.

10 DIM NP(3),PI(3),D(3,6),B(6),XI(6,6),TH(3,6)

15 DIM VA(3),DD(3,6)

20 PRINT "NM": INPUT NM

30 FOR I = 1 TO NM: PRINT "NP(";I;")=": INPUT NP(I): NEXT I

32 D\$ = CHR\$(4)

40 PRINT "ENTRA PI'S"

50 FOR I = 1 TO NM: INPUT PI(I): NEXT I

51 FOR I = 1 TO NM

52 FOR J = 1 TO NP(I)

53 PRINT "B(";I;",";J;")=": INPUT TH(I,J)

54 NEXT J: NEXT I

60 XX = 2.4

70 FOR I = 1 TO NM

71 FOR J = 1 TO NP(I)

72 B(J) = TH(I,J)

73 NEXT J

80 D(I,1) = 1 - EXP (- XX / B(2))

90 D(I,2) = (- B(1) * XX / (B(2) ^ 2)) * EXP (- XX / B(2))

95 YE(1) = B(1) * (1 - EXP (- XX / B(2)))

100 IF NP(I) = 2 GOTO 160

110 D(I,3) = 1 - EXP (- XX / B(4))

120 D(I,4) = (- B(3) * XX / (B(4) ^ 2)) * EXP (- XX / B(4))

125 YE(2) = YE(1) + B(3) * (1 - EXP (- XX / B(4)))

130 IF NP(I) = 4 GOTO 160

140 D(I,5) = 1 - EXP (- XX / B(6))

150 D(I,6) = (- B(5) * XX / (B(6) ^ 2)) * EXP (- XX / B(6))

155 YE(3) = YE(2) + B(5) * (1 - EXP (- XX / B(6)))

160 REM

200 IF I < > 1 GOTO 270

210 PRINT D\$;"OPEN MOD1"

220 PRINT D\$;"READ MOD1"

230 FOR J = 1 TO NP(I): FOR K = 1 TO NP(I)

240 INPUT XI(J,K): NEXT K: NEXT J

250 PRINT D\$;"CLOSE MOD1"

251 FOR II = 1 TO NP(I): DD(1,II) = 0

252 FOR JJ = 1 TO NP(I)

