

**ESTUDIO DEL PROCESO DIFUSIVO DURANTE EL
SECADO ISOTÉRMICO PARA LA SELECCIÓN
ADECUADA DE LOS MATERIALES DE PARED**

PARA LA MICROENCAPSULACIÓN

PRESENTA

I.Q. JUAN GABRIEL BÁEZ GONZÁLEZ

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)**



ESTUDIO DEL PROCESO DIFUSIVO DURANTE EL SECADO ISOTÉRMICO PARA LA
SELECCIÓN ADECUADA DE LOS MATERIALES DE PARED

PARA LA MICROENCAPSULACIÓN

TESIS QUE PRESENTA
I.Q. JUAN GABRIEL BÁEZ GONZÁLEZ

ASESORES:
Dr. E. JAIME VERNON CARTER
Dr. MARIO G. VIZCARRA MENDOZA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÉSTA TESIS ESTA DEDICADA A MIS PADRES Y MIS HERMANOS POR EL APOYO Y LA CONFIANZA QUE DEPOSITARON EN MI Y A CLAUDIA GALLARDO RIVERA POR SU AMOR Y APOYO.

AGRADECIMIENTOS

A LA UAM- IZTAPALAPA Y MUY ESPECIALMENTE A LOS DOCTORES:

JAIME VERNON CARTER Y MARIO VIZCARRA MENDOZA, POR LA DIRECCIÓN E INTERÉS AL PRESENTE TRABAJO.

A TODOS MIS AMIGOS Y AMIGAS DEL LABORATORIO POR SU APOYO, COMENTARIOS Y SUGERENCIAS.

AL CONACyT POR SU APOYO PARA LA REALIZACIÓN DE ESTE PROYECTO, AL OTORGARME UNA BECA-CREDITO y TAMBIÉN POR EL OTORGAMIENTO DE LA BECA DE PROYECTO A TRAVÉS DEL CONVENIO G 33565-B.

RESUMEN

La microencapsulación es un proceso importante en la industria de los alimentos, para proteger al material encapsulado de la degradación y los factores ambientales como son la luz, humedad, oxígeno, etc. Los materiales de pared pueden retener y proteger el material encapsulado durante su producción y almacenamiento prolongado de las microcápsulas, por eso es importante realizar una selección adecuada de dichos materiales.

Varios investigadores han estudiado cualitativamente las curvas de secado isotérmico, para determinar que materiales tienen una alta retención del material encapsulado. En este trabajo se pretende hacer una selección cuantitativa, calculando la difusividad efectiva durante el secado isotérmico de dichos materiales. No existe un método estándar para la determinación experimental de la difusividad efectiva en sólidos, o alimentos líquidos. A partir de las curvas de secado isotérmico se puede calcular la difusividad efectiva utilizando el método del régimen regular.

En este trabajo se desarrolló una metodología experimental para obtener las curvas de secado a condiciones isotérmicas de una gota de solución acuosa de biopolímeros. También se desarrolló la metodología para medir el encogimiento de la gota durante el secado para obtener las ecuaciones en función del contenido de humedad para medir el volumen, el área de transferencia de masa y la densidad de la gota obteniéndose un ajuste no lineal para la maltodextrina con dextrosa equivalente de 10 (MD-10), la goma de mezquite (GM) y la goma arábiga (GA). La albúmina de huevo (AH) no mostró un encogimiento ya que las variaciones del volumen fueron menores del 5% durante todo el secado, por lo que se considero constante al igual que el área de transferencia de masa, por lo tanto la densidad de la gota de AH durante el secado es solo función de la masa de la gota.

Para calcular el coeficiente de difusividad efectivo (D_{eff}) de la humedad se utilizo el método del régimen regular desarrollado por Schoeber. Se utilizaron los datos de secado isotérmico obtenidos experimentalmente, así como el encogimiento de la muestra. Se encontró que el coeficiente de la difusividad efectivo depende de la humedad así como también de la temperatura.

Se encontró que la GM es el material que garantiza una mejor retención y protección del material a encapsular debido principalmente a que es un buen emulsificante y que al inicio y durante el secado forma una red fina y densa disminuyendo así la difusión del agua hacia el exterior. Tiene un comportamiento semejante al de MD-10 sea demostrado que este material es mal emulsificante pero buen material protector de la fase encapsulada.

Para la GA la curva de D_{eff} versus contenido de humedad tiene un comportamiento característico, al parecer mantiene una tasa de difusión controlada, por lo que este material puede ser capaz de mantener una tasa de liberación controlada mejor que la MD-10 y GM.

La AH es un mal material de pared debido a que su coeficiente de difusión efectivo es grande comparado con la MD-10, GM y GA; durante el secado mantiene una velocidad de secado grande con respecto al contenido de humedad y este comportamiento es característico de los materiales que no forman una red fina y densa durante el secado.

ÍNDICE

RESUMEN	Págs
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Métodos para la elaboración de microcápsulas	2
1.2 Microencapsulación por el método de secado por aspersión	2
1.2.1 Preparación de la emulsión	2
1.2.2 Secado de la emulsión en un secador por aspersión	3
1.2.3 Materiales de pared	4
1.2.4 Antecedentes de los materiales de pared	5
1.2.5 Selección de los materiales de pared	5
1.2.5.1 Método tradicional	5
1.2.5.2 Método alternativo	6
2. ANTECEDENTES DEL SECADO Y DEL CÁLCULO DE LA DIFUSIVIDAD EFECTIVA	7
2.1 Teoría del secado	7
2.1.1 Periodos de secado	8
2.2 Secado por aspersión	12
2.3 Antecedentes del secado de los materiales de pared	13
2.4 Cálculo de la difusividad efectiva	14
2.4.1 Métodos para el cálculo de la difusividad efectiva, utilizando las curvas de secado isotérmico	15
2.4.2 Método simple	15
2.4.3 Método del régimen regular	16
2.4.4 Método numérico	23
2.5 Factores que afectan la difusividad del agua	23
2.6 Justificación	25
2.7 Objetivo general	25
2.8 Objetivos particulares	25
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	26
3.1. Materiales	26
3.2 Equipo experimental	26
3.2.1 Densímetro digital	26
3.2.2 El Sistema de análisis de imagen	26
3.2.3 Analizador termo-gravimétrico	27
3.3. Metodología experimental	28
3.3.1 Preparación de las soluciones	28
3.3.2 Densidad de la solución de los materiales de pared	28
3.3.3 Evaluación del encogimiento durante el secado	28
3.3.4 Volumen	31

3.3.5	Área de transferencia	31
3.3.6	Densidad de la gota durante el secado	32
3.3.7	Obtención de los datos experimentales del secado isotérmico	32
3.4	Diseño experimental	33
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
4.1	Evaluación de la densidad de las soluciones de los materiales	34
4.2	Encogimiento	34
4.3	Volumen de la gota durante el secado	37
4.4	Área de transferencia durante el secado	37
4.5	Densidad de la gota durante el secado	38
4.6	Curvas de secado isotérmico	39
4.6.1	Efecto de la temperatura en las curvas de secado	41
4.6.2	Efecto del secado a diferentes atmósferas	42
4.6.3	Efecto de diferentes materiales a las mismas condiciones de temperatura y atmósfera de N ₂	43
4.7	Cálculo del no. de sherwood para una geometría esférica	44
4.8	Determinación de la región del régimen regular	45
4.9	Cálculo de la difusividad efectiva	47
4.9.1	Difusividad efectiva para la GM	47
4.9.2	Difusividad efectiva para la MD-10	50
4.9.3	Difusividad efectiva para la GA y AH	50
4.9.4	Comparación de la difusividad efectiva a 60°C para todos los materiales	52
4.10	Cálculo de la energía de activación	53
5.	CONCLUSIONES.	59
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.	61
	APÉNDICE 1 Balance de envoltura para una gota durante el secado	64
	APÉNDICE 2 Obtención de la humedad y su evolución temporal a partir de los datos del TGA.	68
	APÉNDICE 3 Análisis completo para la determinación del volumen Área de transferencia y densidad como función del Contenido de humedad.	70
	APÉNDICE 4 Curvas de secado obtenidas experimentalmente	74
	APÉNDICE 5 Curvas de secado de soluciones de GA y AH al 40 y 35 % de sólidos disueltos.	78
	APÉNDICE 6 Correlaciones para la MD-10 para el cálculo de la Deff	79
	APÉNDICE 7 Correlaciones para la GM para el cálculo de la Deff	86
	APÉNDICE 8 Correlaciones para la GA para el cálculo de la Deff	93
	APÉNDICE 9 Correlaciones para la AH para el cálculo de la Deff	100
	APÉNDICE 10 Deff para todos los materiales a 50, 60, 70 y 80°C	107

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.

En los últimos años la microencapsulación ha recibido gran atención por su importancia tecnológica en el campo de la medicina, farmacéutica, alimenticia, cosmética y petroquímica secundaria. La microencapsulación es una tecnología relativamente nueva que se usa para proteger, estabilizar y liberar lentamente el ingrediente encapsulado (fase activa); la microcápsula tiene la capacidad de preservar una sustancia en un estado finamente dividido y liberarse en cualquier ocasión demandada.

La microencapsulación está definida como la tecnología de los sólidos empacados, líquidos o gases en miniatura, cápsulas selladas que pueden liberar su contenido a tasas controladas bajo condiciones específicas. Generalmente las microcápsulas tienen la habilidad de proporcionar ciertas propiedades funcionales, modificando y mejorando la forma física y las propiedades de una sustancia. (Shahidi y Han, 1993).

En el caso de la industria de los alimentos esta técnica se emplea por una variedad de razones, (Anandaraman y Reineccius, 1986; Shahidi y Han, 1993; Sheu y Rosenberg, 1993), a saber:

1. Protección contra factores ambientales (luz, oxígeno, agua) del material encapsulado.
2. Para disminuir la evaporación o la tasa de transferencia del material encapsulado al ambiente externo.
3. Mejorar la estabilidad del material durante su procesamiento o uso.
4. Para promover fácilmente el manejo del material encapsulado para:
 - Prevenir grumos.
 - Manejar un líquido como un sólido.
 - Promover fácilmente la mezcla del material encapsulado.
5. Encapsular olores, sabores, colorantes, etc.
6. Obtener polvos que fluyan libremente que no se apelmacen y sean fácilmente manejables.

Varias propiedades de la microcápsula pueden cambiar notablemente las aplicaciones del ingrediente encapsulado, incluyendo su composición, mecanismo de liberación, tamaño de partícula, forma física final, y costo. Antes de considerar las propiedades deseadas en los productos encapsulados, los propósitos de la encapsulación deben ser claros. En el diseño del proceso de encapsulación se deben tener claro que propiedades funcionales se desean obtener, como por ejemplo la aplicación del material encapsulado, el tipo de material de pared es muy importante para la formación de la microcápsula y sus propiedades finales, optimizar la concentración del material activo en la microcápsula y la forma de liberación controlada del material encapsulado, así como el costo final de la microcápsula.

1.1 MÉTODOS PARA LA ELABORACIÓN DE MICROCÁPSULAS

Varios métodos han sido propuestos para la producción de microcápsulas. En general, estos métodos pueden ser divididos en tres grupos, (Shahidi y Han, 1993), conocidos como:

Procesos físicos: Secado por aspersión, aspersión de capa, extrusión, cocrystalización, etc.

Procesos químicos: polimerización interfacial, inclusión molecular.

Procesos fisicoquímicos: Coacervación simple o compleja (separación de la fase acuosa), evaporación de solvente en la emulsión (separación de la fase orgánica), solidificación de la emulsión, entrapamiento de liposoma.

La selección del proceso de encapsulación para una aplicación específica está basada en parámetros tales como: tamaño promedio de partícula requerido, propiedades físicas/químicas tanto del núcleo (material encapsulado) como de la capa (material de pared), aplicaciones del material microencapsulado, mecanismo de liberación deseado, escala de manufactura industrial y costo aceptable del proceso.

Las microcápsulas tienen un tamaño entre 0.2 y 5000 μm . Cápsulas más pequeñas que 0.2 μm son muchas veces definidas como nanocápsulas. Un número de términos diferentes son usados para describir los contenidos interiores de las microcápsulas como núcleo, material encapsulado, ingrediente, substrato, agente activo, etc. El material encapsulante también es referido como material transportador, de celda, de cubierta, de pared; este material puede ser seleccionado de una amplia variedad de polímeros naturales o sintéticos, dependiendo del agente activo que quiere ser encapsulado y las características deseadas en las microcápsulas finales (propiedades funcionales), (Ré, 1998).

El método más comúnmente usado para la microencapsulación en la industria de los alimentos es el secado por aspersión ya que este proceso es flexible y económico, usa equipos fácilmente disponibles, y produce partículas de buena calidad. Además, es uno de los primeros métodos usados para la microencapsulación, fue usado a principios de 1930 para encapsular los primeros saborizantes con goma acacia como material de pared, (Judie, 1988).

1.2 MICROENCAPSULACIÓN POR EL MÉTODO DE SECADO POR ASPERSIÓN

El proceso de formación de la microcápsula involucra las siguientes etapas.

1. Preparación de la emulsión.
2. Secado de la emulsión en un secador por aspersión.

1.2.1 PREPARACIÓN DE LA EMULSIÓN.

Esta etapa es muy importante ya que las características y propiedades funcionales de las microcápsulas dependen de la preparación de la emulsión, por lo cual se debe realizar una

adecuada selección del material de pared. Estos pueden seleccionarse de una amplia variedad de polímeros sintéticos o naturales, dependiendo del material de la capa que se desee, al final del proceso de la elaboración de las microcápsulas. La composición de la capa es el principal determinante de las propiedades funcionales de la microcápsula para mejorar el funcionamiento de un ingrediente activo en particular. Un material de pared ideal debe tener las siguientes propiedades, (Shahidi y Han, 1993) :

1. Buenas propiedades reológicas a altas concentraciones y fácil manipulación durante el proceso de encapsulación.
2. Capacidad para dispersar o emulsificar el material activo y estabilizar la emulsión producida.
3. Que no sea reactivo con el material encapsulado durante el proceso de encapsulación y en el proceso de almacenaje prolongado.
4. Capacidad para cerrar y conservar el material activo dentro de su estructura durante el proceso de encapsulamiento o almacenaje.
5. Completa liberación del solvente u otros materiales que sean usados durante el proceso de encapsulación, en el secado, u otras condiciones de desolvatación.
6. Capacidad para proveer la máxima protección al material activo contra las condiciones ambientales (por ejemplo, calor, luz, humedad).
7. Solubilidad en solventes aceptados por la industria de los alimentos, por ejemplo, el agua, etanol, etc.
8. Nula reactividad química con el material activo.
9. Capacidad para conseguir las propiedades de solubilidad de la cápsula deseada y propiedades de liberación del material activo.
10. Que sea más económico que la sustancia activa.

Los materiales de pared deben poseer la habilidad de formar emulsiones estables (relacionado a su fuerte actividad superficial), con un tamaño de partícula homogéneo, además las emulsiones deben tener un alto contenido de sólidos para que al ser secado por aspersión sea un proceso rentable.

1.2.2 SECADO DE LA EMULSIÓN EN UN SECADOR POR ASPERSIÓN.

La técnica del secado por aspersión ha sido ampliamente usada para el secado de alimentos sensibles al calor, fármacos, y otras sustancias, debido a la rápida evaporación del solvente de las microgotas. Aunque la mayoría de las veces es considerado un proceso de deshidratación, el secado por aspersión también puede ser utilizado como un método de encapsulación cuando este atrapa material “activo” dentro de una matriz protectora, la cual es esencialmente inerte al material que está siendo encapsulado. Comparado con otras técnicas convencionales de microencapsulación, esta técnica ofrece la atractiva ventaja de producir microcápsulas en un simple proceso continuo, (Shahidi y Han, 1993).

En el proceso de secado de la emulsión, existe la formación de una red fina y densa (costra) durante el secado en la superficie del material. Las pérdidas del material encapsulado volátil ó no volátil, están gobernadas por la difusión de la fase líquida en el material. Una vez que se forma la costra seca, las pérdidas pueden ocurrir si el material encapsulado puede pasar a través de ella por un mecanismo de difusión, (Ré, 1998).

La microencapsulación en el secado por aspersión es buena en la medida que alcance una alta retención del material encapsulado (buena eficiencia de encapsulación) durante el procesamiento y se conserve durante el almacenamiento, (Ré, 1998).

1.2.3 MATERIALES DE PARED

Los materiales de pared que comúnmente son utilizados para la microencapsulación son los almidones, almidones modificados, las gomas y proteínas, entre otros, algunos de los cuales se describen a continuación, (Shahidi y Han, 1993).

Maltodextrinas.

Las maltodextrinas son polisacáridos nutritivos no dulces que consisten de α -(1→4) ligada a D-glucosa. Para ser llamadas maltodextrinas, ellas deben tener una dextrosa equivalente (DE) con un valor <20 . Si la DE es ≥ 20 , ellas se llaman sólidos de jarabe de maíz. Debido a que las maltodextrinas y los sólidos de jarabe de maíz están relacionadas en términos de sus propiedades y aplicabilidad en la encapsulación del ingrediente alimenticio, se discuten en conjunto. Las maltodextrinas y los sólidos de jarabe de maíz no tienen un efecto estabilizante como emulsión sobre los componentes insolubles en agua. También, las maltodextrinas y los sólidos de jarabe de maíz no son buenos para retener compuestos volátiles durante el proceso de secado por aspersión. Las maltodextrinas y los sólidos de jarabe de maíz varían en la protección otorgada a los ingredientes encapsulados contra la oxidación. Se ha considerado que los sistemas de altos DE son menos permeables al oxígeno y por lo tanto ofrecen mejor protección a los ingredientes encapsulados. También debe tenerse en cuenta que la presencia de glucosa en el sistema de encapsulación tiene un efecto considerable sobre las propiedades antioxidativas. Se tomará a la Maltodextrina DE 10 (MD-10), como material de estudio.

Almidón modificado.

El almidón presenta una situación interesante en el sabor. Debido a la capacidad de la amilosa a formar estructuras hélicas, el almidón puede entrapar moléculas de sabor, además produce complejos muy estables. El almidón sin embargo, es hidrofílico y no ofrece propiedades emulsificantes. Para que un constituyente funcione como emulsificador, debe contener grupos lipofílicos e hidrofílicos. Los almidones modificados usados en la encapsulación han sido químicamente modificados para incorporar grupos lipofílicos dentro de sus moléculas.

Gomas.