254 DD(1,II) = DD(1,II) + D(I,JJ) * XI(JJ,II)

255 NEXT JJ: NEXT II

256 SV = 0

257 FOR II = 1 TO NP(I)

259 SV = SV + DD(1,II) * D(I,II)

260 NEXT II

262 VA(I) = SV * SI

264 GOTO 404

270 IF I < > 2 GOTO 340

280 PRINT D\$;"OPEN MOD2"

290 PRINT D\$;"READ MOD2"

300 FOR J = 1 TO NP(I): FOR K = 1 TO NP(I)

310 INPUT XI(J,K): NEXT K: NEXT J

320 PRINT D\$;"CLOSE MOD2"

321 FOR II = 1 TO NP(I): DD(1,II) = 0

322 FOR JJ = 1 TO NP(I)

324 DD(1,II) = DD(1,II) + D(I,JJ) * XI(JJ,II)

325 NEXT JJ: NEXT II

326 SV = 0

327 FOR II = 1 TO NP(I)

329 SV = SV + DD(1,II) * D(I,II)

330 NEXT II

332 VA(I) = SV * SI

334 GOTO 404

340 IF I < > 3 GOTO 404

350 PRINT D\$;"OPEN MOD3"

360 PRINT D\$;"READ MOD3"

370 FOR J = 1 TO NP(I): FOR K = 1 TO NP(I)

380 INPUT XI(J,K): NEXT K: NEXT J

390 PRINT D\$;"CLOSE MOD3"

391 FOR II = 1 TO NP(I): DD(1,II) = 0

392 FOR JJ = 1 TO NP(I)

394 DD(1,II) = DD(1,II) + D(I,JJ) * XI(JJ,II)

395 NEXT JJ: NEXT II

396 SV = 0

397 FOR II = 1 TO NP(I)

399 SV = SV + DD(1,II) * D(I,II)

400 NEXT II

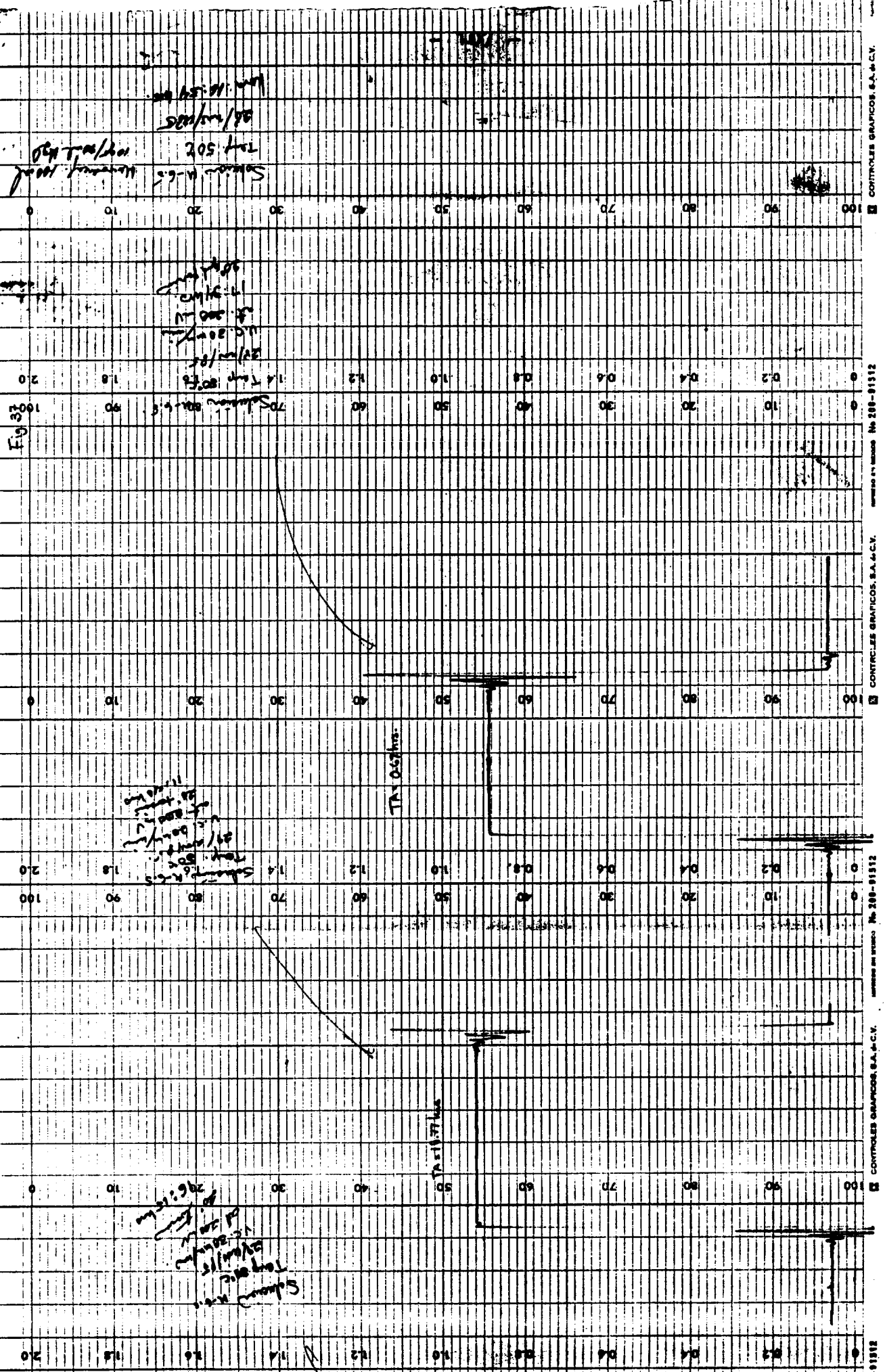
402 VA(I) = SV * SI

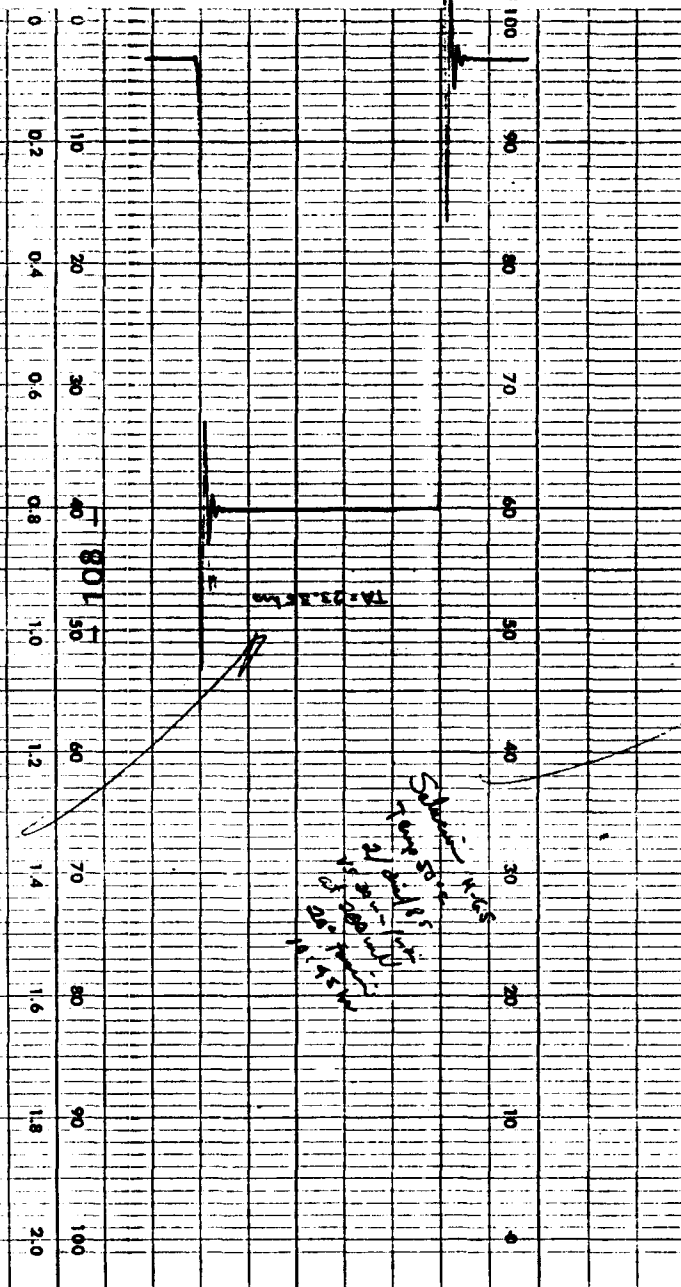
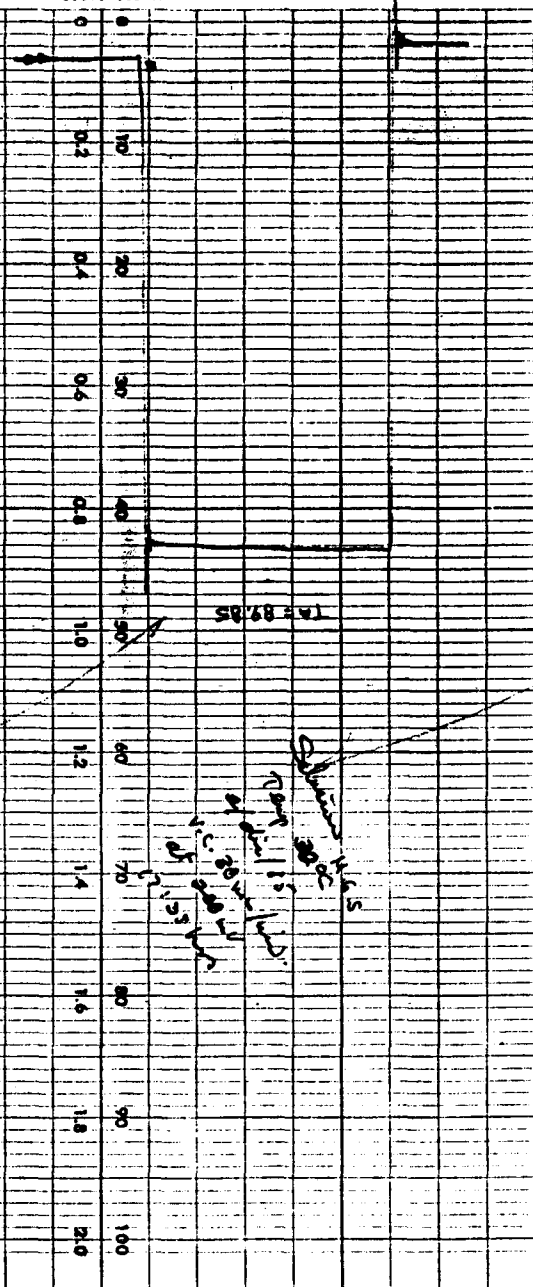
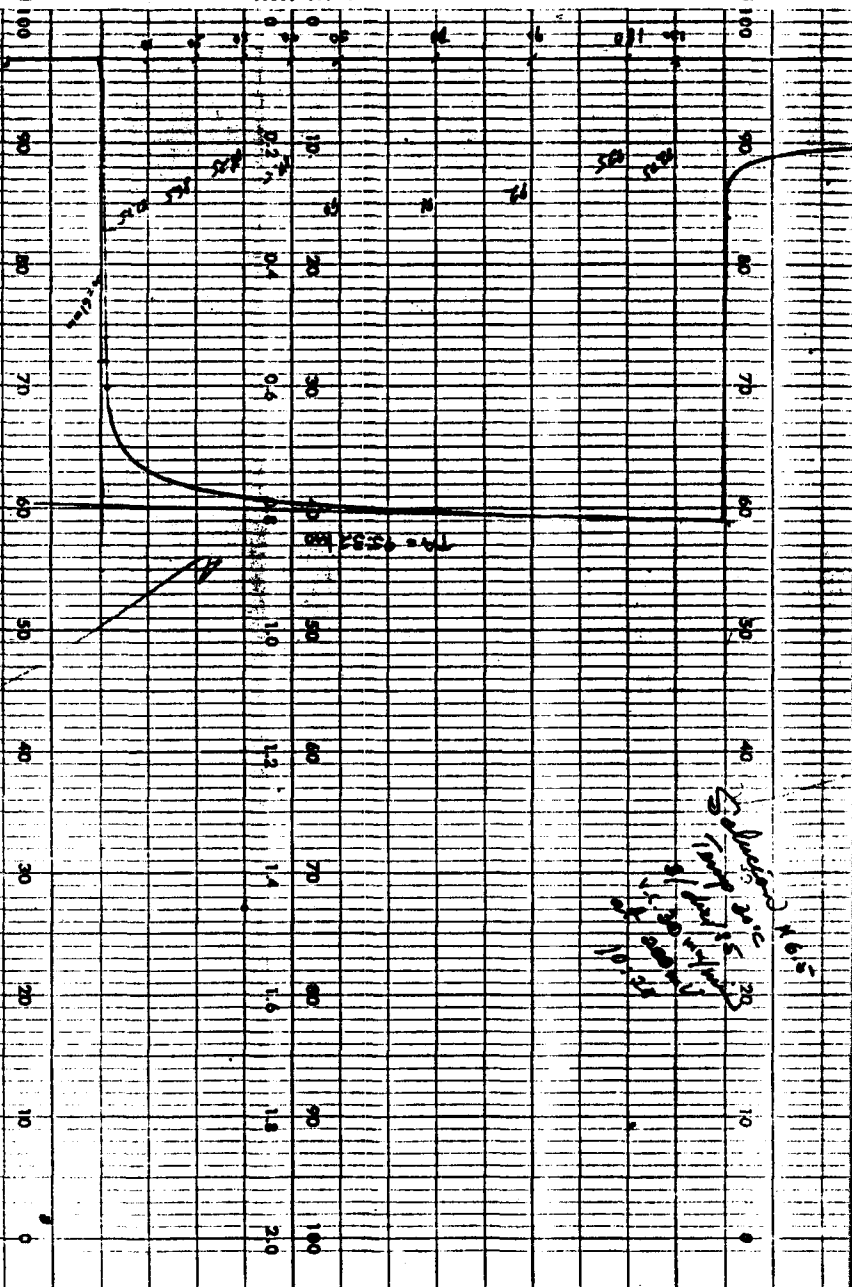
404 REM

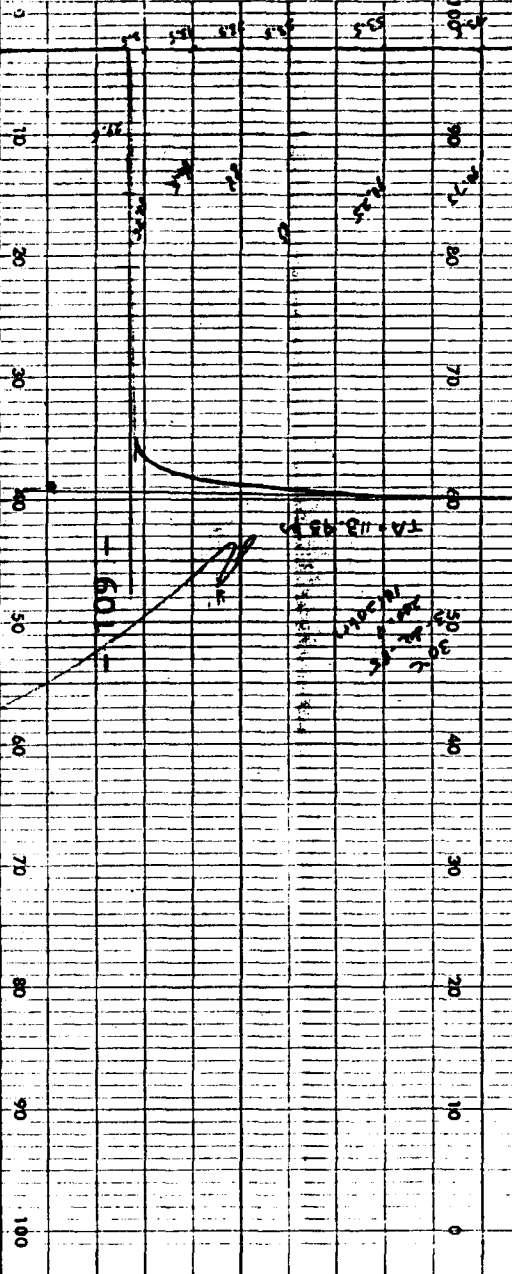
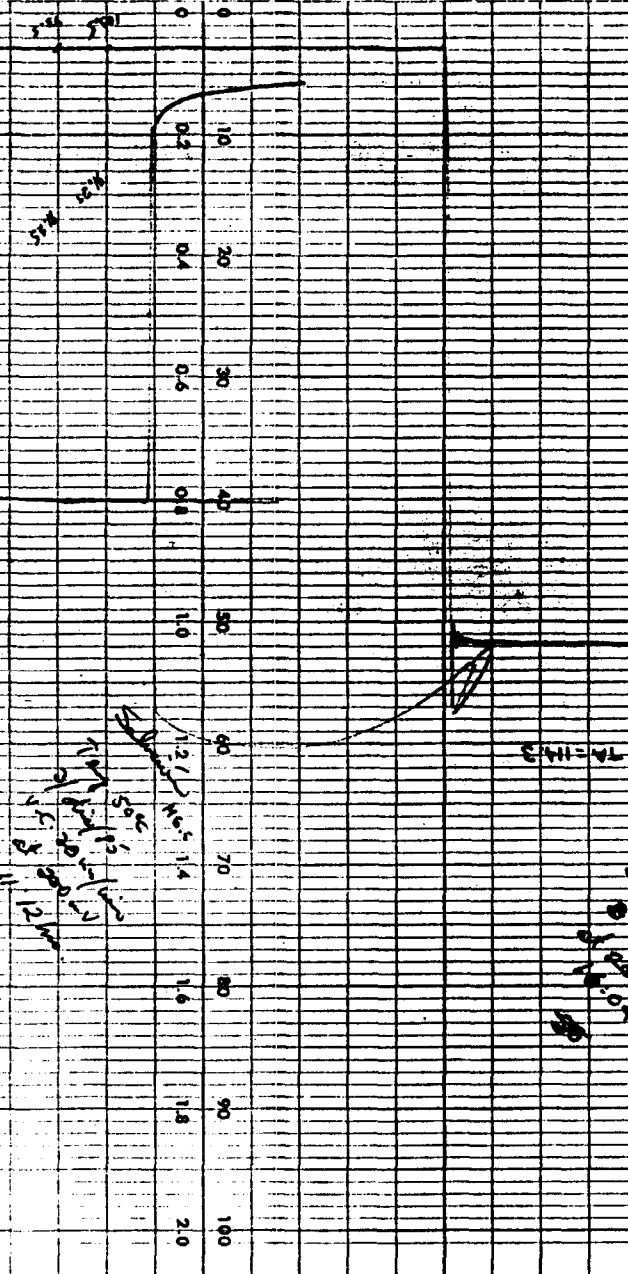
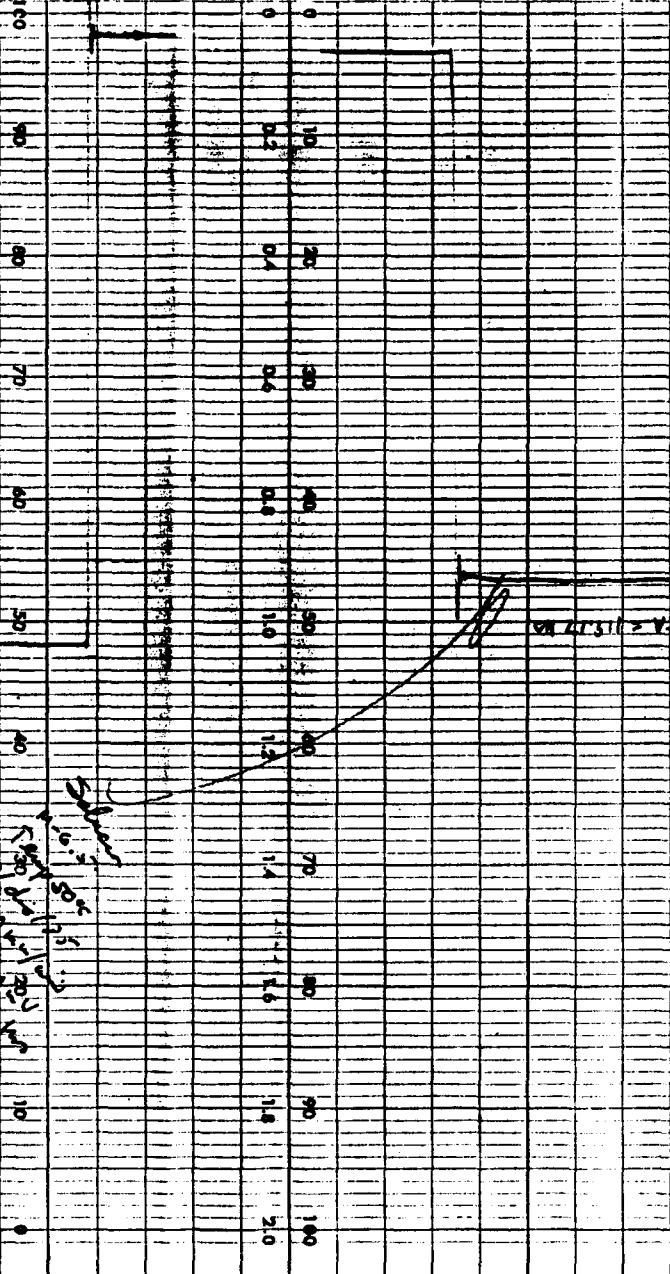
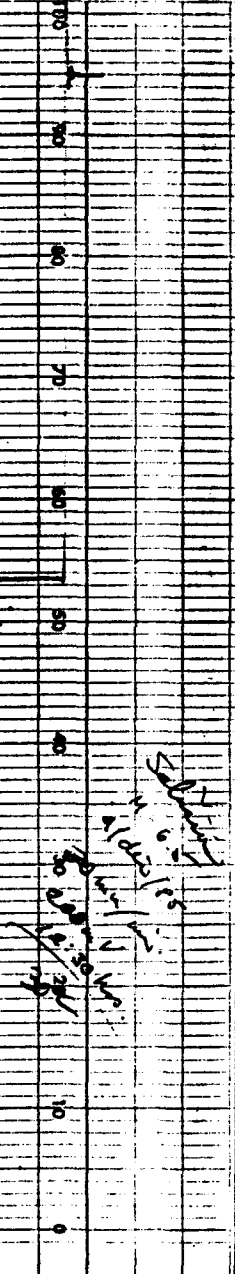
```
410 NEXT J
600 DT = 0
610 FOR I = 1 TO NM
620 FOR J = 1 TO NM
630 T1 = (VA(I) - VA(J)) ^ 2: T1 = T1 / ((SI + VA(I)) * (SI + VA(J)))
640 T2 = (VE(I) - VE(J)) ^ 2: T2 = T2 / ((SI + VE(I)) * (SI + VE(J)))
650 DT = DT + 0.5 * PI(I) * PI(J) * (T1 + T2 * ((YE(I) - YE(J)) ^ 2))
660 NEXT J: NEXT I
665 PRINT "XX=";XX;" DT=";DT
670 XX = XX + 20
680 IF XX > 715 GOTO 800
690 GOTO 70
800 END
```