Una clase de materiales que siguen siendo explotados por sus capacidades encapsulantes son los hidrocoloídes conocidos comúnmente como gomas. Estos compuestos son polímeros de cadena larga que se disuelven o dispersan en agua para dar un espesor o efecto viscoso. Las gomas son usualmente utilizadas como ingredientes texturales. Ellas también son usadas para efectos secundarios, incluyendo encapsulación, estabilización de emulsiones, suspensión de partículas, control de cristalización. La mayoría de las gomas vienen de plantas como las algas, semillas, árboles exudantes. La goma acacia o goma arábiga es un polímero que consiste principalmente de ácido D-glucorínico, L-ramnosa, D-galactosa, y L-arabinosa, con cerca de 5% en proteína. Esta fracción de proteína es

responsable de las propiedades emulsificantes de la goma. Una propiedad interesante y única de la goma arábica es su baja viscosidad en soluciones acuosas. La mayoría de las otras gomas producen soluciones con alta viscosidad a concentraciones tan bajas como el 1%. Esto debería de ser imposible para atomizar efectivamente estas emulsiones muy viscosas, además estas gomas no son útiles, especialmente como encapsulantes. La goma arábica y la goma de Mezquite se tomarán como materiales de estudio, debido a que ambas se caracterizan por formar emulsiones estables y microcápsulas de buena calidad, (Vernon-Carter y col, 1996).

Proteínas.

Como un importante nutriente en los alimentos, las proteínas poseen excelentes propiedades funcionales y emulsificantes. Estas propiedades les permiten ser un buen material encapsulante para la encapsulación de ingredientes alimenticios. La proteína más comúnmente usada para encapsular ingredientes alimenticios es la gelatina, aunque otras proteínas también son usadas para este propósito. La albúmina de huevo se tomará como material de estudio ya que se caracteriza por formar emulsiones estables.

1.2.4 ANTECEDENTES DE LOS MATERIALES DE PARED.

En la industria se han utilizado una gran diversidad de almidones modificados, maltodextrinas con diferentes equivalentes de dextrosa (DE) y goma arábica, (Anandaraman y Reineccius, 1986). También se han utilizado diferentes carbohidratos y goma acacia para la encapsulación de sabores, (Reineccius, 1991). La realización del estudio para utilizar mezclas de materiales de pared entre la goma arábica y la maltodextrina en diferentes proporciones, mostró que la maltodextrina tiene muy baja capacidad de retención y esta capacidad de retención crece abruptamente al adicionar una mínima cantidad de goma arábica, (Bhandari y col, 1992). Las maltodextrinas carecen de propiedades lipofílicas por lo que constituyen pésimos agentes emulsificantes y tienen una baja capacidad de retención de aceites, aunque brindan una buena protección al aceite que logran encapsular, (Kenion, 1995). También se han realizado mezclas entre las proteínas con las maltodextrinas (DE 5 a 15), encontrándose que una combinación de proteínas y maltodextrina con un alto grado DE forman sistemas de pared efectivos, para la microencapsulación de volátiles, (Sheu y Rosenberg, 1995). También se realizó un estudio de mezclas de biopolímeros utilizados para la microencapsulación de alimento para camarones, entre la goma arábica, goma de mezquite y maltodextrina, (Pedroza-Islas y col, 1999).

1.2.5 SELECCIÓN DE LOS MATERIALES DE PARED.

1.2.5.1 MÉTODO TRADICIONAL.

El método tradicional para la elaboración de las microcápsulas y la evaluación del mejor material de pared y las condiciones del procedimiento de encapsulación, consiste en realizar un número grande de combinaciones de operación y de materiales de pared. Si se usa un secador por aspersión de pequeña escala, este procedimiento de estimación a prueba y error, involucra el consumo de grandes cantidades de materia prima, energía y tiempo.

1.2.5.2 MÉTODO ALTERNATIVO.

Un método alternativo que es más barato y que no consume mucho tiempo, está basado en el análisis de las curvas de secado isotérmico de los materiales de pared; fue propuesto inicialmente por Bangs y Reineccius, 1990, quienes determinaron las curvas isotérmicas de algunos materiales de pared secándolas en charolas en una estufa de convección forzada. En el mismo año Imagi y col, 1990, obtuvieron las curvas de secado isotérmico para una sola gota de emulsión de diferentes materiales de pared. Posteriormente Imagi y col, 1992, realizaron un estudio sobre la difusión de oxígeno para las microcápsulas formadas a partir del secado de una sola gota. Finalmente Matsuno y Adachi, 1993, realizaron un estudio más completo para el secado isotérmico de una sola gota y obtuvieron 4 curvas típicas del secado isotérmico que siguen los materiales de pared, obteniendo así una forma cualitativa para determinar cual material de pared logrará una mejor retención del material encapsulado durante el secado y durante el almacenamiento prolongado de dichas microcápsulas.

El secado es un proceso complejo que involucra la remoción de agua, la cual juega un papel importante química, física y estructuralmente. Inicialmente, la velocidad de secado es controlada por resistencias externas, donde gobierna el proceso convectivo (proceso de secado constante), durante el proceso de secado se incrementan las resistencias internas y estas pueden llegar a ser limitantes siendo así la etapa controlante del proceso (periodo de secado decreciente). La velocidad de secado podría ser controlada por la capacidad del transporte (difusión) del agua del centro hacia la superficie del material; existen diferentes mecanismos para este proceso como es el flujo capilar del líquido, vaporización-condensación, difusión del vapor de agua, difusión del agua líquida; es muy difícil o casi imposible medir cada uno de estos mecanismos de transporte por lo que una opción es agrupar todos estos fenómenos en la medición de una difusividad efectiva. Las curvas obtenidas por Matsuno y Adachi, 1993; muestran cualitativamente cual material tiene una mayor o menor difusividad efectiva ya que en el proceso de secado, las resistencias internas son la etapa controlante y una forma de medir estas resistencias es medir la difusión efectiva del agua.

No existe un método estándar para la determinación experimental de la difusividad efectiva en sólidos, o alimentos líquidos. A partir de las curvas de secado isotérmico se puede calcular la difusividad efectiva utilizando el método simple, el método del régimen regular y el método numérico; las ventajas y desventajas de cada uno de estos métodos se describirán más adelante.

En este trabajo se pretende estimar la difusividad efectiva de diferentes materiales de pared para tener una forma cuantitativa de evaluar las curvas obtenidas por Matsuno y Adachi, 1993 y así poder establecer un criterio para seleccionar a los mejores materiales de pared que aseguren una buena retención del material encapsulado durante el proceso de formación de la microcápsula, es decir, durante el secado de la emulsión y durante periodos prolongados de almacenamiento.

CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES DEL SECADO Y DEL CÁLCULO DE LA DIFUSIVIDAD EFECTIVA.

2.1 TEORÍA DEL SECADO.

El secado como operación unitaria requiere de la transferencia simultánea de calor y masa, en la interfase. En una operación típica de secado con aire, un sólido húmedo es colocado en un ambiente con aire caliente circulando, causando la evaporación del agua del cuerpo. Varios mecanismos de transferencia presentes en el secado son mostrados en el modelo físico de la Figura 2.1. Los efectos de la transferencia de calor y masa son representados separadamente para facilitar la comprensión, pero ellos ocurren simultáneamente, (Stanley y Aguilera, 1999).

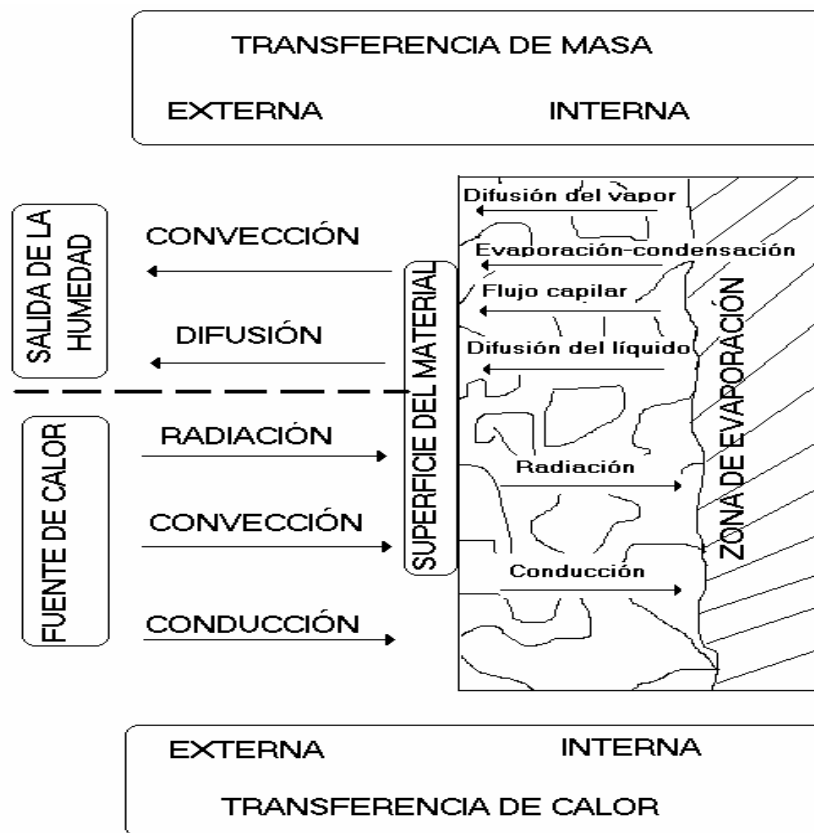


Figura 2.1 Transferencia de calor y masa durante el secado de alimentos y los principales mecanismos de transporte.

El calor es transportado de los alrededores de la superficie del material por radiación, convección o conducción. En el caso común, de aire caliente, la convección es el mecanismo predominante. El calor que llega a la superficie es transportado a la zona de evaporación generalmente por conducción y radiación, pero es influenciado enormemente por las características de la microestructura como la porosidad. El calor que llega a la interfase provoca la vaporización del agua, y el vapor producido es transportado del interior

del sólido hacia la superficie. Los mecanismos de transporte del agua líquida y vapor de agua son importantes en el secado, para determinar la difusión del agua.

El modelo físico ciertamente muestra que la transferencia de calor y masa entre la superficie del sólido y la zona de evaporación es altamente dependiente de la microestructura del producto. La velocidad de transferencia puede ser expresada matemáticamente como:

$$\text{Velocidad} = \text{coeficiente de transferencia} \times \text{la fuerza motriz}$$

La fuerza motriz de la transferencia de calor es una diferencia de temperaturas entre el aire y el sólido mientras que para la transferencia de masa puede ser expresada como una diferencia de humedades o de presiones parciales. Las fuerzas motrices para la transferencia de calor y masa son variables termodinámicas, todos los efectos de la microestructura son agrupados en el coeficiente de velocidad de transferencia. En algún instante durante el secado uno de los mecanismos de transferencia, se vuelve más pequeño y requiere una fuerza motriz mucho más grande ya sea de temperatura o concentración; esta es la velocidad limitante o el paso controlante.

Inicialmente, la velocidad de secado es controlada por resistencias externas, pero en el proceso de secado usualmente incrementan las resistencias internas y llegan a ser el paso controlante. La velocidad de secado es controlada por la capacidad del transporte del agua del centro hacia la frontera.

2.1.1 PERIODOS DE SECADO.

Todos los materiales que se someten a un proceso de secado tienen un comportamiento similar, aunque el comportamiento real es característico y único en cada material debido a la naturaleza física, química y estructural de este.

Para el secado de alimentos líquidos o sólidos se tiene el mismo comportamiento, inicialmente un material húmedo con cierto tamaño (por ejemplo una gota de leche) puede tener un alto contenido de humedad (X_0). Con la evaporación del agua libre en la superficie, ocurre un encogimiento apreciable, hasta que una estructura sólida es formada con un contenido de humedad promedio (X), el contenido de humedad aun esta uniformemente distribuida en el interior de la gota, pero ahora el agua puede ser transportada del interior hacia la superficie (interfase) por mecanismos de difusión

La relación del agua promedio contenida en el sólido contra el tiempo es conocida como la curva de secado; es dividida en el periodo de velocidad de secado constante (primer periodo) y el periodo de velocidad de secado decreciente (segundo periodo) con el contenido de humedad crítica X_c separando los dos periodos como lo muestra la figura 2.2.

Si el material esta inicialmente húmedo puede suponerse que en su superficie contiene una delgada película de agua y la evaporación toma lugar en la superficie a la temperatura de bulbo húmedo.

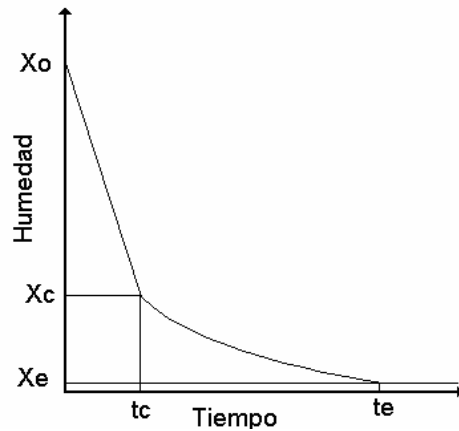


Figura 2.2 Curva característica de secado

Una base cuantitativa de las curvas de secado se describe en la figura 2.3. Durante el periodo inicial, la velocidad de evaporación o la velocidad de secado permanece constante bajo un contenido de humedad promedio hasta que alcanza el valor de la humedad crítica X_c , como se muestra a continuación.

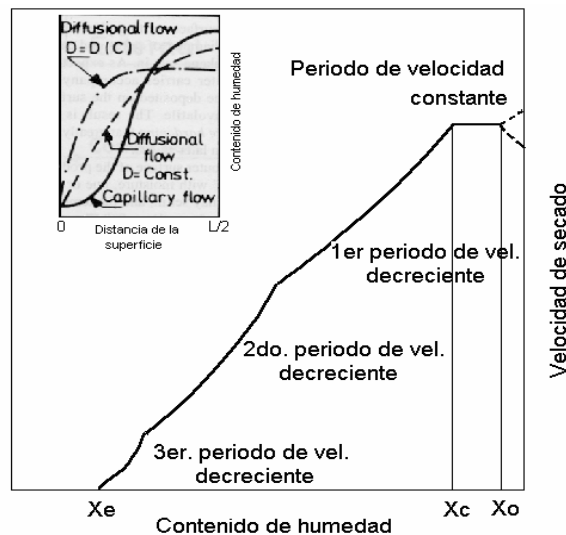


Figura 2.3 Curva característica de los periodos de secado.

En el periodo de secado constante el principal mecanismo de transporte de masa es el flujo capilar del agua líquida. Aunque también puede existir la difusión del líquido. El mecanismo interno del flujo del agua no afecta la velocidad de secado. Cuando el agua de la superficie del material llega a ser insaturado (áreas parcialmente secas) uno o más periodos de velocidad decreciente puede presentarse y la temperatura crece continuamente del punto de bulbo húmedo. Un primer periodo de velocidad decreciente comienza cuando la película de agua superficial ya no es continua. Este periodo es llamado algunas veces el estado funicular y la superficie ocupada por el agua líquida disminuye, la velocidad de evaporación también disminuye y la difusión del vapor hacia la zona de la superficie es el

mecanismo predominante. En un segundo periodo de velocidad decreciente, la evaporación superficial disminuye en el sólido, la velocidad de secado disminuye abruptamente y es controlado por la velocidad interna del movimiento de la humedad. La humedad podría mantenerse en capilares finos, y migrar a la fase vapor principalmente por evaporación-condensación. En el tercer periodo de velocidad decreciente comienza cuando el agua existe en pequeñas porciones en el interior del material. El proceso lentamente se aproxima al equilibrio cuando la vaporización del agua es igual a la condensación y cuando la diferencia de la presión parcial entre el interior del material y el aire es pequeña.

La velocidad de secado y los perfiles de humedad tienen una interacción entre la microestructura y las condiciones de secado. Una compactación extrema en la microestructura da como resultado una baja velocidad de secado controlado por la difusión interna e impone varias restricciones al proceso:

- Ausencia indeseable de un gradiente de humedad abrupto del movimiento del líquido que puede conducir a esfuerzos estructurales y rompimientos internos.
- Minimización de las reacciones enzimáticas y microbianas altamente favorecidas por condiciones de humedad intermedias y altas.

Las partes cercanas a la superficie se secan más rápidamente y tienen una mayor tendencia hacia el encogimiento que las capas interiores, resultando en el desarrollo de esfuerzos cortantes, que pueden ocasionar un desquebrajamiento o rompimiento de la superficie del material. Por lo antes mencionado es importante tomar en cuenta el encogimiento durante el secado.

El encogimiento de materiales de alimentos durante el secado con aire tiene efectos adversos en la calidad de los productos. En algunas frutas y vegetales el encogimiento es extenso y afecta la velocidad de secado y las propiedades funcionales y físicas del producto; el comportamiento del encogimiento de diferentes materiales de alimentos (resultado de diferentes formas de las partículas y micro estructuras de cada material) fueron observados y clasificados por Luyben y col,1980; como lo muestra la figura 2.4, donde el comportamiento típico durante el secado depende de la naturaleza del material obteniéndose los siguientes tipos de encogimiento.






TIPO	COMPORTAMIENTO DEL SECADO	DESCRIPCIÓN
I		SIN ENCOGIMIENTO
II		ENCOGIMIENTO PERFECTAMENTE HOMOGÉNEO
III		ENCOG. PERF. HOMOG. -Primero externo -Después interno
IV		ENCOG. HOMOGÉNEO -Primero Homogéneo -Después con arrugamiento (area superficial constante)
V		COMBINACION DE III & IV

Figura 2.4 Representación esquemática de varios tipos de comportamiento del Encogimiento

El Tipo I, sin encogimiento (grasa animal), Tipo II, encogimiento perfectamente homogéneo (solución de glucosa), Tipo III, encogimiento perfectamente homogéneo, primero externo y después interno (leche descremada y extracto de café), Tipo IV, encogimiento homogéneo, primero perfecto y después con arrugamiento, pero manteniendo un área superficial constante (manzana), y el tipo V que es una combinación del tipo III y IV (papa). Los tipos III y V desarrollan una estructura interna con huecos debido al proceso de encogimiento interno.

Es importante considerar que los gradientes de humedad en el material inducen esfuerzos micro estructurales que inducen o dirigen al encogimiento. La velocidad de remoción de agua influye en la magnitud del encogimiento de alimentos de tejidos finos, durante el secado con aire caliente. Si el secado es lento, los esfuerzos internos son minimizados y el material encoge casi uniformemente en una coraza sólida. Sin embargo, si el secado es rápido la superficie se seca mucho más rápido que el centro, provocando una tensión permanente que preserva las dimensiones originales del material, pero causa numerosos rompimientos y huecos en el interior, como se muestra en la figura 2.5.