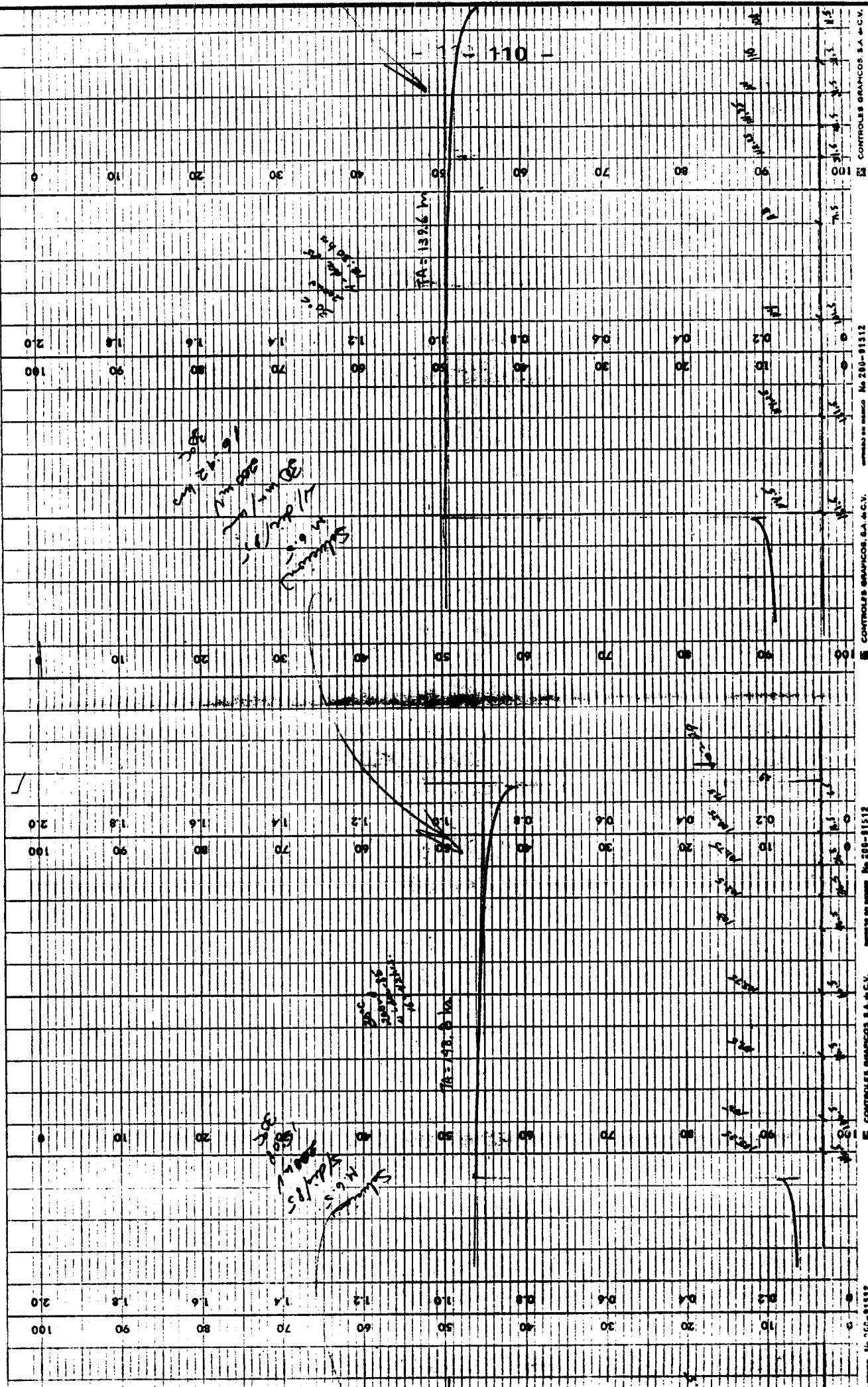
ANEXO . - 9

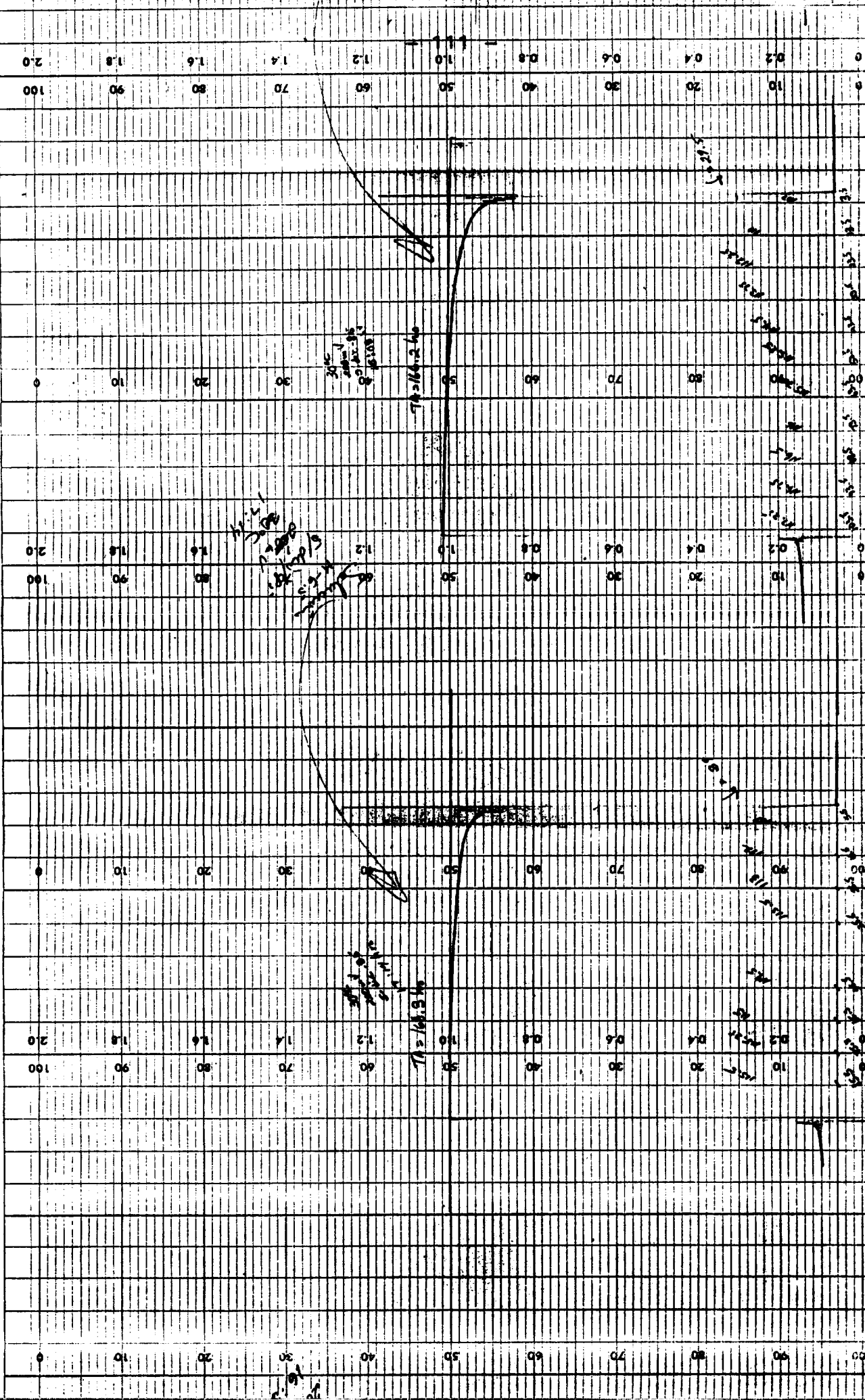
**FIG. 1.- Respuesta Viscoelástica de la Interfase Aceite-Agua
Incorporando Goma de Mezquite y Gelatina a Condiciones
de un Proceso de Microencapsulación por Coacer-
vación Compleja.**

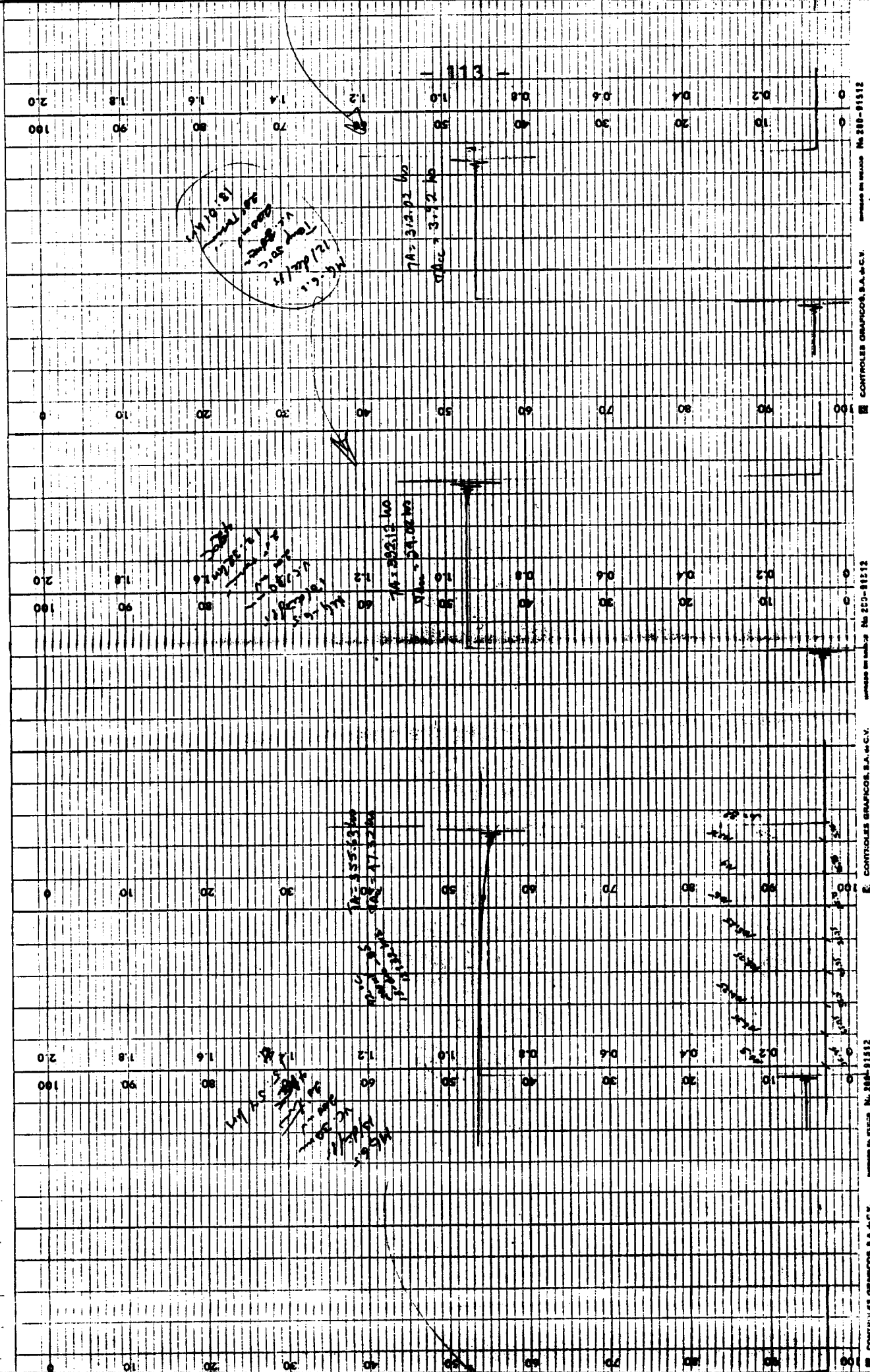


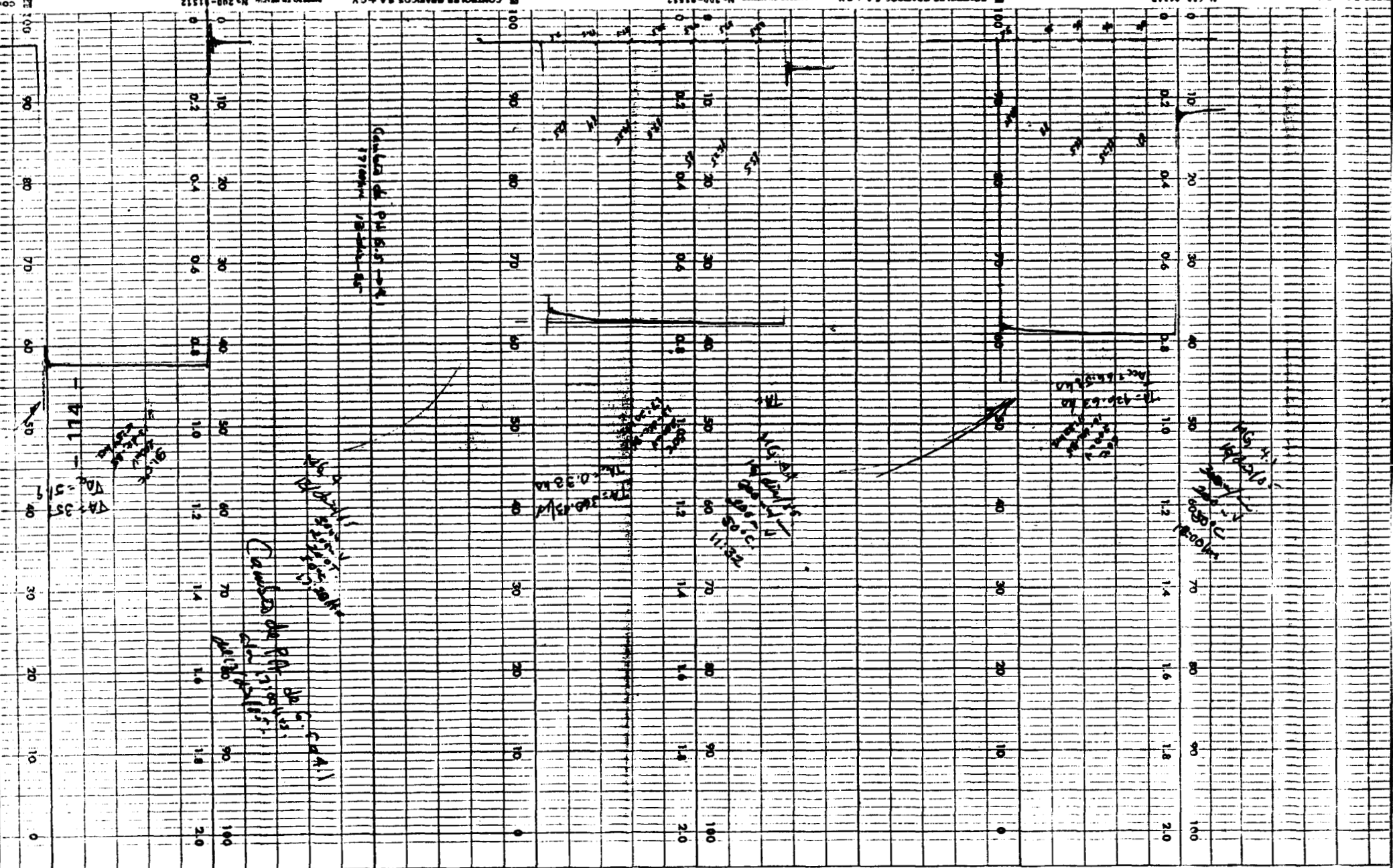