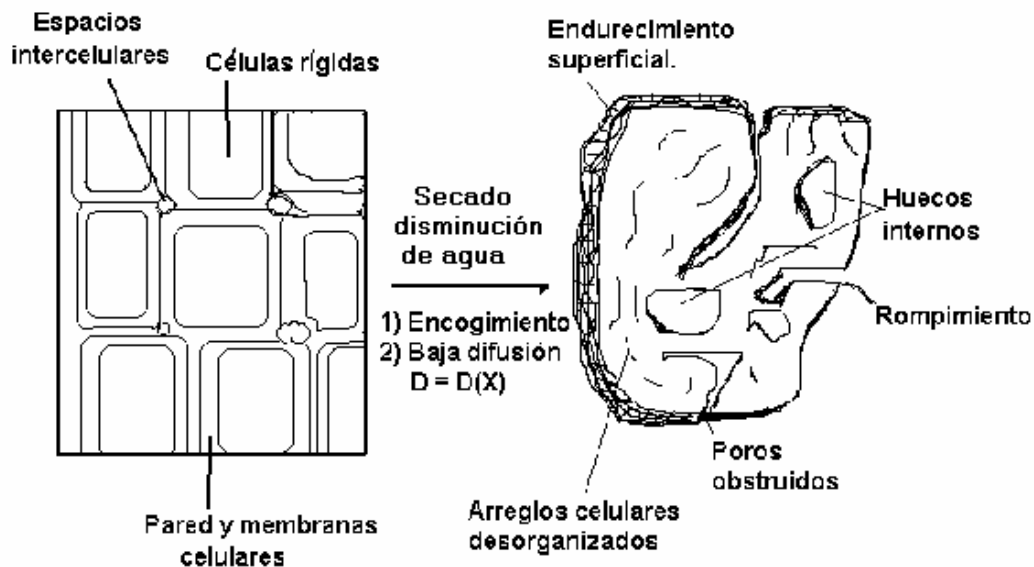


Figura 2.5. Cambios microestructurales del secado con aire caliente de materiales de tejidos finos como los vegetales

Varios autores asocian el encogimiento con la temperatura de transición vítrea de la matriz de los componentes solubles (azúcares), aunque otros le dan más importancia a la estructura celular de los materiales. Una revisión de la temperatura de transición vítrea y gomosa explican los cambios estructurales durante el secado con aire y parece ser la base del estudio del secado por liofilización de soluciones de azúcares y polisacáridos donde se ha encontrado un encogimiento mínimo a menos que la temperatura de la matriz seca exceda la temperatura de colapso (T_c), (Bellows y King, 1973).

Todo lo anterior está relacionado con el secado en general, para el caso de la formación de las microcápsulas un método de secado ampliamente utilizado es el secado por aspersión, (Judie, 1988; Ré, 1998). Toda la teoría vista anteriormente es aplicable a este tipo de secado.

2.2 SECADO POR ASPERSIÓN.

El método más comúnmente usado para la microencapsulación y en especial en la industria de los alimentos es el secado por aspersión ya que este proceso es flexible y económico, usa equipos fácilmente disponibles, y produce partículas de buena calidad.

En general, las microcápsulas producidas por el secado por aspersión son del tipo matriz. El material encapsulado existe como micropartículas o microgotas distribuidas dentro de la matriz del sólido seco (material de pared), aunque la distribución de tamaño de la cápsula durante la microencapsulación es una función de muchos parámetros de proceso, los resultados típicos del secado por aspersión para la formación de microcápsulas son menores a 100 μm en tamaño, (Ré, 1998).

La preparación de la dispersión o emulsión para ser procesada es el primer paso involucrado dentro del proceso de encapsulación por medio del secado por aspersión. El proceso comienza con la preparación de una solución de la matriz sólida para la cual el material activo es encapsulado. La matriz seleccionada de acuerdo a la aplicación final de las microcápsulas es disuelta en un solvente, donde el núcleo activo es insoluble (sólido) o inmisible (líquido).

El material activo es añadido a la solución de pared. Una mezcla vigorosa da una dispersión (para sólidos) o una emulsión (para microgotas líquidas). Al último, la emulsión creada debe tener gotas muy pequeñas y uniformes para mejorar la estabilidad y prevenir la coalescencia de las microgotas durante el proceso de secado. El hecho, es que la mayoría de los materiales activos están en estado líquido y son insolubles en soluciones acuosas, además pueden ser encapsulados a partir de sus emulsiones, las cuales son usualmente del tipo aceite en agua.

La mezcla material activo/material de pared (emulsión o dispersión) es alimentada al secador por aspersión, donde ésta es sometida a las típicas y bien conocidas etapas sucesivas del proceso de secado:

La mezcla material activo/material de pared es asperjada en forma de microgotas por un atomizador; el flujo de aire caliente a cocorriente o contracorriente hace contacto con las partículas atomizadas y evapora el agua. Puesto que el secado por aspersión es un proceso muy rápido, la composición física de la gota es fija y refleja en su estructura las partículas de polvo resultantes. Las partículas secas, consistentes de matrices secas en las que el material encapsulado se mantiene en una microdispersión, caen a través del medio gaseoso hasta el fondo del secador y son recolectadas.

En el proceso de secado de las microgotas, existe la formación de una red densa en la superficie del material durante el secado. Las pérdidas del material encapsulado, están gobernadas por la difusión de la fase líquida durante el secado y una vez que la microcápsula se ha formado, pueden ocurrir pérdidas si el material encapsulado puede pasar a través de la matriz, por un mecanismo de difusión. Por lo tanto cada material de pared utilizado para la microencapsulación tiene una mayor o menor capacidad de retención del material encapsulado.

2.3 ANTECEDENTES DEL SECADO DE LOS MATERIALES DE PARED.

Varios investigadores; Bangs y Reineccius, 1990; Imagi y col, 1990; Matsuno y Adachi, 1993; han tratado de medir la capacidad de retención de los materiales de pared estudiando las curvas de secado isotérmico, pero solo lo han hecho de una forma cualitativa. La tendencia de los materiales de pared a formar una red fina y densa durante el secado es difícil de evaluar, es caracterizado por la dependencia de la tasa de secado isotérmico sobre el contenido de humedad. La tasa de secado isotérmico es gobernada por la tasa de difusión del agua en el material de pared. Además, esto puede reflejar las características de la matriz del material de pared. Las curvas características de secado, son agrupadas dentro de 4 tipos como se muestran esquemáticamente en la Figura 2.6 y descritas abajo. Matsuno y Adachi, 1993.

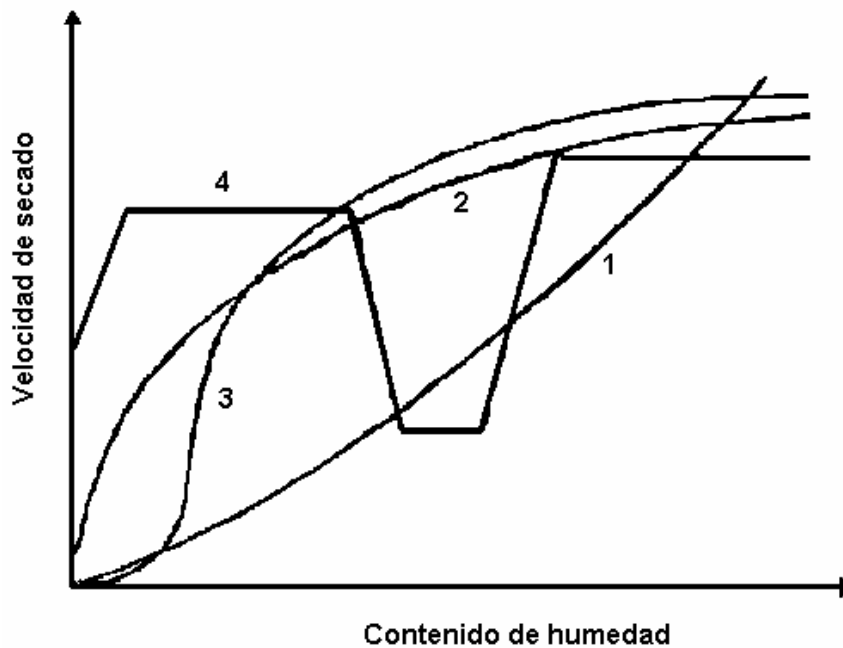


Figura 2.6 Curvas características del secado isotérmico de varios materiales de pared

Curva tipo 1. La tasa de secado disminuye rápidamente como el contenido de agua, la curva es cóncava y las pendientes ascendentes. Esto indica que una red densa se forma al inicio del secado. La maltodextrina, pullulan, goma arábica y gelatina, todas ellas forman una red densa debido a su estructura bidimensional y dan como resultado tales curvas.

Curva tipo 2. La disminución en la tasa de secado es pequeña cuando el contenido de humedad es alto, pero la tasa disminuye cuando el contenido de humedad es menor, la curva es convexa y las pendientes ascendentes. Esto indica que una fase densa no forma una etapa primaria en el secado. Sustancias de alto peso molecular y con una estructura tridimensional deberían formar fácilmente una red tridimensional, el caseinato de sodio y la albúmina forman tales curvas.

Curva tipo 3. La curva es convexa a contenidos de humedad altos y cóncavos a contenidos de humedad bajos, la tasa de secado cae rápidamente a un contenido de humedad intermedio. Se obtiene la curva cuando se utilizan sacáridos con bajo peso molecular y que no cristalizan fácilmente. Una solución de glucosa también da una curva como esta y permanece húmeda aún después de prolongar el secado. La matriz probablemente no sea densa.

Curva tipo 4. El secado de la solución disminuye como se muestra en la curva, y es típica por la formación de cristales en la solución. El manitol, el cual es cristalizado fácilmente por deshidratación, da tales curvas.

Varios materiales de pared, incluyendo polisacáridos, proteínas y surfactantes de alto y bajo peso molecular, han sido utilizados como materiales de pared. Este método solo determina cualitativamente la capacidad de retención del material encapsulado, por lo que la selección del material de pared adecuado debe ir acompañado por los criterios establecidos en el capítulo 1.

Las investigaciones realizadas para el secado isotérmico de una emulsión (agua, material de pared y material a encapsular) y de una solución de materiales de pared (agua, material de pared), revelaron que las curvas de secado isotérmico son muy similares o iguales, (Imagi y col, 1990), ya que durante el secado isotérmico la etapa controlante es la difusión del agua.

2.4 CÁLCULO DE LA DIFUSIVIDAD EFECTIVA.

La segunda ley de Fick descrita por la ecuación (2.1), es usada para describir la curva de secado y la transferencia de masa durante el secado, existen diferentes formas de resolver esta ecuación analíticamente o numéricamente solo se necesita saber si la difusividad es constante o es función de la humedad si es así esta ecuación no tiene solución analítica y debe solucionarse numéricamente o apoyarse de otros métodos como el régimen regular que toma en cuenta esta funcionalidad, además de considerar el encogimiento.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla(D_{eff} \nabla X) \quad (2.1)$$

2.4.1 MÉTODOS PARA EL CÁLCULO DE LA DIFUSIVIDAD EFECTIVA, UTILIZANDO LAS CURVAS DE SECADO ISOTÉRMICO.

No existe un método estándar para la determinación experimental de la difusividad del agua en sólidos, o alimentos líquidos. Los métodos usados son resumidos por Zogzas y col, 1994.

- Cinéticas de sorción
- Métodos de permeación.
- Curvas de distancia-concentración.
- Técnicas de secado.

Para el caso de las técnicas de secado, las muestras son colocadas en un secador y la difusividad de la humedad es calculada de los datos de secado. Todos los métodos de secado son basados en la ecuación de difusión de Fick, y existen diferentes metodologías de solución al respecto.

2.4.2 MÉTODO SIMPLE.

La ecuación de Fick es resuelta analíticamente para ciertas geometrías simples considerando que el coeficiente de transferencia de masa superficial, es suficientemente alto, además, que el contenido de humedad del material en la superficie esta en equilibrio con las condiciones del aire. Las condiciones del aire pueden ser constantes, y la difusividad de la humedad también se puede considerar constante (independiente del contenido de humedad del material) para cada temperatura. La solución analítica para una placa, un cilindro y una esfera tiene la forma de las series de Fourier, y la convergencia de la serie cuando no hay resistencias externas, es dependiente del tiempo de secado, para un conjunto pequeño de datos del proceso la serie converge lentamente pero para grandes periodos de tiempo esta convergencia llega a ser más rápida de tal manera que todos los términos llegan a ser despreciables excepto el primero.

La aplicación de este método, se resume en la figura. 2.7. La solución analítica para una esfera esta dada por la ecuación 2.2. En el Apéndice 1 se muestra el desarrollo seguido para obtener la ecuación de la segunda ley de Fick para coordenadas esféricas.

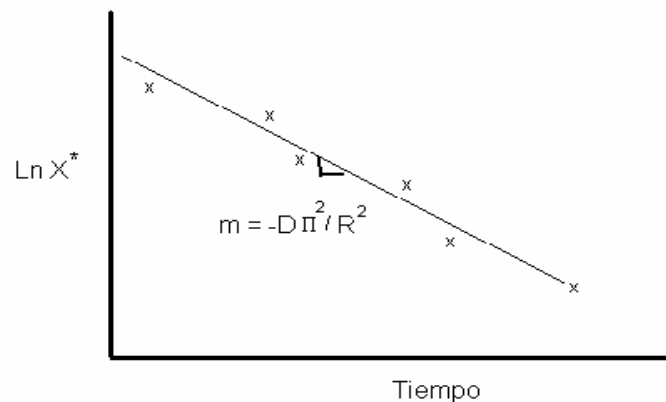


Figura 2.7 Método simplificado, obtención de la difusividad efectiva a partir de la pendiente.

Para la estimación de la difusividad de la humedad se grafica la relación de la humedad adimensional $(X-X_e/X_o-X_e)$ obtenidos de los datos experimentales, contra el tiempo en un diagrama semilogarítmico. Esta gráfica debe ser una línea recta sobre el primer periodo de velocidad de decaimiento, pero ésta podría desviarse a etapas de secado posteriores. La pendiente de esta línea recta es considerada igual a la cantidad $\left(\frac{\pi^2 D_{eff}}{R^2}\right)$, de donde la difusividad efectiva (D_{eff}) es determinada considerando tiempos suficientemente largos, como se muestra en la ecuación (2.3)

$$X^* = \frac{X - X_e}{X_o - X_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \text{Exp}\left(-n^2 \frac{\pi^2 D t}{R^2}\right) \quad (2.2)$$

Tomando solamente el primer término y linealizando la ecuación.

$$\text{Ln}X^* = \text{Ln}\left(\frac{6}{\pi^2}\right) + \left(-\frac{\pi^2 D_{eff}}{R^2}\right)t \quad (2.3)$$

Ejemplos del uso de este método pueden ser encontrados en la literatura para una gran cantidad de materiales alimenticios, (Zogzas y col, 1994).

El método no puede ser usado en los casos en que la difusividad dependa fuertemente del contenido de humedad y tampoco considera el encogimiento. La difusividad como función del contenido de humedad puede ser aproximada por métodos numéricos. A esta solución también se pueden incorporar los efectos del encogimiento. Este método es muy dependiente de la longitud característica de la muestra.

2.4.3 MÉTODO DEL RÉGIMEN REGULAR.

Schoeber desarrolló el método del régimen regular para determinar el coeficiente de difusividad efectivo como función de la humedad. A partir de las curvas de secado isotérmico, donde la velocidad de secado esta gobernada por la transferencia de masa dentro del material, (Tong y Lund, 1990).

El proceso de secado puede dividirse en dos periodos, en el primer periodo la distribución inicial de la humedad juega un papel importante por lo que una distribución inicial irregular afecta a la distribución de la humedad, al inicio del secado, este periodo es llamado el periodo de penetración y consta de una velocidad de secado constante que va desde una humedad inicial hasta una humedad crítica. El segundo periodo es el régimen regular, y se caracteriza por que la humedad en el material no depende de la distribución inicial y consta de una velocidad de secado decreciente que va de la humedad critica hasta una humedad de equilibrio del material seco con el aire que lo rodea, (Tong y Lund, 1990).

Para la aplicación de este método, se debe encontrar el intervalo de humedades en el que se tiene el periodo del régimen regular durante el proceso de secado isotérmico, si este periodo

existe, todas las curvas del mismo material y geometría a una temperatura, con diferentes humedades iniciales, convergerán hacia una sola curva llamada curva patrón. A partir de ese contenido de humedad se lleva a cabo el régimen regular. (Schoeber y Thijssen, 1977; Luyben y col, 1980; Tong and Lund, 1990; Yoshida y col, 1991; Inazu and Kawasaki, 2000).

Una vez localizado el intervalo de humedades en las que se lleva a cabo el periodo del régimen regular se debe calcular el parámetro flux (F) ecuación (2.4), el cual está definido como: (Luyben y col, 1980).

$$F = \frac{j_w \rho_{ss} R_{ss}}{D_o \rho_{so}^2} \quad (2.4)$$

donde:

- F es el parámetro flux (adimensional).
- j_w es el flux de agua ($\text{gH}_2\text{O}/\text{cm}^2 \text{ min}$).
- ρ_{ss} es la densidad de la muestra seca ($\text{g ss}/\text{cm}^3 \text{ muestra}$).
- R_{ss} es el radio de la muestra seca (cm).
- $D_o \rho_{so}^2$ es una constante dimensional con valor numérico de 1 (ver Apéndice 1)

El flux de agua se calcula a partir de los datos obtenidos experimentalmente de la curva de secado isotérmico, como lo muestra la ecuación (2.5)

$$j_w = - \left(\frac{w_{ss}}{S(X)} \right) \left(\frac{dX}{dt} \right) \quad (2.5)$$

donde:

- j_w es el flux de agua ($\text{gH}_2\text{O}/\text{cm}^2 \text{ min}$).
- w_{ss} es el peso del sólido seco(g).
- $S(X)$ es el área de transferencia de masa (constante o como función de la humedad) (cm^2).
- X es el contenido promedio de humedad de la muestra ($\text{gH}_2\text{O}/\text{gss}$).
- t es el tiempo de secado (min).

$-\left(\frac{dX}{dt}\right)$ son obtenidos a partir de los datos experimentales($\text{gH}_2\text{O}/\text{gss.min}$).

En el Apéndice 2 se muestran las ecuaciones para calcular X y $-\left(\frac{dX}{dt}\right)$, a partir de los datos obtenidos por medio del TGA durante el secado isotérmico de una gota de biopolímeros.

Calcular el coeficiente de difusividad reducido como lo muestra la ecuación (2.6), donde se promedia la difusividad reducida a través del contenido de humedad del material en el régimen regular.

$$\overline{D_r} = \frac{1}{X - X_e} \int_{X_e}^X D_r dX \quad (2.6)$$

donde:

$\overline{D_r}$ es la difusividad reducida promedio (adimensional).

X_e es la humedad en el equilibrio (g_{H2O}/g_{SS}).

D_r es la difusividad reducida (adimensional).

La difusividad reducida se obtiene al adimensionalizar la ecuación (2.1), (ver Apéndice 1); la difusividad reducida esta definida por la ecuación (2.7)

$$D_r = \frac{Deff \rho_s^2}{D_o \rho_{so}^2} \quad (2.7)$$

donde:

$Deff$ es la difusividad efectiva del agua (cm²/s)

ρ_s es la densidad de la gota como función del contenido de humedad (g/cm³)

Durante el los cálculos numéricos se deben realizar los cambios de unidades que sean necesarios para garantizar la homogeneidad dimensional.

También es necesario calcular el número de Sherwood Sh_d , el cual esta definido por la ecuación (2.8).

$$Sh_d = \frac{2F}{(X - X_e) \overline{D_r}} \quad (2.8)$$

al sustituir la ecuación (2.6) en la ecuación (2.8) y despejando D_r , se obtiene la ecuación (2.9).

$$D_r = \frac{d}{dX} \left(\frac{2F}{Sh_d} \right) \quad (2.9)$$

con esta ecuación se puede calcular la difusividad efectiva si se conoce el número de Sherwood, Sh_d .