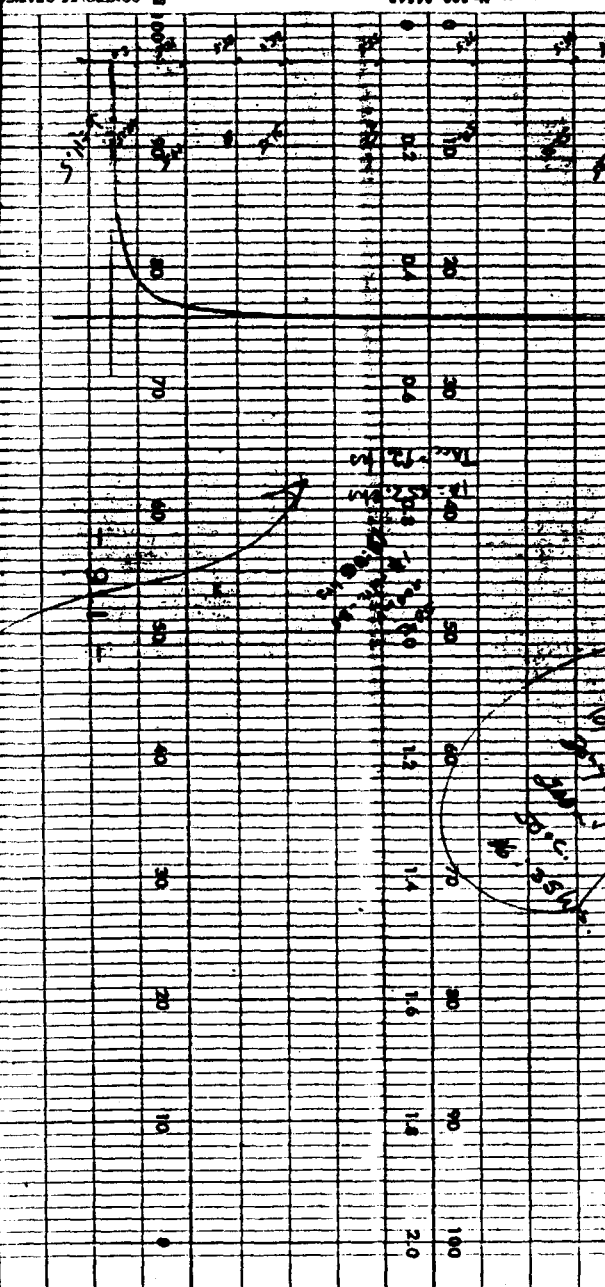
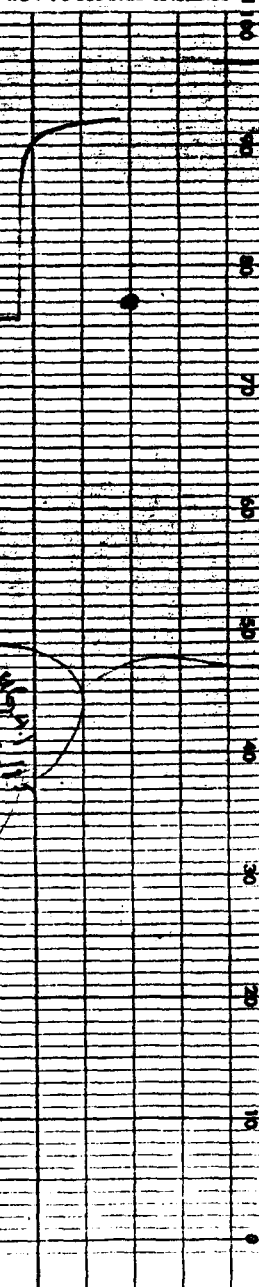
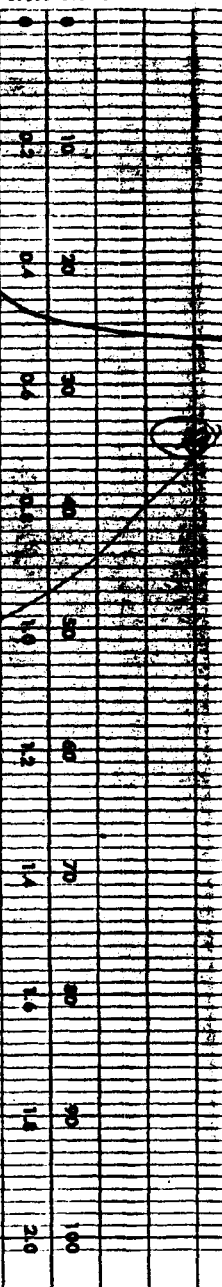


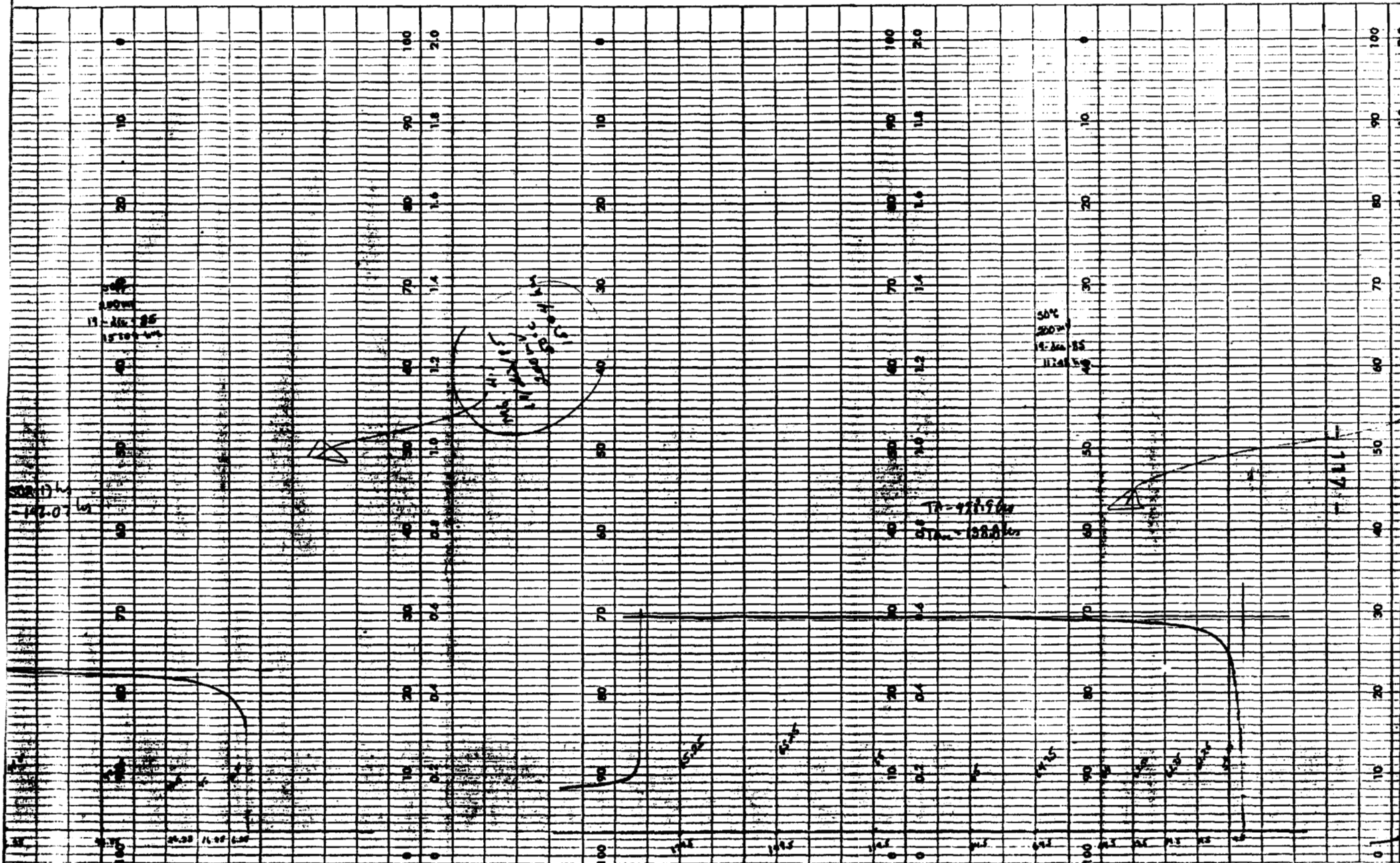




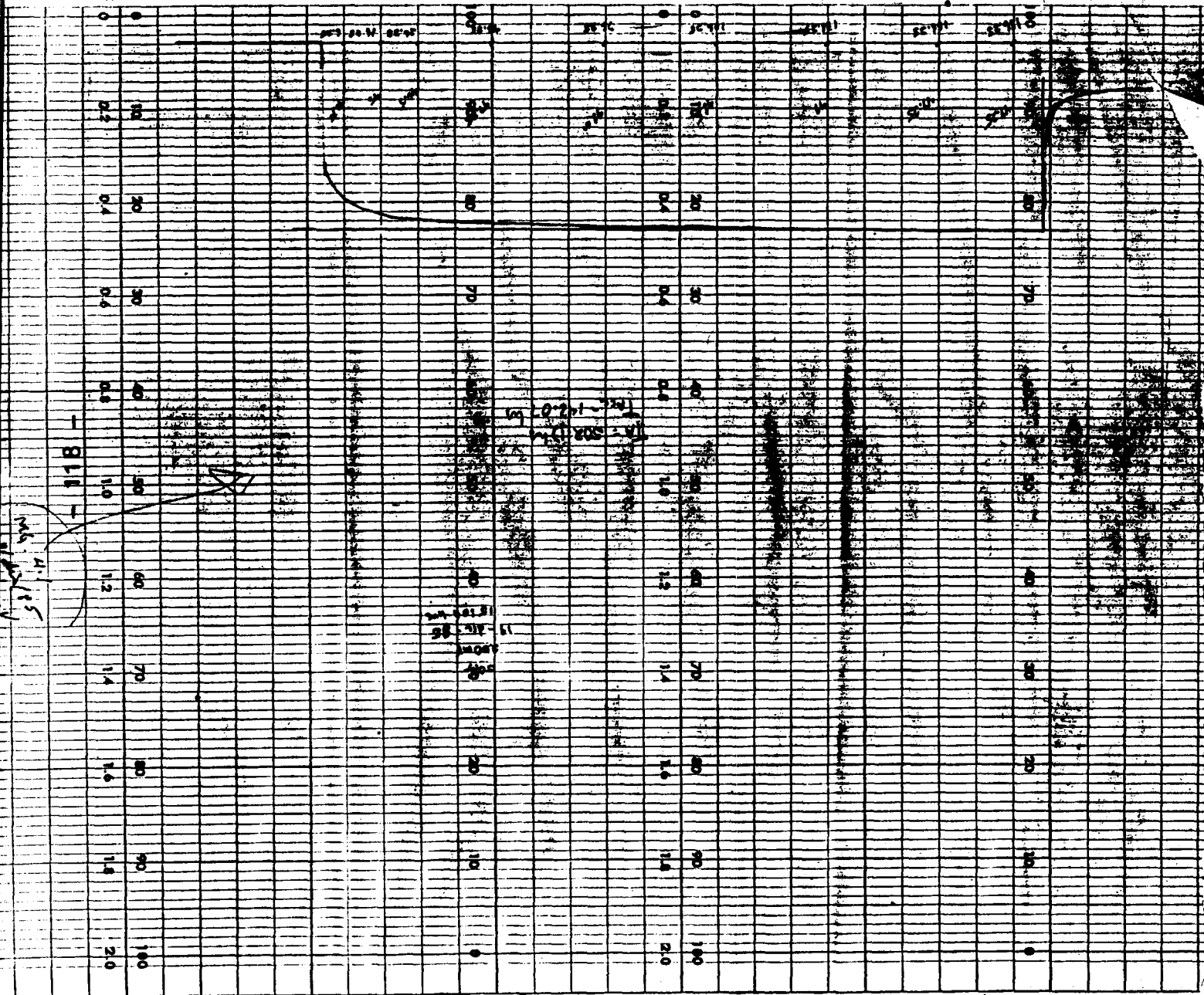








NO 200-01512



BIBLIOGRAFIA

- 1.- VERNON Carter E.J.. 1981. "Rheological Properties and Applications of Mesquite Tree (*prosopis juliflora*) Gum in Emulsion stabilization". Ph.D. Thesis, University of London.
- 2.- VERNON Carter E.J., GUZMAN R. and GONZALEZ E. E.. 1985. "A Comparative Rheological Study Between Arabic and Mesquite Gums as Emulsifying and Microencapsulation Agents", IX Congress Int. of Rheology, Acapulco Gro. México.
- 3.- HAMIELEC A.E. 1982. "Introduction to Polymerization Kinetics", Dept. of Chemical Eng. Mc. Master University, Ontario.
- 4.- OVERBEEK J. Th. G. 1976. "Colloids and Surface Chemistry", Massachusetts Inst. of Tech.
- 5.- STAUDINGER and URECK. 1929. *Helv.Chim. Acta*, 12, 1107.
- 6.- STAUDINGER and KOHLSCHUTTER. 1931. *Helv. Chim.* ,64, 2091.
- 7.- STAUDINGER and VON BECKER. 1937. *Helv. Chim.*, 70, 879.
- 8.- KERN. 1938. *Z. Physik. Chem. A.*, 181, 249, 283.
- 9.- KERN. 1939. *Biochem. Z.*, 301,338.
- 10.- KERN. 1939. *Z. Physick. Chem. A.*, 184, 197, 302.
- 11.- KERN and BRENNEISSEN. 1941. *J. Prakt. Chem.*, 159, 193, 219.
- 12.- FOUSS. 1951. " Polyelectrolytes ". *Disc. Faraday Soc.*, 11, 125-135.
- 13.- FOUSS. 1948. *Science*, 108, 545.
- 14.- FOUSS. 1954. " Modern Aspects of Electrochemistry ". Bocknis and Conway, Butterworth.