Schoeber analizó la influencia de la dependencia del coeficiente de difusividad con la humedad por medio de la solución numérica de la segunda ley de Fick para diferentes geometrías, considerando una concentración superficial constante (no hay resistencias externas). Algunas relaciones de la difusividad como función de la humedad se muestran en la tabla 2.1, (Schoeber y Thijssen, 1977).

D_r	Difusividad reducida
1	Difusión constante
X^a	Ley de potencias
$1+aX$	Función lineal
$\exp(aX)$	Función exponencial

Tabla 2.1. Relaciones matemáticas para la funcionalidad del coeficiente de difusión reducido dependiente de la humedad

Si se conoce la relación matemática de la función del coeficiente de difusividad y los datos experimentales del secado isotérmico, se puede calcular el Sh_d con la ecuación (2.8).

Al graficar Sh_d vs $\left(\frac{d \ln F}{d \ln(X - X_e)}\right)$ para las diferentes relaciones del coeficiente de difusividad se observa una sola tendencia característica para la geometría cartesiana, como se muestra en la figura 2.8.

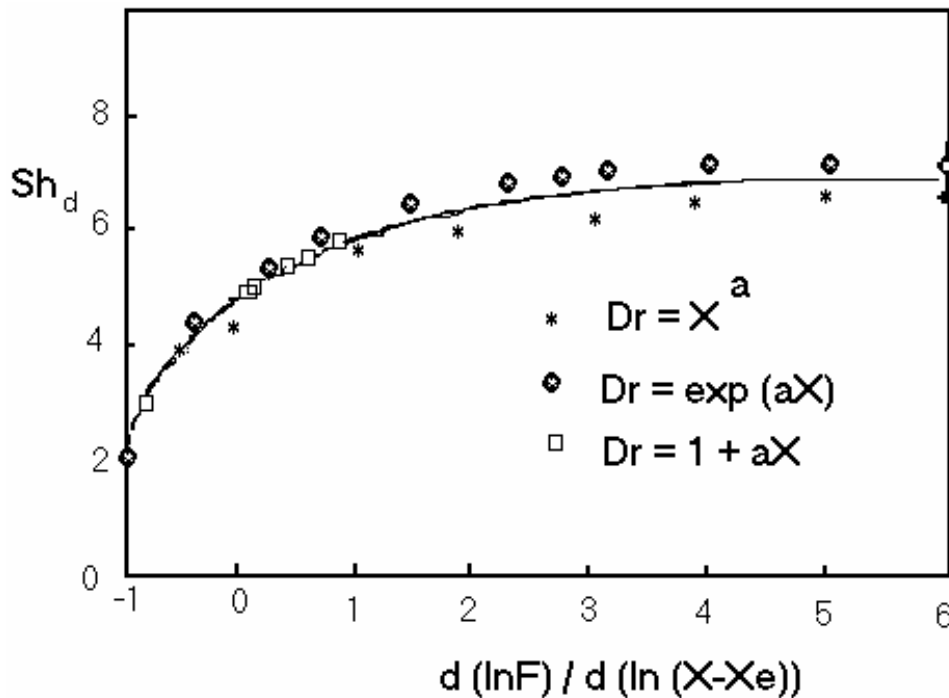


Figura 2.8 Relación entre el número de Sh_d y $\left(\frac{d \ln F}{d \ln(X - X_e)}\right)$ durante el régimen regular para varias relaciones del coeficiente de difusividad, para una geometría cartesiana. Schoeber y Thijssen, 1977.

En la figura 2.9, se muestran las curvas típicas para las geometrías cartesiana, cilíndrica y esférica, para determinar el $Sh_{d, \text{sin-encogimiento}}$; para considerar el encogimiento fue

desarrollada una corrección para el cálculo del número de Sherwood, (Luyben y col, 1980).

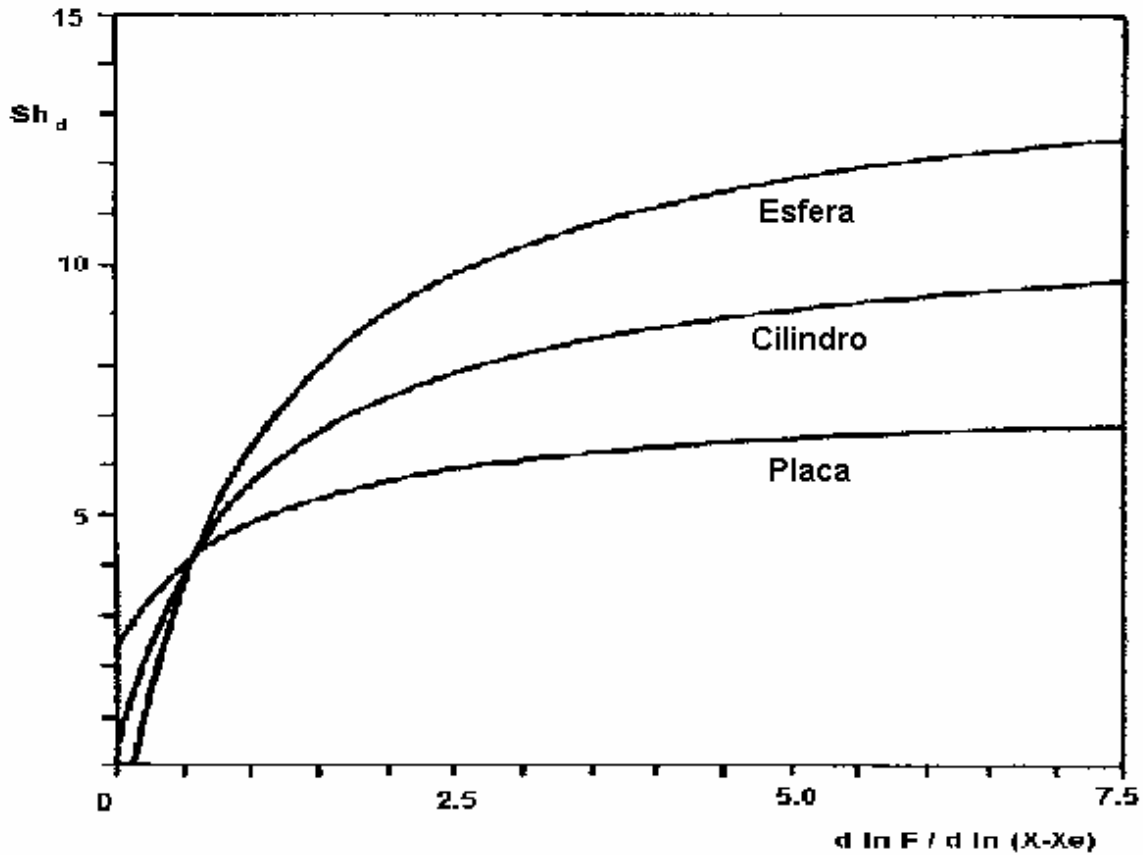


Figura 2.9 Gráfica para calcular el Sh_d para una geometría cartesiana con o sin encogimiento y cilíndrica y esférica, sin encogimiento.

Para materiales que durante el secado sufren encogimiento se debe hacer una corrección al número de Sherwood, como lo muestran las ecuaciones (2.10) – (2.12)

$$Sh_{d,con-encog} = Sh_{d,sin-encog} + \Delta Sh_d \quad (2.10)$$

donde:

$$Sh_{d,sin-encog} \text{ se calcula a partir de la grafica de la figura 2.9.}$$

Para una geometría cilíndrica,

$$\Delta Sh_d = 10.87 \left(\left(1 + \frac{X \rho_{ss}}{1000} \right)^{1/2} - 1 \right) \quad (2.11)$$

Para una geometría esférica,

$$\Delta Sh_d = 14.39 \left(\left(1 + \frac{X \rho_{ss}}{1000} \right)^{2/3} - 1 \right) \quad (2.12)$$

donde:

X es el contenido promedio de humedad de la muestra (g_{H_2O}/g_{SS}).

R_{ss} es el radio de la muestra seca (cm).

A partir de la figura 2.9, se puede desarrollar una ecuación empírica utilizando una regresión no lineal; para el caso de coordenadas cilíndricas, se tiene la siguiente expresión. (Tong y Lund, 1990):

$$\chi = \frac{d \ln F}{d \ln(X - X_e)} \quad (2.13)$$

$$Sh_{d, \sin-encog} = Exp(1.74 + 0.43(\ln \chi) - 0.076(\ln \chi)^2 - 0.0034(\ln \chi)^3) \quad (2.14)$$

Lo mismo se podría hacer para el caso de la curva característica para las coordenadas cartesianas y esféricas. Así se conoce el número de Sherwood a partir de los datos experimentales y de la figura 2.9, durante el secado.

El encogimiento perfectamente homogéneo es la suposición más común, donde el efecto del encogimiento es considerado dentro de la metodología para calcular la $Deff$; esta consideración no siempre es correcta. Algunos investigadores calcularon el área de transferencia de masa para el caso en el que hay encogimiento, encontrando así una función matemática que describe el área como función de la humedad (durante el secado), $S(X)$, (Inazu y Kawasaki, 2000).

El método del régimen regular es mucho más complicado que el método simple y necesita interpolaciones y diferenciaciones sucesivas de los datos experimentales de secado. El error relativo es menor al 5%. El método puede ser aplicado para contenidos de humedad relativamente bajos (1.5 kg_{H_2O}/kg_{SS} o menos); ejemplos del uso de este método para alimentos fueron reportados por Schoeber y Thijssen, 1977; Luyben y col, 1980; Tong y Lund, 1990; Yoshida y col, 1991; Inazu and Kawasaki, 2000.

Para tener más precisión en el cálculo de la difusividad efectiva utilizando este método es necesario hacer uso de la computadora y en especial del software que nos permita un adecuado manejo de los datos y gráficos. En este trabajo se utilizó el Excel y el Origin.

En la figura 2.10, se muestra el diagrama de flujo que resume la aplicación del método del régimen regular.

Los siguientes parámetros son encontrados experimentalmente:

$$w_{ss}, \lambda, \rho_s, \rho_{ss}, A(X), X, \left(-\frac{dX}{dt}\right)$$

El número de Sherwood es encontrado a partir de la figura 2.9, para el caso en el que no hay encogimiento, cuando si existe encogimiento se calcula el número de Sherwood con las ecuaciones (2.10) a (2.12), dependiendo de la geometría que se este usando.

METODOLOGÍA DE CALCULO DE LA $D_{\text{eff}}(X)$

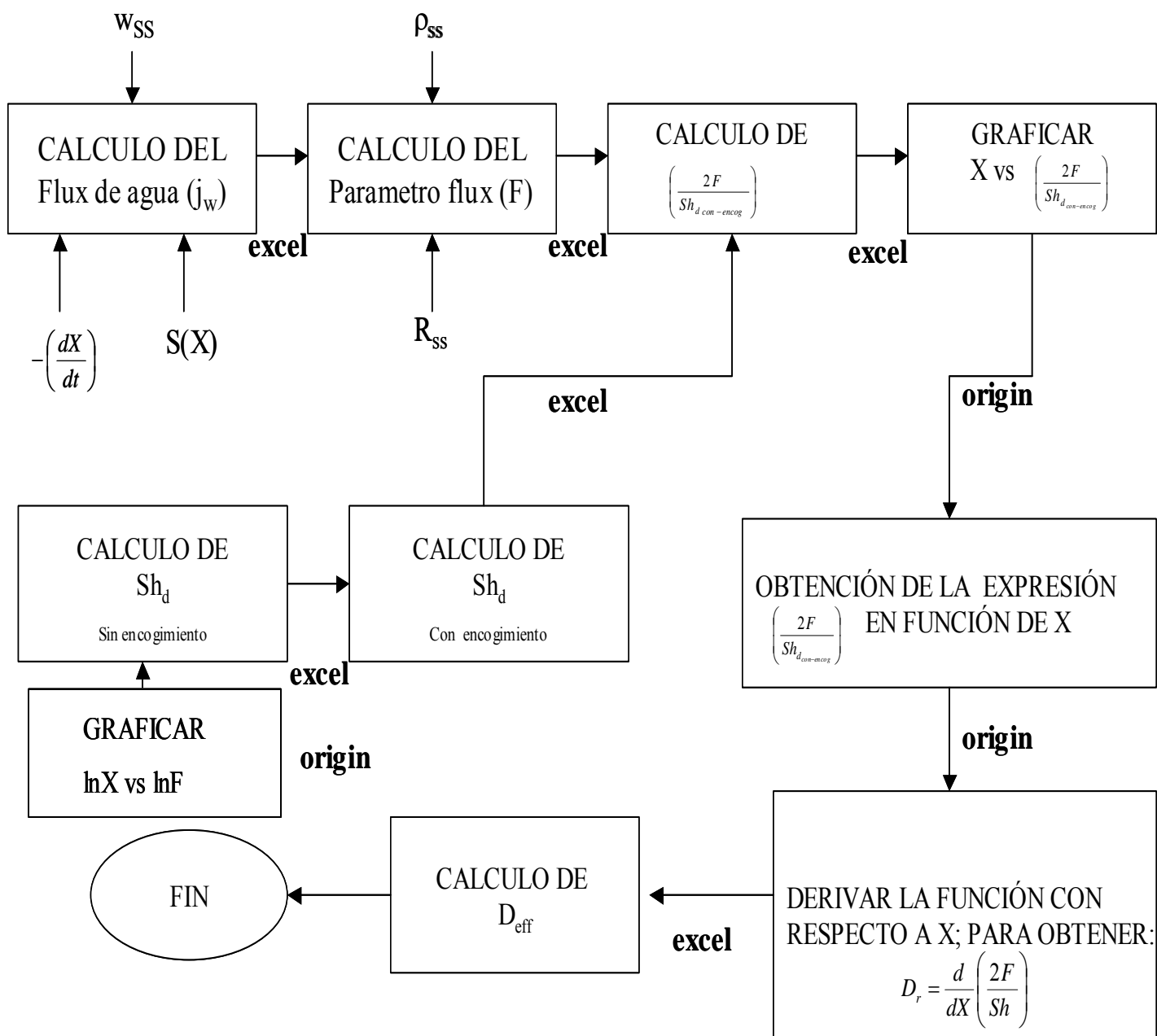


Figura 2.10. Diagrama de flujo que resume la metodología del régimen regular para el cálculo de la difusividad efectiva como función del contenido de humedad; considerando

el encogimiento durante el secado.

2.4.4 MÉTODO NUMÉRICO.

El método de análisis de regresión puede considerarse como una generalización de los otros dos tipos de métodos. Puede estimar simultáneamente algunas propiedades de transporte adicional, (Marinos y Maroulis, 1995).

La solución numérica puede predecir curvas con sorprendente exactitud y velocidad, pero no podrían predecir nunca el modelo apropiado. Este es adivinado, y justificado estadísticamente por los investigadores. Una aproximación numérica podría necesitar de un profundo conocimiento del fenómeno del secado, para analizar los resultados obtenidos.

El procedimiento de este método puede resumirse a continuación.

- Se crea un conjunto de ecuaciones diferenciales que gobiernan el fenómeno.
- Se fija la geometría y las condiciones de frontera.
- La difusividad puede ser introducida al modelo como un modelo paramétrico, del contenido de humedad local, de la temperatura, u otras propiedades deseadas (por ejemplo la porosidad).
- Después se realiza la primera aproximación de los valores de los parámetros introducidos y el conjunto de ecuaciones son evaluados numéricamente. Los valores son comparados con los experimentales por un análisis de regresión no lineal. Si el criterio de la mínima suma de los cuadrados no es satisfecho, se propone un nuevo valor para los parámetros del modelo y se repite el procedimiento.
- El proceso es iterativo y continuo hasta la convergencia final que satisface el criterio estadístico aceptable. Finalmente un análisis estadístico de los cálculos y los datos experimentales es realizado.

En el método de la evaluación numérica se utiliza el método de las diferencias finitas con el esquema explícito o implícito de Crank-Nikolson, el elemento finito, o volúmenes de control. Varios estudios han sido realizados utilizando los métodos numéricos, Zogzas y col, 1994 hacen una revisión del uso de este método.

2.5 FACTORES QUE AFECTAN LA DIFUSIVIDAD DEL AGUA.

CONTENIDO DE HUMEDAD Y ENCOGIMIENTO.

Como ya se menciona anteriormente para algunos materiales la difusividad efectiva depende fuertemente con el contenido de humedad y del encogimiento, y el método del régimen regular considera en todo momento esta dependencia y puede determinar si la difusividad depende de la humedad como lo muestran los resultados de varios investigadores como Schoeber y Thijssen, 1977; Luyben y col, 1980; Tong y Lund, 1990; ellos obtienen las curvas de la dependencia de la difusividad como función de la humedad, sin embargo, Inazu y Iwasaki, 2000, utilizaron el método del régimen regular y encontraron que la difusividad fue constante, que no depende del contenido de humedad.

TEMPERATURA.

La dependencia de la difusividad con la temperatura generalmente es descrita por la ecuación de Arrhenius como lo muestra la ecuación 2.15:

$$D_{eff} = D_o \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (2.15)$$

Donde

D_{eff} es la difusividad efectiva $\left(\frac{cm^2}{s}\right)$

D_o es el factor pre-exponencial $\left(\frac{cm^2}{s}\right)$

Ea es la energía de activación $\left(\frac{J}{mol}\right)$

R es la constante de los gases $\left(8.31441, \frac{J}{mol}\right)$

T es la temperatura absoluta (K)

Generalmente la difusividad aumenta cuando aumenta la temperatura, aunque no siempre sucede así; cierta categoría de materiales no siguen esta regla, algunos materiales que son poco hidrofílicos muestran un comportamiento opuesto, mientras que en algunos materiales hidrofóbicos la difusividad no está influenciada por el contenido de humedad.

2.6 JUSTIFICACIÓN.

Debido a que no existe un método cuantitativo, rápido y eficaz para medir la capacidad de retención de los materiales de pared, durante la formación de las microcapsulas y durante su almacenamiento; es necesario desarrollar una metodología experimental que permita obtener datos correctos del secado isotérmico de una gota de solución de los materiales de pared y a partir de ellos calcular la difusividad efectiva como función de la humedad y del encogimiento. Para obtener así un método cuantitativo para seleccionar a los mejores materiales de pared que aseguren una buena retención del material encapsulado durante el proceso de formación de la microcápsula, es decir, durante el secado de la emulsión y durante periodos prolongados de almacenamiento.

2.7 OBJETIVO GENERAL.

- Calcular la difusividad efectiva como función de la humedad, para establecer un criterio de selección de los materiales de pared que garanticen una buena retención del material encapsulado; utilizando el método del régimen regular complementado con el encogimiento real del material, obtenido en un analizador de imágenes.

2.8 OBJETIVOS PARTICULARES.

- Desarrollar una metodología experimental para obtener las curvas de secado isotérmico de una gota de diferentes soluciones de materiales de pared utilizando el equipo de análisis termo-gravimétrico (TGA)
- Obtener las curvas características de los materiales de pared similares a las obtenidas por Matsuno y Adachi, 1993.
- Desarrollar una metodología para medir el encogimiento de una sola gota de solución de materiales de pared, utilizando un equipo de análisis de imagen.
- Obtener la funcionalidad con respecto a la humedad del volumen, densidad y área de transferencia de masa; del material de pared durante el secado.
- Utilizar el método del régimen regular para calcular la difusividad efectiva como función del contenido de humedad a diferentes temperaturas y el encogimiento real que sufre la muestra durante el secado.
- Calcular la energía de activación durante el proceso de secado para los diferentes materiales de pared.

CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

3.1 MATERIALES.

Los materiales utilizados en el presente estudio son: Maltodextrina con un equivalente de dextrosa 10 (MD-10), proporcionada por Complementos alimenticios S.A. de C.V. Tel: 55.76.81.99. Albúmina de Huevo (AH) “Campeón” proporcionada por Alimentos deshidratados S.A. de C.V. Tel: 56.94.32.33. Goma Arábica (GA) proveniente de Sudan, África en forma de lagrima y Goma de Mezquite (GM) proveniente del estado de San Luis Potosí Morelos. México, en forma de lagrima, las gomas fueron purificadas en el laboratorio con la técnica mostrada en el artículo de Vernon-Carter y col, 1996.

3.2 EQUIPO EXPERIMENTAL.

3.2.1 DENSÍMETRO DIGITAL (DMA 35, Paar).

Este aparato mide la densidad relativa de una sustancia o solución, de una manera sencilla y rápida con solo inyectar 2 ml de muestra e inmediatamente se obtiene la lectura de la densidad relativa de la muestra problema.

3.2.2 EL SISTEMA DE ANÁLISIS DE IMAGEN.

Este sistema consiste de un microscopio (Olimpus BX45) y una cámara digital conectados a una computadora (DELL, Pentium III a 256MB Ram) con el software (Image-Pro Plus, versión 4.1) para analizar las imágenes, como se muestra en la figura 3.1. En este equipo es posible medir el encogimiento de una gota de solución de materiales de pared, durante el secado, ya que éste no se puede medir directamente, por tener una geometría irregular.

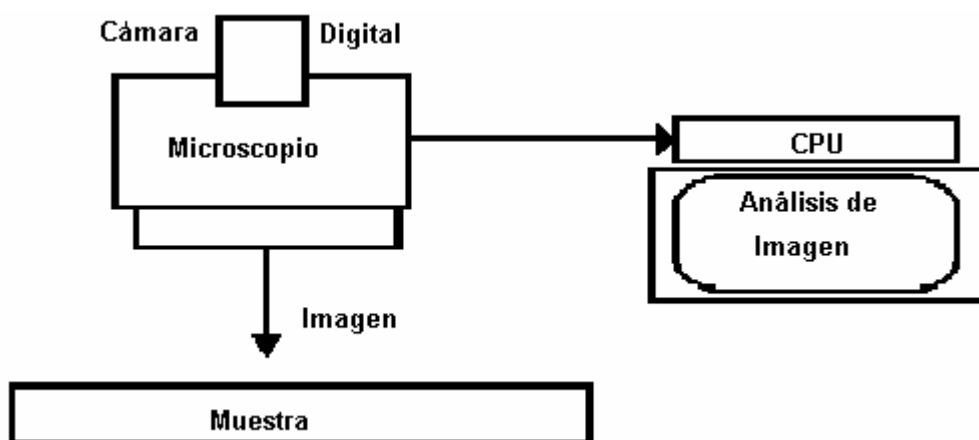


Figura 3.1 Equipo de Análisis de Imagen.

3.2.3 ANALIZADOR TERMO-GRAVIMÉTRICO.

Para obtener datos experimentales de secado isotérmico se utilizó un equipo de análisis termo-gravimétrico (TGA 2950, TA-Instrument), como el que se muestra en la figura 3.2

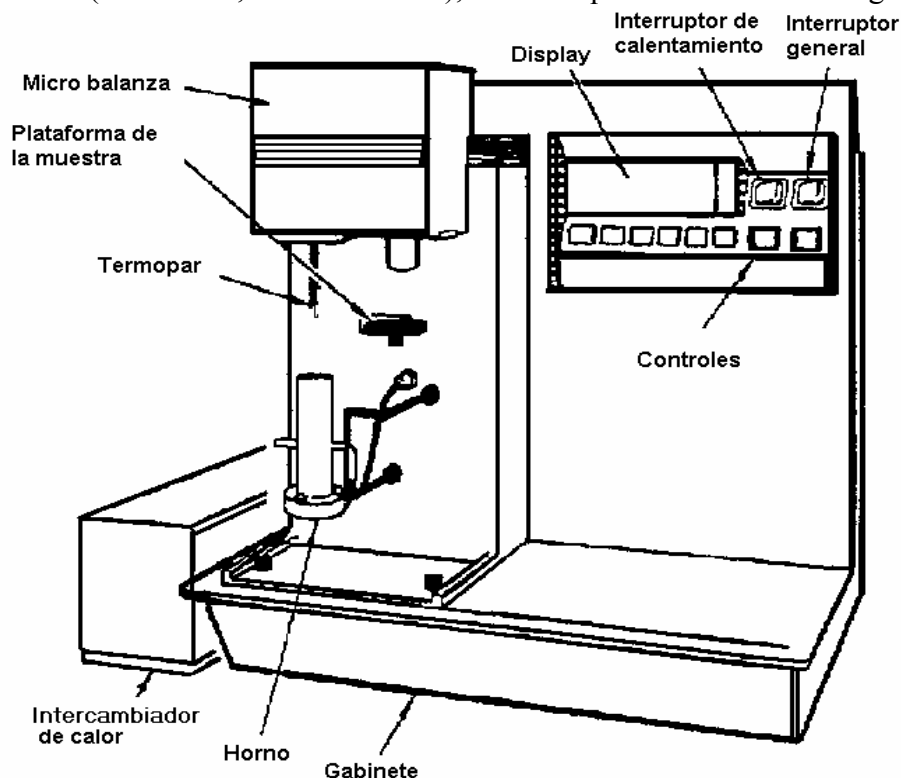


Figura 3.2 Analizador termo-gravimétrico.

Este equipo permitió alcanzar condiciones experimentales muy controladas y su software de funcionamiento proporcionó mediciones muy precisas de masa y temperatura en función del tiempo. También permite trabajar con muestras muy pequeñas (5 a 50 mg), como es el caso del secado de una sola gota; además la cámara de secado trabaja con condiciones isotérmicas, como se mostrará más adelante.

Funcionamiento y ventajas:

Se pueden cargar muestras entre 5-50mg. (una gota de solución de 10 micro litros pesa entre 9.5 a 13 mg, dependiendo de la naturaleza del material de pared). El secado puede ser isotérmico debido a que se lleva a cabo en un horno cerrado que cuenta con un control de temperatura bastante sensible; a través de la computadora se puede programar la rampa de calentamiento del horno.

Puede trabajar con una atmósfera de aire (con humedad relativa) o nitrógeno (sin humedad), que actúa como acarreador del vapor de agua durante el secado, para evitar que se quede dentro del horno. Cuenta con una micro balanza y un termopar conectados a una computadora, que permite guardar los datos obtenidos durante el secado, al mismo tiempo calcula la derivada de la curva que es la variación del peso con respecto al tiempo.

3.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

3.3.1 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES.

Se determinó experimentalmente el contenido de humedad de los materiales (se encuentran en forma de polvo), para preparar adecuadamente la solución a la concentración deseada, tomando en cuenta la humedad inicial.

Se prepararon 100 g de solución al 40% y al 35 % de cada material a temperatura ambiente y una previa disolución sin agitación, posteriormente se agitó la solución hasta obtener disuelto todo el material.

3.3.2 DENSIDAD DE LA SOLUCIÓN DE LOS MATERIALES DE PARED.

La densidad de la solución se determinó por medio de un picnómetro que es un método clásico y un densímetro digital (DMA 35), este último da un valor de densidad relativo con respecto a la densidad del agua y el manual del equipo cuenta con una tabla de valores de la densidad del agua en función de la temperatura y con esto se determina la densidad de la solución de los materiales de pared.

3.3.3 EVALUACIÓN DEL ENCOGIMIENTO DURANTE EL SECADO.

Para determinar el encogimiento de una gota de cada material como función del contenido de humedad es necesario utilizar el equipo de análisis de imágenes mostrado en la figura 3.3 y para esto se desarrolló la siguiente técnica experimental.

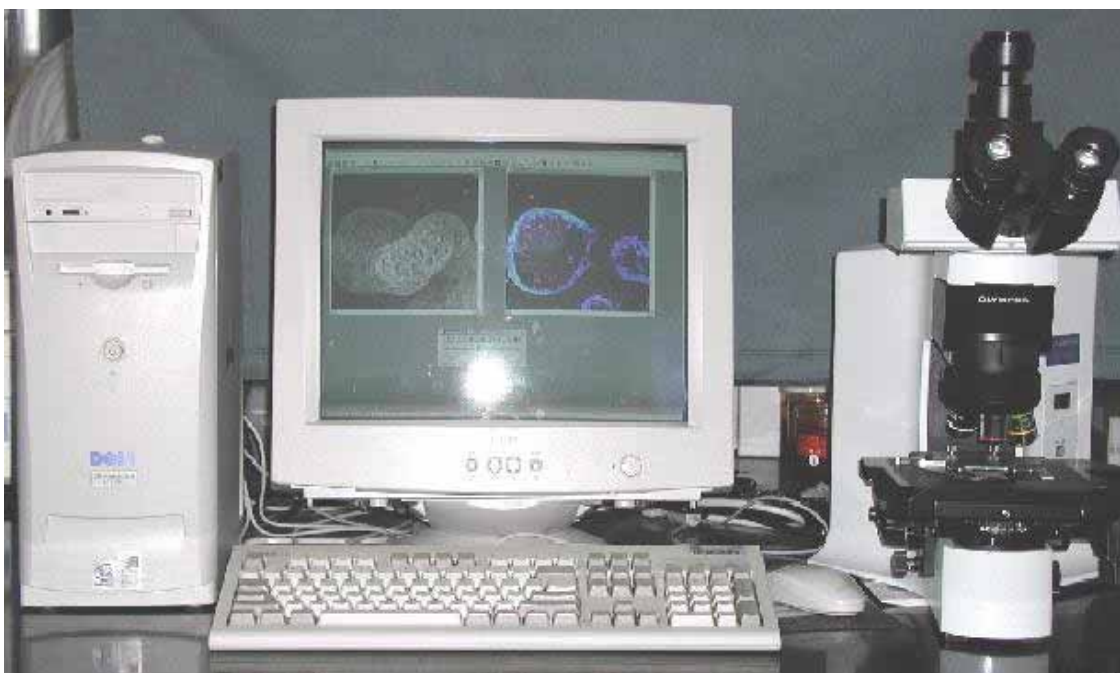


Figura 3.3 Sistema de análisis de Imagen

Una gota o cualquier cuerpo que tenga un volumen ocupa un lugar en el espacio tridimensional, y una fotografía es la representación de un espacio bidimensional en un plano X-Y; por lo tanto, si colocamos la gota en un sistema tridimensional representado por los ejes X, Y y Z (3-D), ésta tiene una geometría semiesférica, para determinar el volumen de esta gota por medio del análisis de las fotografías, se utilizó el accesorio que se muestra en la Figura 3.4a y Figura 3.4b; consta de un cubre objetos movable el cual tiene en el centro un cuadro de material plástico, transparente (donde se deposita la gota y tiene dibujado un sistema de coordenadas X-Y) que se puede quitar y poner fácilmente del cubre objetos con el fin de manipular la gota durante el secado; el porta objetos fue diseñado de tal manera que se pueda colocar el cubre objetos para tomar las fotografías en los tres planos, considerando que las tres fotografías estén a la misma distancia del objetivo (4X) y la gota, además que el plano de la foto este en posición perpendicular a la cámara. El procedimiento es el siguiente:

1. Colocar una gota de la solución con un contenido inicial de humedad, en el centro del cubre objetos y sobre el plástico que tiene dibujado el sistema X-Y.
2. Colocar el cubre objetos sobre el porta objetos y tomar la fotografía en dirección al plano X-Y (la cámara esta en posición perpendicular al plano X-Y), girar 90° el cubre objetos en dirección hacia la persona que esta tomando las fotos e insertar el cubre objetos en el porta objetos, tomar la foto en el plano X-Z (la cámara esta en posición perpendicular al plano X-Z), girar 90° el cubre objetos en dirección de las manecillas del reloj, tomar la foto en el plano Y-Z (la cámara esta en posición perpendicular al plano Y-Z).
3. Tomar una fotografía a una escala de medición (reglilla graduada) para calibrar el sistema de análisis de imagen
4. Utilizar el software Imagi-Pro Plus (previamente calibrado con la foto de la regla graduada), para obtener el área (S_i) para cada plano considerando el área de una semi-elipse (área medida = área elipse/2) para los planos X-Z (área, S_2) y Y-Z (área, S_3); para el plano X-Y (área, S_1) el área medida es igual al área de una elipse; con estas áreas se calcula el volumen de un elipsoide.

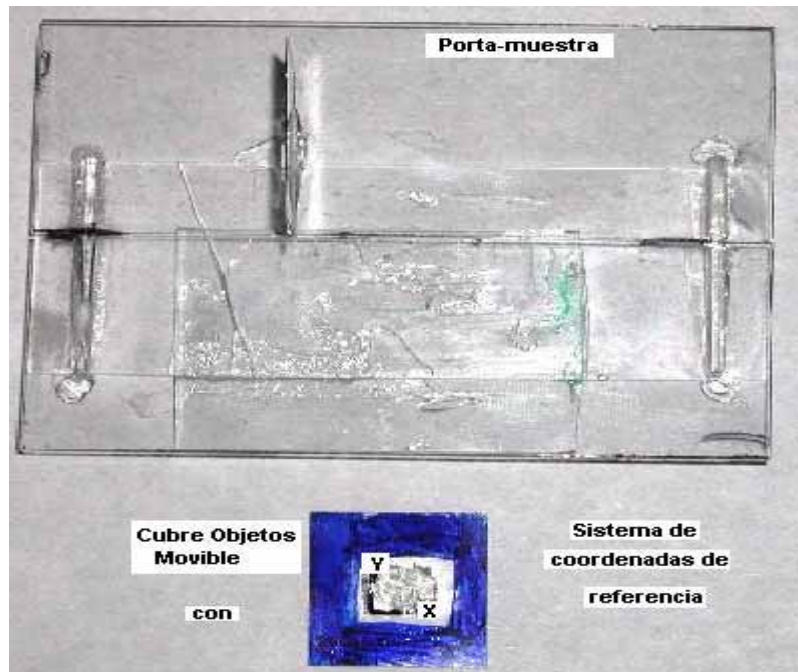


Figura 3.4a Equipo Experimental para determinar el volumen de una gota, vista superior; a partir de 3 fotografías que representan el espacio tridimensional.

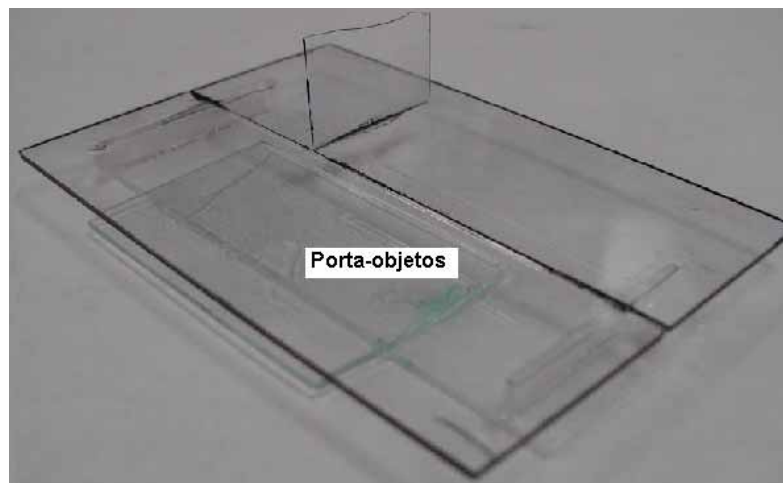


Figura 3.4b Equipo Experimental para determinar el volumen de una gota, vista de perfil a partir de 3 fotografías que representan el espacio tridimensional.

Para obtener el volumen como función de la humedad, se utiliza el procedimiento anterior para tomar las fotografías a una humedad inicial obteniendo el cálculo del volumen inicial, después se procede con el paso 5.

Paso 5. Desprender el plástico que contiene la gota del cubre objetos y colócalo en el TGA previamente calentado a la temperatura deseada, cuando el contenido de humedad haya disminuido entre 5-10% se saca la gota y se coloca en el cubre objetos posteriormente se repiten los pasos 1 a 4, para así obtener el volumen de la gota durante el secado como

función del contenido de humedad. Es muy importante tomar los pesos inicial y final antes y después de tomar las fotos y de meter la muestra al TGA para poder determinar una humedad promedio para cada volumen, ya que como la gota es muy pequeña comienza a secarse a la temperatura ambiente y no se puede tener control sobre este fenómeno.

Con los datos obtenidos del volumen durante el secado se puede realizar una gráfica del volumen contra el contenido de humedad (V vs X) y por medio de un ajuste ya sea lineal o polinomial, obtener una función matemática que describa el encogimiento de la muestra como función del contenido de humedad. También se puede determinar el área de transferencia de masa en función del contenido de humedad al suponer una geometría conocida (semiesfera) con la que a partir del volumen conocido se pueda calcular el área superficial. La densidad de la muestra como función del contenido de humedad se puede calcular ya que se conoce el volumen a cualquier contenido de humedad (método de análisis de imagen) y el peso a cualquier contenido de humedad (datos experimentales del TGA).

Todos estos parámetros obtenidos a partir del equipo de análisis de imagen se utilizarán en la metodología del régimen regular para calcular la difusividad efectiva de los materiales de pared como función del contenido de humedad y del encogimiento, para cada temperatura.

Para la aplicación correcta del método del régimen regular es necesario medir de forma adecuada los siguientes parámetros:

3.3.4 VOLUMEN.

La evolución del volumen de una solución de material de pared durante el secado de una sola gota se determinó por el procedimiento descrito anteriormente; se obtuvo el área de cada fotografía, S_1 (plano X-Y), S_2 (plano X-Z) y S_3 (plano Y-Z) Experimentalmente se observó que la gota adquiriría una forma elipsoidal; además que $S_2 \cong S_3$.

Así se obtiene un volumen para cada contenido de humedad el cual se normaliza para obtener una expresión general que pueda aplicarse para diferentes volúmenes iniciales; para cada material la prueba se repitió 3 veces para que al graficar X vs \bar{V} , obtener una curva promedio y sobre esta curva realizar un ajuste polinomial para obtener una expresión matemática del volumen normalizado como función de la humedad.