- 15.- CONWAY B. E.. 1955. "Natural and Synthetic Polyelectrolytes". *Discovery*, 16, 378-387.
- 16.- KATCHASLKY. 1951. *Journal of Polymer Sci.*, 7, 393.
- 17.- VANDEGAER J.E.. 1973. "Microencapsulation Process and Application ". Plenum Press. N.Y.
- 18.- BUNGENBERG D'JONG and KRUYT. 1930. *Kolloid Z.*, 50, 39.
- 19.- DOBRY. 1940. *Bull. Soc. Chem. Biol.*, 22, 75.
- 20.- HELMAN J.. 1982. "Farmacotècnia Teòrica y Pràctica ", Cecsa, II, 510.
- 21.- CHADWICK D.. 1980. "Technologically Important Aspects of Interface Science ". A course of Lectures and Demostration of Imperial College. England.
- 22.- BACLEY A. I.. 1980. "Technologically Important Aspects of Interface Science ". A course of Lectures and Demostration of Imperial College. England.
- 23.- GRAHAM D. E.. 1976. "Structure of Absorbed Protein Films and Stability of Foams and Emulsions ". Thesis for Ph. D., England.
- 24.- Mc. BAIN J. W. and HUMPHREYS C. W.. 1932. *J. Phys. Chem.* 36, 300-311.
- 25.- Mc. BAIN J. W. and SWAIN R. C.. 1936. *Proc. Roy. Soc.. London. A* 154, 608-623.
- 26.- Mc. BAIN J. W. and WOOD L. A.. 1940. *Proc. Roy. Soc.. London. A* 174. 286-298.
- 27.- Mc. BAIN J. W., MILLS G. F. and FORD T. F.. 1940. *Proc. Roy. Soc.* 36, 930-935.
- 28.- DIXON J. K., WEITH A. J., ARGYLE A. A. and SALLEY D. J.. 1949. *Nature*, 163, 845.

- 29.- Mc. CRACKIN F. L., PASSAGLIA E., STROMBERG R. R. and STEINBERG H. L.. 1963. J. Res. Natl. Bur. Std. 67A, 363-377.
- 30.- BOOTSMA G. A. and MEYER F.. 1969. Surface Sci., 14, 52-76.
- 31.- CUMPER C. W. N. and ALEXANDER A. I.. 1950. Trans. Faraday Soc., 46, 235-252.
- 32.- REBINGER P. A. and TRAPEZNIKOS A. A.. 1938. Acta Physicochem., 9, 257-272. URSS.
- 33.- SRIVASTAVA S. N.. 1964. J. Indian Chem. Soc., 41, 279-285.
- 34.- EL-SHIMI A. F. and IZMAILOVA V. N.. 1967. Doklady Chem., 172, 52-54.
- 35.- MULLER H. G.. 1973. " An Introduction to Food Rheology". Heinemann. London.
- 36.- WHORLOW R. W.. 1980. " Rheological Techniques ". John Wiley and Sons. USA.
- 37.- MITCHEL J. R.. 1980. " The Rheology of Gels ". J. of Texture Studies, 11-4, 315.
- 38.- MACOSKO C. and STARITA J. M.. 1971. "New Rheometer is Put to the Test". J. Science Polymer, 27, 11.
- 39.- VERNON Carter E. J., LEVER C. A. y TORREBLANCA A.. 1984. "Estudio de las Propiedades Viscoelásticas de Productos Alimenticios ". Tecnol. Aliment. XVIII, 2.
- 40.- SHARMA F. and SHERMAN P.. 1968. " An Automated Parallel Plate Viscoelastometer for the Studing the Rheological Properties of Solid Food Materials ". Rheology and Texture of Foostuffs, SCI, Monograph, 27, 77.

- 41.- IZMAILOVA V. N.. 1979. " Structure Formation and Rheological Properties of Proteins and Surface-Active Polymers of Interfacial Adsorption Layers ". Progress in Surface and Membrane Science, 13, 141.
- 42.- INOKUCHI K.. 1955. " Rheology of Surface Films IV. Viscoelastic Properties". Bull. Chem. Soc., 28, 453. Japan.
- 43.- SHERMAN P. 1970. "Industrial Rheology", Academic Press, London and New York, 60.
- 44.- SHERMAN P.. 1968. "Emulsion Science", Academic Press. London and New York, 237.
- 45.- BICE C. W. and GEDDES W. F.. " Studies in Bread Staling IV. Evaluation of Methods for the Measurement of Changes which Occur During Bread Staling".
- 46.- SHARMA F. and SHERMAN P.. 1970. "Influence of Work Softening on the Viscoelastic Properties of Butter and Margarine", J. Texture Studies, 1, 206.
- 47.- MOHSENIN N. N. and MORROW C. T.. 1968. "Measurements of Viscoelastic Parameters in Food Materials in Rheology and Texture of Foodstuffs", C. I., Monograph, 27, 50.
- 48.- BLOKSMA A. H.. 1962. "Slow Creep of Wheat Flour", Doughs. Rheol. Acta, 2, 217.
- 49.- AINSWORTH P. A. and BLANSHARD J. M. V., 1980. "Effect of Thermal Processing on Structure and Rheological Properties of Carragenan/Carob. Gum Gels", J. Texture Studies, 11, 149.
- 50.- SHERMAN P.. 1970. "The Relationship of Shear and Stress to Textural Properties of Food", 3rd. Inter. Cong. Food Sci. Tech., 421.

- 51.- KIRK-OTHMER/HERBIG J. A.. 1970. "Microencapsulation", Enciclopedy of Chem. Tech., 13, 436.
- 52.- LUZZI L. A.. 1970. J. Pharm. Sci., 59, 1367.
- 53.- BAKAN J. A. and ANDERSON J. L.. 1970. "Microencapsulation", The Theory and Practice of Industrie Pharmacy, 384.
- 54.- GOODWIN J. T. and SOMEVILLE G. R.. 1974. "Microencapsulation by Physical Methods", ChemTech, 623.
- 55.- GRAVES R. E.. 1972. "Uses for Microencapsulation in Food Additives", Cereal Sc. Today, 17, 4, 107.
- 56.- Mc. KERNAN W. M.. 1972. "Microencapsulation in the Flavor Industry", The Flavor Ind., 596.
- 57.- BALASSA and FANGER. 1971. "Microencapsulation in the Food Industry ", CRS, Critical Review in Food Tech., 245.
- 58.- ANON. 1974. "Microencapsulated Pesticide Reaches Market", Chemical and Eng. News, 15.
- 59.- PHILLIPS F. T.. 1968. "Microencapsulation", Pest Articles and News Summaries, 407.
- 60.- GUTCHO. 1975. "Foods in Microcapsules and Others Capsules", Advances Science, 109.
- 61.- WURSTER. 1953. "Method of Applying Coatings to Edible Tablets or the Like", patent 2,648,609, USA.
- 62.- WURSTER. 1957. "Means for Applying Coating to Tablets or the Like", patent 2,799,241, USA.
- 63.- SOMERVILLE G. R.. 1962. "Encapsulation Apparatus", patent 3,015,128, USA.
- 64.- LANGER G.. 1964. "Apparatus for Electrostatic Encapsulation", patent 3,159,874, USA.

- 65.- SHERMAN P.. 1970. "Industrial Rheology", Academic Press Inc.
- 66.- VANDEGAER. 1971. "Encapsulation by Interfacial Polycondensation", patent 3,577,515, USA.
- 67.- SHASHA et al.. 1981. "Encapsulation by Entrapment", patent 4,277,364, USA.
- 68.- GREEN B. K.. 1957. "Oil-Containing Microscopic Capsules and Method of Making Them", patent 2,800,458, USA.
- 69.- GUTCHO M.. 1972. "Microencapsulation Tech. Utilizing Gelatin", Capsules Technology and Microencapsulation, 75.
- 70.- GARDEN G. L.. 1986. "Manufacturing Encapsulated Products", Chemical Eng. Progress, 62, 4, 87.
- 71.- LUZZI L. A. and GERRAUGHTY R. J.. 1967. J. Pharm. Sci., 56, 634.
- 72.- THEVENET F.. 1980. "Acacia Gums in Emulsifiers".
- 73.- RESNICK Y HALLIDAY. 1976. "Fisica", Cecsa.
- 74.- WARBUTON B.. 1980. Comunicacion Personal, The school of Pharmacy, University of London.
- 75.- SHERMAN P.. 1972. "Structure and Textural Properties of Foods", Food Technology, 3, 69.
- 76.- SMITH J. M.. 1970. "Chemical Engineering Kinectis", 2a.ed., McGraw-Hill.