3.3.5 ÁREA DE TRANSFERENCIA.

Existen algunos materiales que durante el secado sufren un encogimiento y por lo tanto el área de transferencia varía con respecto al contenido de humedad.

El método del régimen regular fue desarrollado para las geometrías básicas como son: una placa (coordenadas cartesianas), cilindro (coordenadas cilíndricas) y esfera (coordenadas esféricas). Este método no es aplicable a otras geometrías y por lo tanto, se considera que la forma elipsoidal de la gota del material de pared, cuyo volumen es conocido (sección anterior) equivale al volumen de una esfera, como lo muestra la siguiente ecuación.

$$V_{\text{elipsoide}} \cong V_{\text{esfera}} \quad (3.1)$$

de la ecuación del volumen de una esfera se calcula el radio.

$$R = \left(\frac{3V_{\text{esfera}}}{4\pi} \right)^{\left(\frac{1}{3}\right)} \quad (3.2)$$

Con este radio se puede calcular el área superficial de la esfera, pero el área de transferencia de masa solo se da en la mitad de la esfera (semi-esfera).

$$S = \frac{4\pi R^2}{2} \quad (3.3)$$

El volumen de la gota durante el secado disminuye y por lo tanto el área de transferencia también disminuye en función del contenido de humedad, así al graficar X vs \bar{A} , se obtiene una curva a la cual se le realiza un ajuste polinomial para obtener el área normalizada, como función de la humedad.

3.3.6 DENSIDAD DE LA GOTA DURANTE EL SECADO.

La densidad de una solución de material de pared se determina al seguir la evolución del volumen y la masa durante el secado de una gota de dicho material, obteniéndose así la densidad a un cierto contenido de humedad, como lo muestra la ecuación 3.4.

$$\rho = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} \quad (3.4)$$

Al graficar X vs ρ se obtiene una curva promedio y se realiza un ajuste polinomial, para obtener así una ecuación que describa la densidad de la gota durante el secado como función del contenido de humedad.

3.3.7 OBTENCIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DEL SECADO ISOTÉRMICO.

Determinación de las condiciones óptimas de calentamiento del TGA para un secado isotérmico. Para llegar a la temperatura deseada en el menor tiempo posible y con la menor pérdida de peso, además de controlar lo mejor posible la inercia térmica; es necesario programar el calentamiento del horno con diferentes rampas de calentamiento hasta encontrar las rampas óptimas. Esto se realiza para cada temperatura de trabajo que son de 50, 60, 70 y 80°C, se utiliza este rango de temperatura ya que en trabajos anteriores se ha encontrado que a temperaturas mayores el secado es muy rápido y no se obtiene mucha información del fenómeno difusivo ya que este es muy rápido y se dificulta su cuantificación, Bangs y Reineccius, 1990; Imagi y col, 1990; Imagi y col, 1992; Matsuno y Adachi, 1993.

Se prepararon 100 g de solución al 40% en peso de cada material a temperatura ambiente y una previa disolución del material sin agitación, para evitar la formación de espuma. En

trabajos hechos anteriormente, se utiliza una concentración entre 35-40% en peso porque es la concentración en la que trabajan los secadores por aspersión (Bangs y Reineccius, 1990; Imagi y col, 1990; Imagi y col, 1992; Matsuno y Adachi, 1993).

Para el método experimental primero se programa el calentamiento del horno a la temperatura de operación deseada y se especifica en que directorio se van a guardar los datos experimentales, se tara la micro balanza con la charola del equipo, después se coloca una gota de aproximadamente 10 μ l, en la charola, finalmente se carga al TGA y se corre el programa.

3.4 DISEÑO EXPERIMENTAL.

En el TGA se puede utilizar una atmósfera secante con aire con cierta humedad y nitrógeno que no contiene humedad; se puede secar isotérmicamente a diferentes temperaturas y diferentes materiales de pared. Por lo tanto se propone el siguiente diseño experimental, que es simplemente una combinación total entre las diferentes temperaturas, materiales y atmósfera secante, como se muestra en la Tabla 3.1

PARÁMETRO	NIVEL
Temperatura (°C)	50
	60
	70
	80
Material	MD-10
	GA
	GM
	AH
Atmósfera	Aire
	Nitrógeno

Tabla 3.1 Diseño experimental para el secado isotérmico de los materiales de pared.

Con este diseño experimental se pretende obtener las curvas de secado a diferentes temperaturas para calcular la difusividad efectiva de una gota de solución de material de pared como función de la temperatura y del contenido de humedad. También se pretende determinar como influye el tipo de atmósfera que se tiene durante el secado.

Para determinar el rango de humedades en el que se obtiene el régimen regular se debe realizar el secado isotérmico de la solución del material de pared a diferentes humedades iniciales, en este caso se empleará una concentración del 35 y 40%.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 EVALUACIÓN DE LA DENSIDAD DE LA SOLUCIÓN DE LOS MATERIALES DE PARED.

Los resultados obtenidos por medio del picnómetro y el densímetro digital, se muestran en la tabla 4.1

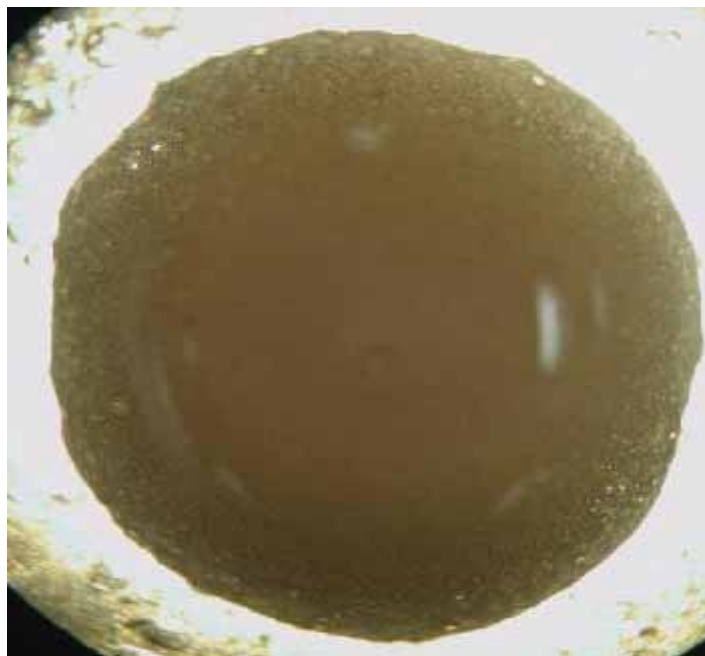
Material	Densidad (g/cm ³)	Densidad (g/cm ³)
	Picnómetro, $\rho_{s, inicial}$	Densímetro digital, $\rho_{s, inicial}$
Maltodextrina-10	1.1842398	1.1849849
Goma arábica	1.1746955	1.1780203
Goma de mezquite	1.1892692	1.1839900
Albúmina de huevo	1.048505	1.0496321

Tabla 4.1 Densidad inicial de los materiales de pared medidos por un picnómetro y un densímetro digital.

Como se puede observar la determinación de la densidad por ambos métodos mantienen una similitud razonable, mostrando que la MD-10 y la GM tienen casi la misma densidad mientras que en la GA es ligeramente menor y la AH tiene una densidad notablemente menor que la MD-10, GM y GA.

4.2 ENCOGIMIENTO.

Durante el secado isotérmico de una gota de materiales de pared, ésta sufrió cierto encogimiento durante el secado, como lo muestra la figura 4.1 para una gota de GM antes del secado y la figura 4.2 muestra la misma gota después del secado.



a) Plano X-Y



b) Plano X-Z



c) Plano Y-Z

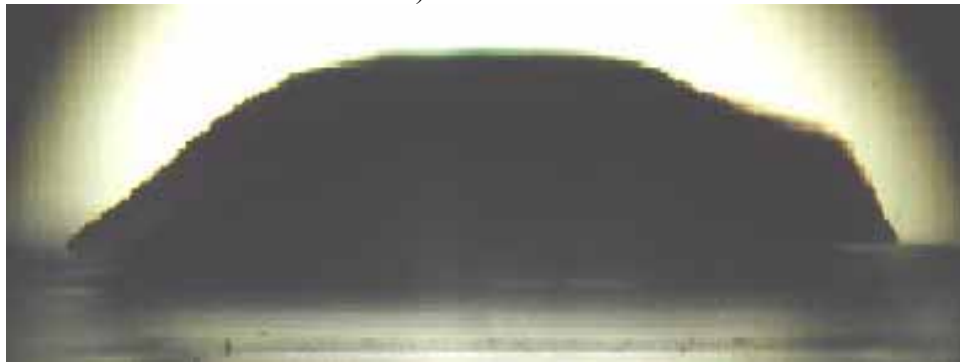
Figura 4.1 Fotografías de los tres planos del espacio 3-D. Para una gota de GM antes del secado, a) Plano X-Y, b) Plano X-Z, c) Plano Y-Z

Con el equipo del sistema de análisis de imágenes se determinó el volumen utilizando el procedimiento descrito en el capítulo 3 y este fue de 8.8 micro-litros (para las fotografías mostradas), es importante notar que antes del secado, la gota de material es uniforme y que las fotos muestran una forma elipsoidal.

Al final del secado se observó que el volumen de la gota disminuyó significativamente ya que el volumen final obtenido a partir del análisis de imágenes fue de 5.92 micro-litros y las fotografías son las mostradas en la figura 4.2. Estas fotografías muestran claramente el encogimiento sufrido después del secado y las áreas de los planos X-Z y Y-Z, se deforman notablemente, pero se considera que el área calculada por el software es igual al área de una elipse sin deformaciones.



a) Plano X-Y



b) Plano X-Z



c) Plano Y-Z

Figura 4.2 Fotografías de los tres planos del espacio 3-D. Para una gota de GM, después del secado, a) Plano X-Y, b) Plano X-Z, c) Plano Y-Z

4.3 VOLUMEN DE LA GOTA DURANTE EL SECADO.

Debido a que no siempre se colocó la misma cantidad de muestra para el secado es importante determinar un polinomio que nos describa el encogimiento del volumen normalizado, $\bar{V} = \frac{V}{V_0}$. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.2.

En el Apéndice 2 se desarrolló un ejemplo completo de cómo se obtuvieron estas ecuaciones para el volumen, el área de transferencia y la densidad de la gota, durante el secado.

MATERIAL DE PARED	ECUACIÓN	r ²	SD
MD-10	$\bar{V} = \frac{V}{V_0} = 0.58440471 + 0.21253962X + 0.05720824X^2$	0.97140586	0.02943349
GA	$\bar{V} = \frac{V}{V_0} = 0.68669023 + 0.44685417X - 0.16078375X^2$	0.99610005	0.00737575
GM	$\bar{V} = \frac{V}{V_0} = 0.65650536 + 0.006324757X + 0.14111364X^2$	0.99746186	0.00711372
AH	Volumen constante; $V = \frac{m_{gota}}{\rho_s}$	---	---

Tabla 4.2 Volumen normalizado como función de la humedad.

La MD-10, GA y GM mostraron que el volumen se reducía conforme lo hacía el contenido de humedad, obteniéndose así un encogimiento similar para los tres materiales. La albúmina de huevo no mostró ese comportamiento ya que los datos obtenidos por el análisis de imagen mostraron pequeñas variaciones del volumen (menor al 5%), por lo que el volumen se considero constante.

4.4 ÁREA DE TRANSFERENCIA DE LA GOTA DURANTE EL SECADO.

Para el cálculo del área de transferencia se siguió el procedimiento descrito en el capítulo 3, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.3. Al igual que en el caso del volumen se considera que el área de transferencia de la AH no varían durante el secado.

MATERIAL DE PARED	ECUACIÓN	r ²	SD
MD-10	$\bar{A} = \frac{A}{A_o} = 0.69965173 + 0.16965491X + 0.0302633X^2$	0.96881708	0.02194103
GA	$\bar{A} = \frac{A}{A_o} = 0.78960989 + 0.3329937X - 0.13610842X^2$	0.9966078	0.00468303
GM	$\bar{A} = \frac{A}{A_o} = 0.75437517 + 0.05770754X + 0.0917575X^2$	0.9973616	0.0051727
AH	Área constante, $S = \frac{4\pi R^2}{2}$	---	---

Tabla 4.3 Área de transferencia como función del contenido de humedad.

4.5 DENSIDAD DE LA GOTA DURANTE EL SECADO.

La densidad de la gota se determinó con los datos proporcionados por el análisis de imagen y el peso de la muestra, el procedimiento se describe en el capítulo 3. Se demostró experimentalmente que para la albúmina de huevo el volumen permanece constante y por lo tanto la densidad de este material es solo función de la masa de la gota; los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.4. Para el cálculo del volumen inicial de la AH se encontró al despejar este valor de la ecuación para la densidad al conocer la densidad inicial de la muestra del valor mostrado en la tabla 4.1.

MATERIAL DE PARED	ECUACIÓN	r ²	SD
MD-10	$\rho = 0.83318035 + 0.42532792X - 0.12949119X^2$	0.96881708	0.02194103
GA	$\rho = 0.75821944 + 0.16151304X + 0.13679719X^2$	0.9966078	0.00468303
GM	$\rho = 0.77857993 + 0.65370945X - 0.2636047X^2$	0.9973616	0.0051727
AH	$\rho = \frac{\text{masa}}{V_{\text{constante}}}$	---	---

Tabla 4.4 Densidad como función de la humedad.

Como la AH conserva un volumen constante durante el secado, la densidad es solo función de la masa de la muestra.

4.6 CURVAS DE SECADO ISOTÉRMICO.

El primer objetivo de este trabajo fue obtener las mejores condiciones de calentamiento del horno de tal manera que se obtuvieran las menores pérdidas de humedad de la muestra y llegar rápidamente a las condiciones del secado isotérmico, para esto se probó con varias rampas de calentamiento como se observa a manera de ejemplo en la figura 4.3, para la temperatura de 60°C.

Las condiciones de operación para cada rampa de calentamiento son las siguientes:

Corrida1: Equilibrio a T=25°C por 2 minutos, rampa de 20°C/min hasta llegar a 40°C, rampa de 5°C/min hasta llegar a 60°C, isoterma por 20 minutos.

Corrida2: Rampa de 30°C/min hasta llegar a 60°C, isoterma por 20 minutos.

Corrida3: Rampa de 40°C/min hasta llegar a 40°C, rampa de 20°C/min hasta llegar a 60°C isoterma por 20 minutos.

Corrida4: Rampa de 40°C/min hasta llegar a 50°C, rampa de 5°C/min hasta llegar a 60°C isoterma por 20 minutos.

Corrida5: Rampa de 50°C/min hasta llegar a 50°C, rampa de 3°C/min hasta llegar a 60°C isoterma por 20 minutos.

Corrida6: Rampa de 45°C/min hasta llegar a 50°C, rampa de 4°C/min hasta llegar a 60°C isoterma por 20 minutos.

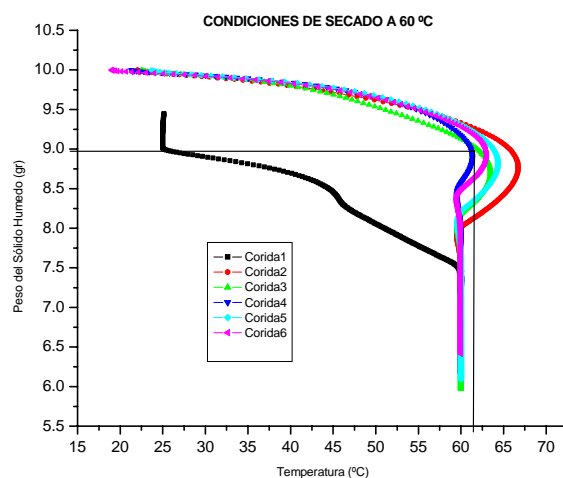


Figura 4.3 Rampas de calentamiento para la temperatura de 60°C del horno del TGA.

La corrida 4 es la que llega a la temperatura isotérmica en el menor tiempo posible, la menor pérdida de masa y menor inercia térmica; consta de las siguientes condiciones de operación, para una corrida completa:

Condiciones de secado a $T=60^{\circ}\text{C}$
 Rampa a $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$. hasta llegar a 50°C
 Rampa a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. hasta llegar a 60°C
 Isoterma a 60°C por 90 min

Lo mismo se realizó para las temperaturas de 50, 70 y 80°C ; los resultados se muestran en la tabla 4.8.

Condiciones de secado a $T=50^{\circ}\text{C}$	Condiciones de secado a $T=70^{\circ}\text{C}$	Condiciones de secado a $T=80^{\circ}\text{C}$
Rampa a $35^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a 40°C	Rampa a $47^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a 60°C	Rampa a $54^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a 70°C
Rampa a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a 50°C	Rampa a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a 70°C	Rampa a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a 80°C
Isoterma a 50°C por 90 min	Isoterma a 70°C por 90 min	Isoterma a 80°C por 90 min

Tabla 4.8 Rampas para el calentamiento del horno del TGA, para las temperaturas de secado isotérmico.

En la figura 4.4 se muestra una curva típica de secado isotérmico, obtenida con el TGA a partir de la metodología antes descrita.

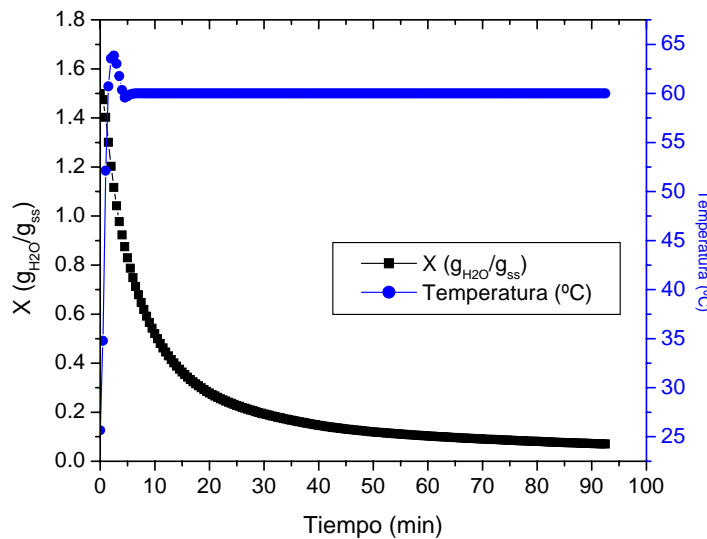


Figura 4.4 Curvas de secado a condiciones isotérmicas de la GM a 60°C

Se puede observar que la mayor parte del secado se lleva a cabo a temperatura constante, y a velocidad de secado decreciente, esto se puede observar claramente en la figura 4.5.

Las curvas de secado isotérmico, para los materiales de pared, se realizaron en base al diseño experimental descrito en la tabla 3.1 y los resultados obtenidos se describe a continuación:

Se utilizó un TGA modelo 2950 TA Instruments (figura 3.2) con un flujo de aire de 60 ml/min.; para determinar las curvas de secado para cada material se colocó una gota de ~10 micro-litros de la solución al 40 % (w) de cada material de pared, en la charola de platino, utilizando una micro pipeta Labsystems, posteriormente se cargó la muestra al TGA programado para llevar a cabo el secado isotérmico por 90 minutos.

4.6.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LAS CURVAS DE SECADO

El efecto de la temperatura se muestra en la figura 4.5, con una atmósfera secante de nitrógeno.

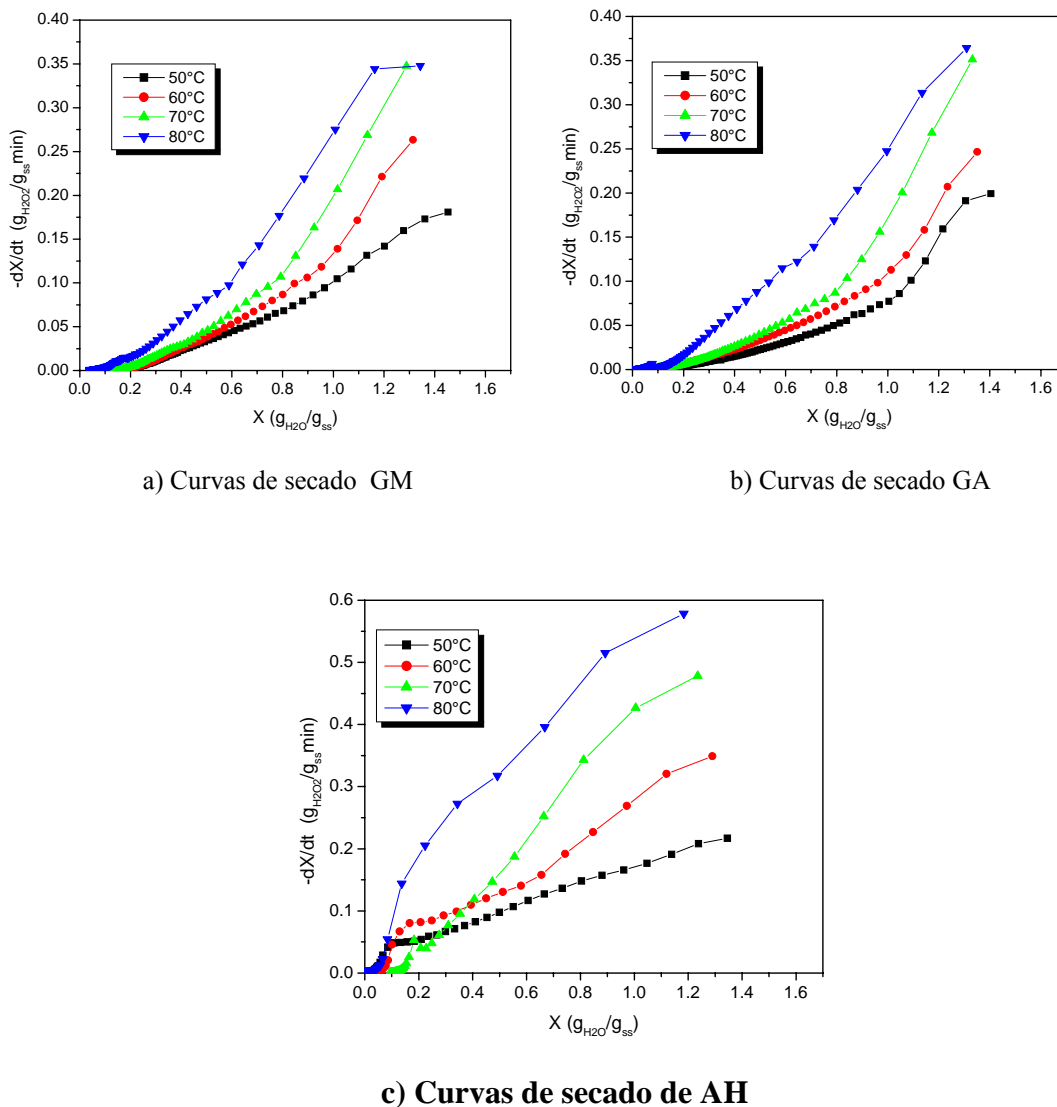


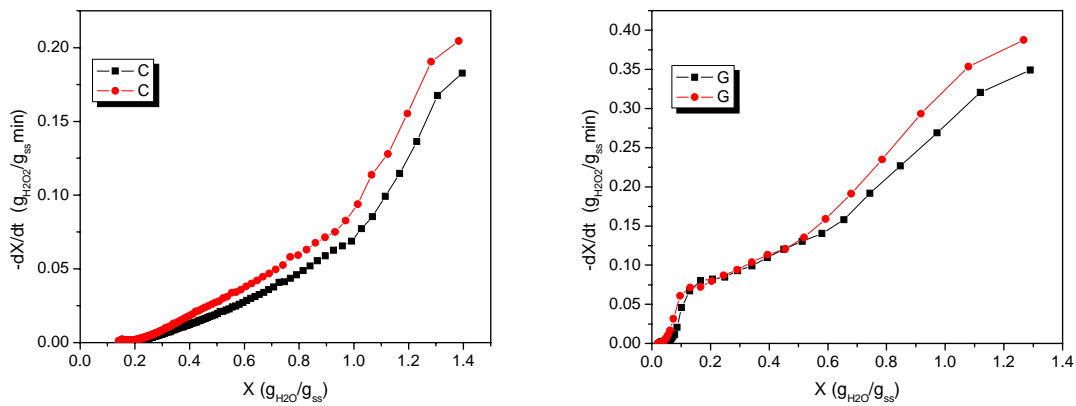
Figura 4.5 Curvas de secado a diferentes temperaturas, con una atmósfera de nitrógeno.

a) Goma de mezquite, b) Goma arábica, c) Albúmina de huevo.

Como se puede observar al incrementar la temperatura aumenta la velocidad de secado y este efecto es más apreciable en la AH, es importante mencionar que este tipo de curvas

para la MD-10, GM y GA siguen las mismas tendencias, lo que hace suponer que el coeficiente de difusividad es muy semejante entre ellos. Es evidente que el proceso de secado esta controlado por el periodo de secado decreciente, como se describe en el capítulo 2.

4.6.2 EFECTO DEL SECADO A DIFERENTES ATMÓSFERAS.



E

En la figura 4.6, se muestra el efecto que tiene el secado con diferentes atmósferas a la misma temperatura y material de pared.

a) Curvas de secado de la GA a 60°C

b) Curvas de secado de la AH a 60°C

Figura 4.6 Curvas de secado a diferentes atmósferas y misma temperatura
a) Goma de arábica, b) Albúmina de huevo.

Como se puede observar al secar con una atmósfera de aire la velocidad de secado disminuye ligeramente debido a que la fuerza motriz del secado es menor (el aire contiene aproximadamente un 10 % HR), y la fuerza motriz cuando se lleva a cabo el secado con una atmósfera de nitrógeno es mayor debido al gradiente de humedad (gas inerte), es interesante observar como las curvas siguen la misma tendencia y cuando se alcanza cierta humedad ya no importa con que atmósfera se lleva a cabo el secado; La misma tendencia se encontró para los demás materiales de pared.

4.6.3 EFECTO DE DIFERENTES MATERIALES A LAS MISMAS CONDICIONES DE TEMPERATURA Y ATMÓSFERA DE N₂.

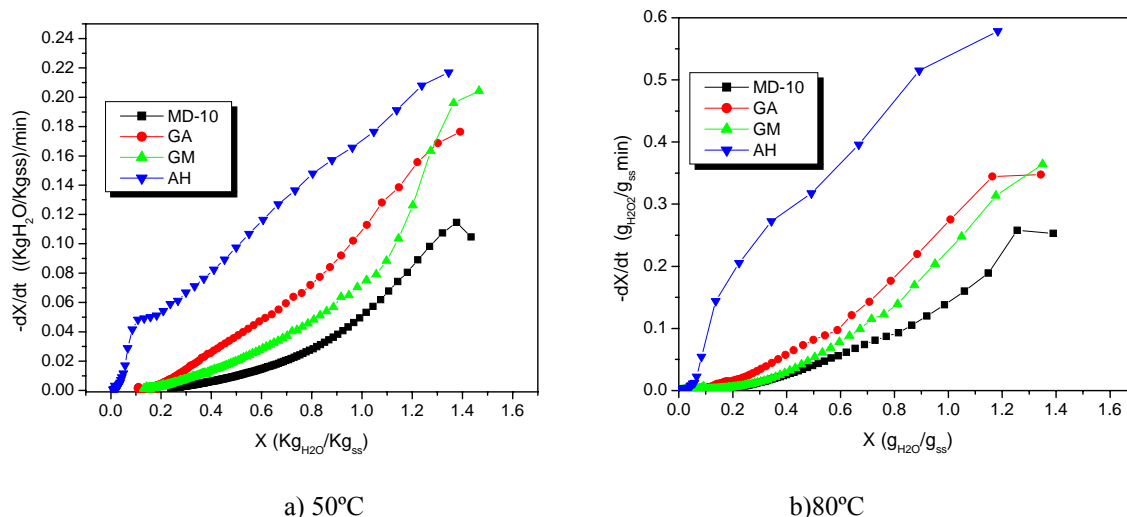


Figura 4.7 Efecto sobre el secado isotérmico de diferentes materiales de pared; a) a 60°C y b) 80°C.

En la figura 4.7 se muestra el efecto más importante sobre las curvas de secado, para diferentes materiales de pared, obteniéndose así las curvas típicas propuestas por Matsuno y Adachi, 1993.

La curva característica de la MD-10 indica que la tasa de secado disminuye rápidamente cuando el contenido de agua disminuye, esto es un factor que indica la formación de una capa densa en la superficie de la solución durante el secado; la goma arábiga y goma de mezquite tienen el mismo comportamiento debido a que la curva de secado sigue la misma tendencia que la maltodextrina; la curva característica de la A-H indica que la disminución de la tasa de secado es pequeña cuando el contenido de humedad es alto esto muestra que la capa al inicio del secado es probablemente menos densa; algunos investigadores como Imagi y col, 1990; Imagi y col, 1992; Matsuno y Adachi, 1993. han comprobado que la formación de la capa densa al inicio del secado es un factor muy importante para la efectividad de la retención del material encapsulado durante la formación de la microcápsula.

Las curvas obtenidas para las temperaturas de 50,60,70 y 80 °C, secadas con una atmósfera de nitrógeno se muestran en el Apéndice 4; debido a que son los datos experimentales más importantes que utilizarán para el cálculo de la difusividad efectiva.

Los resultados experimentales obtenidos, hasta el momento son los requeridos para utilizar el método del régimen regular, solamente falta determinar el número de Sherwood para una geometría esférica sin encogimiento. Para esto es necesario seguir el procedimiento de Tong y Lund, 1990; que se describe a continuación.

4.7 CÁLCULO DEL NUMERO DE SHERWOOD PARA UNA GEOMETRÍA ESFÉRICA, SIN ENCOGIMIENTO, $Sh_{d, \text{sin-encog}}$

Por lo antes mencionado se considera que las gotas de la solución de los materiales de pared durante el secado tienen una geometría semiesférica; a partir de la figura 2.9, se obtuvieron los valores puntuales de $dF/d\ln(X-X_e)$ y de $Sh_{d, \text{sin-encog}}$ posteriormente se graficaron estos valores para realizar una regresión no lineal y así obtener una ecuación empírica similar a la obtenida por Tong y Lund, 1990; como lo muestra la figura 4.8.

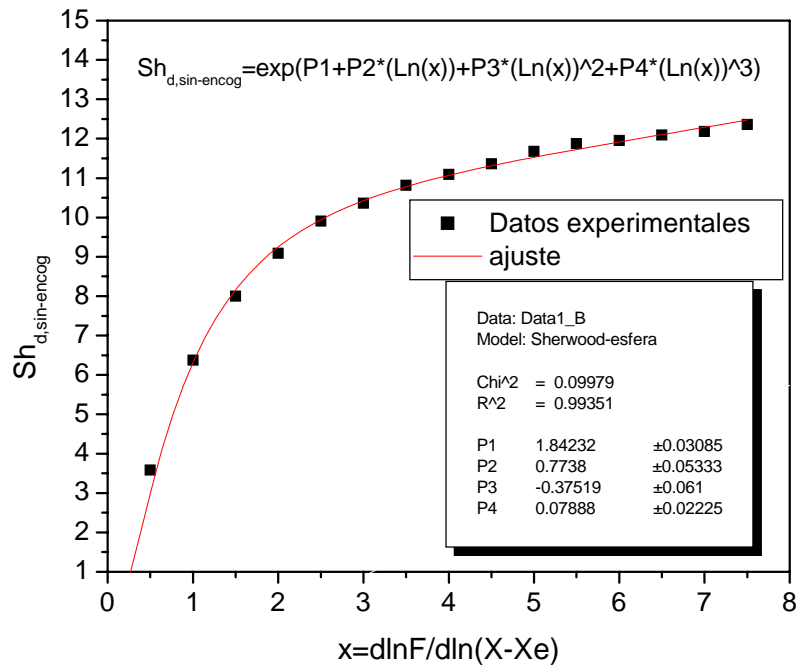


Figura 4.8 Obtención de la ecuación empírica para el cálculo de $Sh_{d, \text{sin-encog}}$; para una geometría esférica

La expresión matemática que se obtuvo al aplicar una regresión no lineal de la figura 4.8, es la siguiente en donde:

$$\chi = \frac{d \ln F}{d \ln(X - X_e)} \quad (4.1)$$

$$Sh_{d, \text{sin-encog}} = \text{Exp}\left(1.84232 + 0.7738(\ln \chi) - 0.37519(\ln \chi)^2 + 0.07888(\ln \chi)^3\right) \quad (4.2)$$

Para este estudio se considera que $X_e=0$; ver el Apéndice 1.

4.8 DETERMINACIÓN DE LA REGIÓN DEL RÉGIMEN REGULAR.

Durante el periodo de secado isotérmico decreciente de una gota de solución de biopolímeros, el perfil de humedades es independiente de la velocidad de secado inicial si el coeficiente de difusión disminuye con la disminución del contenido de humedad hasta que el perfil de humedades es independiente de la humedad inicial, y el proceso de secado se llevará a cabo en la zona del régimen regular; esto se muestra en la figura 4.9 la cual se describe a continuación:

Se debe calcular el parámetro flux F , por medio de las ecuaciones 2.4 y 2.5, a partir de los datos obtenidos durante el secado isotérmico en el TGA, las curvas de secado son las mostradas en el Apéndice 5 y se obtiene las siguientes graficas.

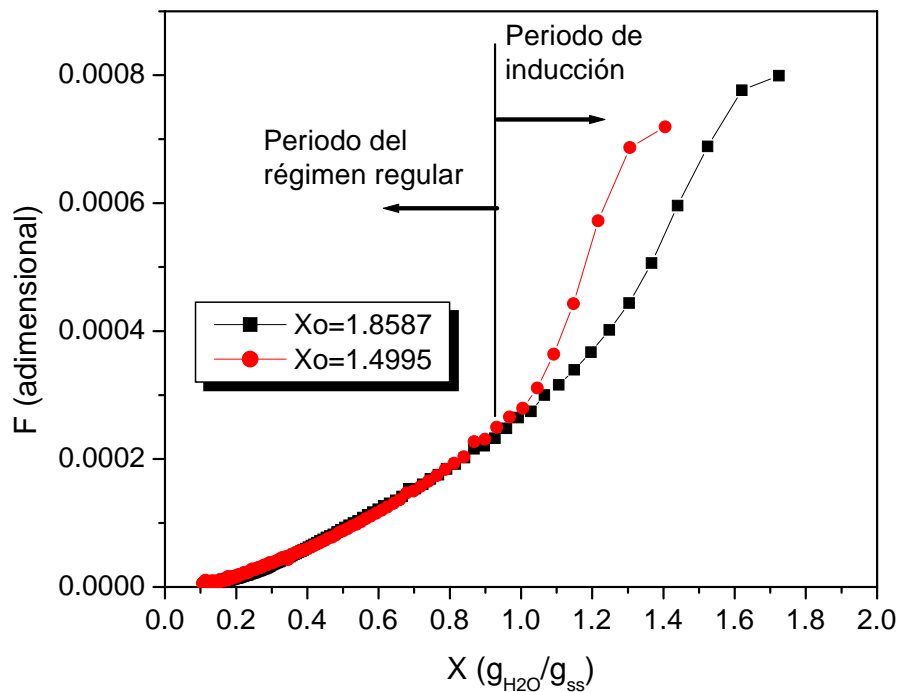


Figura 4.9 Determinación de la zona de humedades donde se lleva a cabo el régimen regular para la solución de GA con diferentes humedades iniciales, secado isotérmico a 50°C.

Es importante mencionar que la zona del régimen regular se encuentra en un rango de humedades menor o igual a 0.9 ($X > 0$ y $X \leq 0.9$); la GA, GM y MD-10 mostraron un comportamiento similar teniendo el mismo rango de humedades.

Para el caso de la AH el resultado fue diferente como se muestra en la figura 4.10 y esto se debe principalmente a la naturaleza del material, como se puede observar en las curvas de secado mostradas en el Apéndice 5, este material se seca en muy poco tiempo comparado

con los demás. La zona del régimen regular se encuentra en un rango menor o igual a 0.5 ($X > 0$ y $X \leq 0.5$).

Como se observa en las figuras 4.9 y 4.10 las curvas contienen dos periodos el primero es llamado el periodo de inducción en esta zona la velocidad de secado depende de la distribución inicial de la humedad y el segundo periodo se conoce como el régimen regular y donde la velocidad de secado es independiente de la velocidad inicial de secado y por lo tanto de la distribución inicial de la humedad, esto es evidente debido a que utilizaron dos muestras con diferente contenido inicial de humedad e iguales condiciones de secado y ambas convergen en una curva patrón que esta representada por la zona del régimen regular.

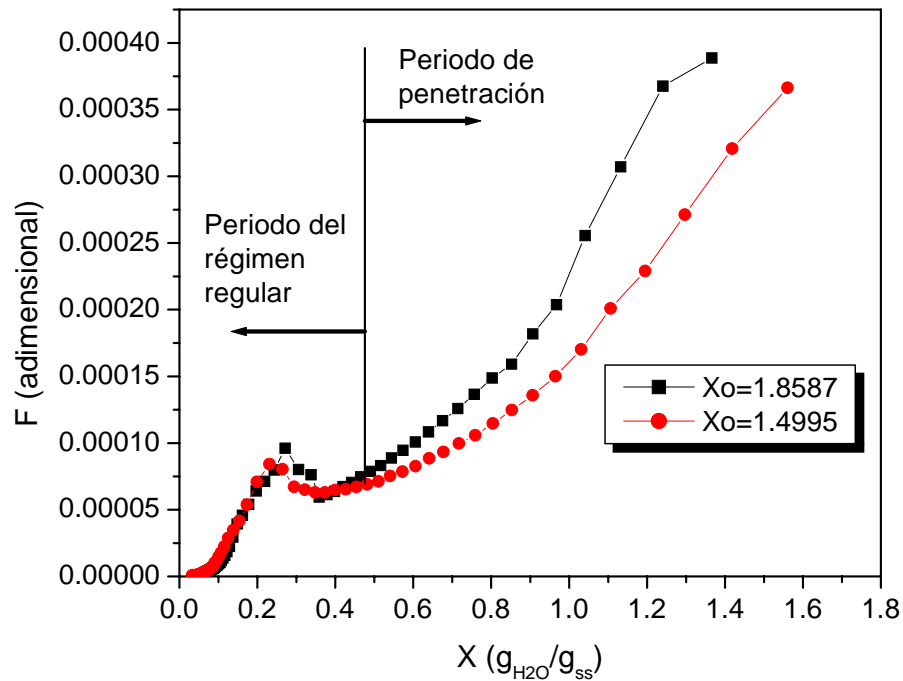


Figura 4.10 Determinación de la zona de humedades donde se lleva a cabo el régimen regular para la solución de AH con diferentes humedades iniciales, secado isotérmico a 60°C.

En el punto donde se dividen los dos periodos se conoce como el contenido de humedad crítico X_{cr} ; abajo del X_{cr} , la actividad de agua y la difusión caen rápidamente con la disminución del contenido de humedad y comienza el periodo de secado decreciente en donde la resistencia a la transferencia de masa interna del cuerpo comienza a crecer rápidamente hasta llegar a tener el control completo de la transferencia de masa. Esto da lugar a que el contenido de humedad en la interfase llegue a una humedad en equilibrio con la humedad del seno de la fase gas. Como se utilizó nitrógeno durante el secado se considera que la humedad en equilibrio es igual a cero debido a que el número de Biot de

masa es muy grande (Apéndice1) y la humedad superficial es constante e igual a al humedad de equilibrio.

Con estos resultados ya se cuenta con todos los parámetros y ecuaciones para aplicar el método del régimen regular, como se describe a continuación.

4.9 CÁLCULO DE LA DIFUSIVIDAD EFECTIVA

4.9.1 DIFUSIVIDAD EFECTIVA PARA LA GM.

En el capítulo 2 se describió ampliamente el método del régimen regular para el calculo de la difusividad efectiva como función del contenido de humedad. Los datos de secado isotérmico obtenidos por medio del TGA para cada material y cada temperatura son:

Tiempo (t), Humedad (X) y la derivada de la humedad con respecto al tiempo (dX/dt).

Se debe calcular el volumen, V, como función de la humedad a partir de la ecuación correspondiente de la tabla 4.2. El volumen inicial, Vo, se obtiene a partir de la densidad inicial de la solución mostrada en la tabla 4.1 para cada material.

El área de transferencia se calcula de la misma manera, a partir de la ecuación correspondiente de la tabla 4.3, en donde Ao se obtiene al calcular el área superficial de una esfera para un volumen inicial, Vo.

La densidad como función de la humedad se calcula a partir de la ecuación correspondiente de la tabla 4.4.

El primer paso es calcular el flux de agua, j_w , por medio de la ec.2.5 y el parámetro de flux , F, por medio de la ec.2.4 y Con estos valores se calcula: LnX y LnF, con el fin de graficar LnX vs LnF y ajustar la curva obtenida a una función polinomial como se muestra en la figura 4.11, para el caso de la goma de mezquite secada isotérmicamente a 50°C.

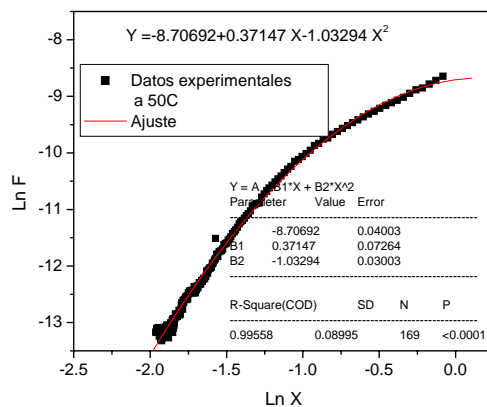


Figura 4.11 Ajuste polinomial de LnF como función de LnX, para GM secado a 50°C.

A partir de la figura 4.11 se obtiene la derivada analítica del polinomio de grado 2, como se muestra en la ecuación 4.3.

$$\chi = \frac{d \ln F}{d \ln X} = 0.37147 - 1.03294 * 2 * (\ln X)^2 \quad (4.3)$$

Con estos valores de χ se calcula el numero de Sherwood sin encogimiento, $Sh_{d,sin-encog}$ a partir de la ecuación 4.2.

El Sherwood con encogimiento $Sh_{d,con-encog}$ se calcula a partir de la ec.2.10 y la ec. 2.12

Con estos valores se calcula: $\left(\frac{2F}{Sh_{d,con-encog}} \right)$ para graficarlo con el contenido de humedad como lo muestra la figura 4.12.

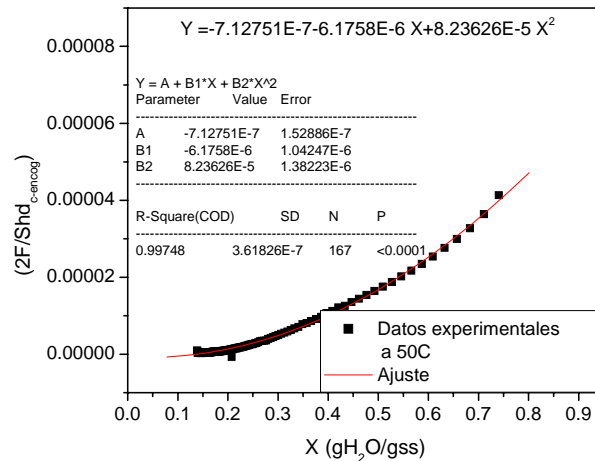


Figura 4.12 Ajuste polinomial de $\left(\frac{2F}{Sh_{d,con-encog}} \right)$ vs X, para el calculo de la difusividad reducida para la GM a 50°C.

A partir del ajuste polinomial se calcula la difusividad reducida a partir de la ec.2.9, obteniéndose la ec.4.4:

$$D_r = \frac{d}{dX} \left(\frac{2F}{Sh_d} \right) = -6.1758E - 6 + 8.23626E - 5 * 2 * X^2 \quad (4.4)$$

Finalmente se calcula la Difusividad efectiva a partir de la ec. 2.7 para obtener la ec.4.5.

$$D_{eff} = \frac{D_r}{\rho_s^2} \quad (4.5).$$

El mismo procedimiento se realiza para todas las temperaturas y todos los materiales en la figura 4.13 se muestra la grafica de la difusividad como función de la humedad para la GM a 50, 60, 70 y 80°C.

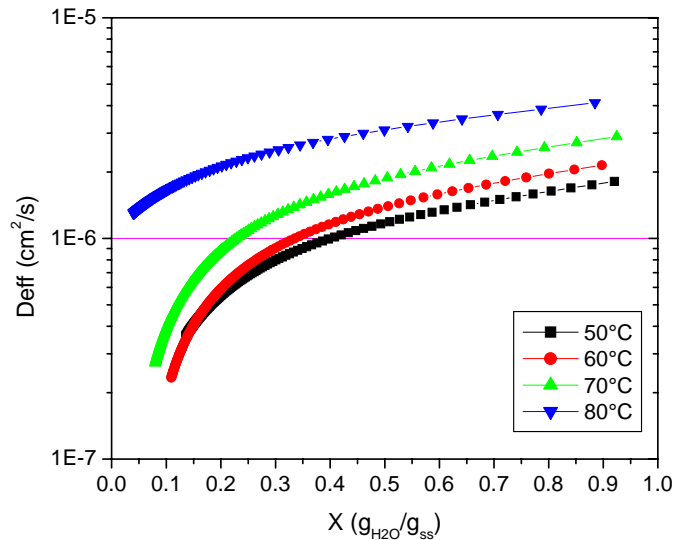


Figura 4.13 Difusividad efectiva como función del contenido de humedad para la GM.

Como se observa en este tipo de grafica la difusividad efectiva depende del contenido de humedad durante el secado isotérmico de una gota de material de pared y a mayor temperatura mayor es la difusividad; por lo tanto es método del régimen regular es un método efectivo para este cálculo, con este procedimiento se podrá tener una forma cuantitativa para determinar cual material de pared garantizara una retención del material encapsulado durante la formación de la microcápsula y durante su almacenamiento.

En los Apéndices 6 al 9 se muestran los ajustes polinomiales necesarios para calcular la D_r a las temperaturas de 50, 60, 70 y 80°C, para la MD-10, GM, GA y AH, respectivamente.

4.9.2 DIFUSIVIDAD EFECTIVA PARA LA MD-10.

Realizando el mismo procedimiento para la MD-10 se obtienen los resultados mostrados en la figura 4.14.

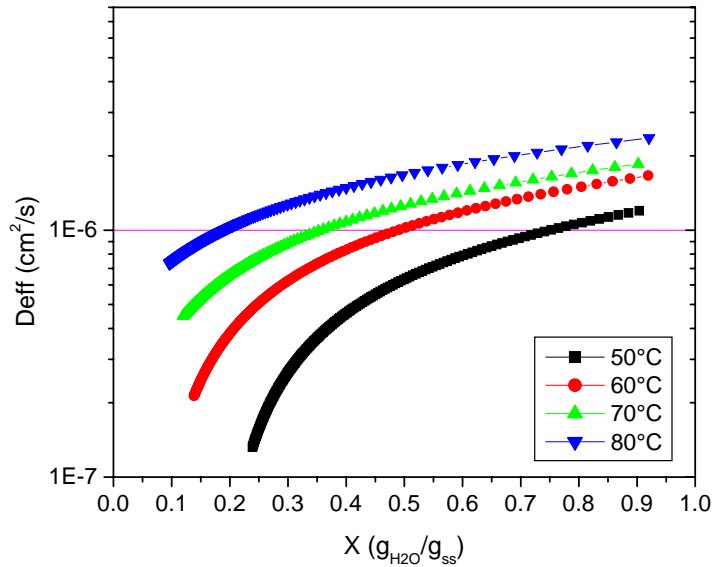


Figura 4.14 Difusividad efectiva como función del contenido de humedad para la MD-10.

Es importante remarcar que con un secado de 90 minutos las muestras de MD-10 no se secaron completamente ya que para llevar la muestra a contenidos de humedad bajos se necesitaban de largos tiempos de secado (más de 10 horas), como se muestra en la figura 4.14 a mayor temperatura se llega a un contenido menor de humedad.

4.9.3 DIFUSIVIDAD EFECTIVA PARA LA GA y AH.

Como se puede observar los resultados obtenidos muestran que las curvas siguen la misma tendencia de la GM y esto se observó para todos los materiales; en las figuras 4.15 y 4.16 se muestran los resultados obtenidos para la GA y AH respectivamente.

Como se puede observar la forma de las curvas de la figura 4.15 es diferente a la forma de las figuras 4.13 y 4.14, y se puede concluir que el comportamiento de la GM es muy similar al comportamiento de la MD-10, además la GA tiene una difusividad más uniforme comparada con la GM y MD-10, mostrando un comportamiento casi lineal con respecto al contenido de humedad.

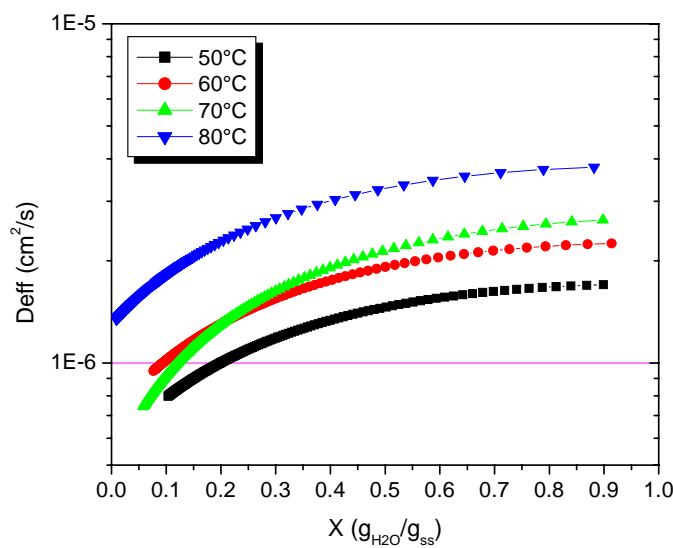


Figura 4.15 Difusividad efectiva como función del contenido de humedad para la GA.

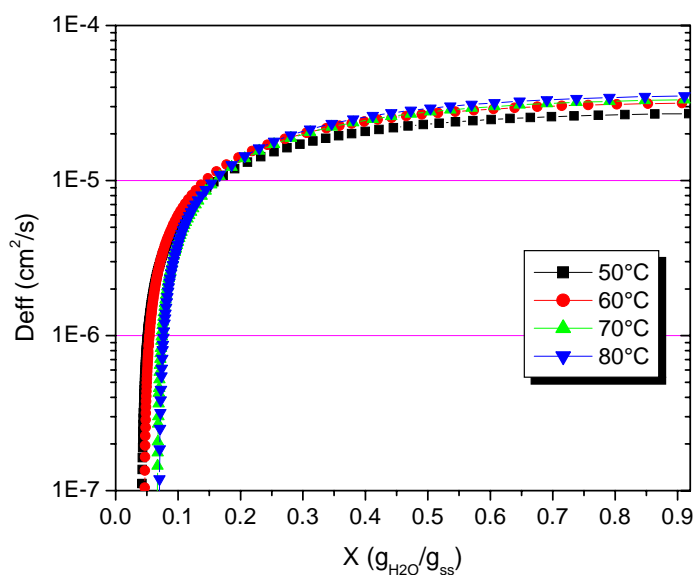


Figura 4.16 Difusividad efectiva como función del contenido de humedad para la AH.

Los resultados obtenidos para la AH muestran valores muy parecidos de la difusividad efectiva a las diferentes temperaturas de secado, como este material muestra un comportamiento entre el tipo 2 y 3 es evidente que durante el secado no se forma una red fina y densa en la interfase de la gota o que esta red no sea tan fina y densa como la MD-10, GM y GA, permitiendo que el coeficiente de difusividad no varíe demasiado a diferentes temperaturas de secado, además el coeficiente de difusividad efectivo es mayor que el obtenido para la MD-10, GA y GM por más de 1 orden de magnitud.

Al observar las figuras 4.13 y 4.15 se aprecia un aumento en la difusividad durante el secado a 80 C debido principalmente que para estos materiales es una temperatura alta y el fenómeno difusivo es rápido lo cual puede provocar que su evaluación no sea la adecuada, como se muestra en el Apéndice 7 y 8, para lograr tener buenas correlaciones fue necesario descartar varios puntos experimentales (restringir el intervalo de humedades) ya que forma de las curvas cambiaban abruptamente. Por lo tanto se propone para trabajos futuros realizar el estudio a temperaturas menores a 80 C, cuando se trabaje con la GM y GA.

En las figuras 4.13 y 4.15 las curvas que describen el secado a 50°C se cruza con la curva a 60°C para la GM y la curva de 60°C con la curva de 70°C para la GA. Este comportamiento se podría deber a que durante el secado de la solución de estos materiales sufren un reacomodamiento en la estructura del polímero lo que puede involucrar a la temperatura de transición vítrea debido a que puede ocurrir que parte de la estructura del biopolímero se acomode en una forma microcristalina a cierta temperatura. Por lo tanto se propone realizar un estudio a futuro por medio de métodos térmicos y reológicos para determinar si realmente ocurre este tipo de fenómeno con estos materiales.

4.9.4 COMPARACIÓN DE LA D_{eff} PARA LA MD-10, GM, GA Y AH A UNA TEMPERATURA DE SECADO DE 60 °C.

En la figura 4.17 se muestra el comportamiento de la D_{eff} como función del contenido de humedad para los cuatro materiales. Como se observa el valor de la D_{eff} para la AH es mayor que para los demás materiales, el comportamiento de la GM es similar al de la MD-10, por lo que se concluye que este material a demás de ser buen emulsificante garantiza una buen retención del material encapsulado durante la formación de la microcápsula, debido a que la forma de la curva del coeficiente de difusividad es parecido al de la MD-10.

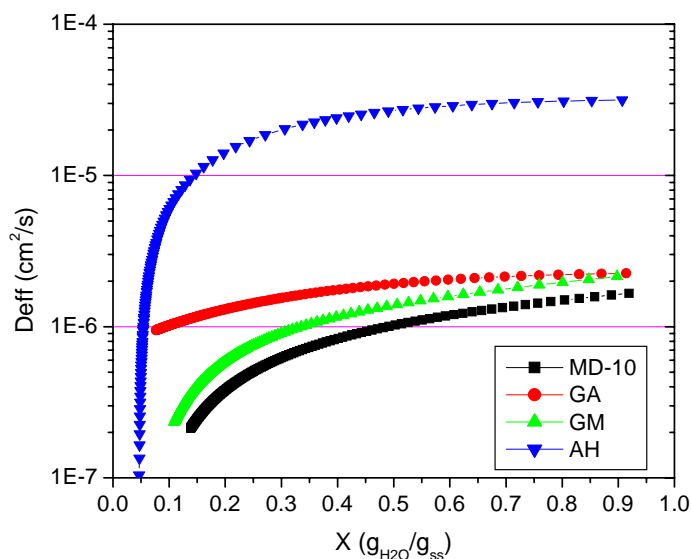


Figura 4.17 Difusividad efectiva como función del contenido de humedad para la AH, GA, GM y MD-10, para el secado isotérmico a 60°C.

Este mismo comportamiento se muestra para las temperaturas de 50, 70 y 80°C, como se muestra en el Apéndice 10.

Para finalizar este estudio en la figura 4.17 y las figuras del Apéndice 10, se observa que la forma de la curva de la GA es casi lineal con respecto al contenido de humedad por lo que se concluye que durante el secado este material mantiene una difusión más controlada con respecto a los otros materiales, y se podría aprovechar esta característica para ser utilizada en la formación de microcápsulas que requieran una liberación controlada.

4.10 CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.

Como se demostró en los resultados anteriores la D_{eff} depende de la temperatura y del contenido de humedad, generalmente la dependencia de la temperatura puede ser descrita por la ecuación de Arrhenius descrita por la ecuación 2.15 en la sección 2.5.

$$D_{eff} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.15)$$

El factor pre-exponencial D_0 es independiente de la temperatura, E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases y T (K) es la temperatura absoluta.

Para utilizar la ecuación 2.5.1 es necesario calcular una difusividad promedio a partir de las graficas de X vs D_{eff} , obtenidas en las figuras 4.13 a 4.16; para cada material y cada temperatura (Tond y Lund, 1990). Para calcular el D_{eff} promedio se utiliza la siguiente ecuación.

$$\overline{D_{eff}} = \frac{\int_{X_{inicial}}^{X_{final}} D_{eff}(X) dX}{\int_{X_{inicial}}^{X_{final}} dX} \quad (4.6)$$

La integral, $\int_{X_{inicial}}^{X_{final}} D_{eff}(X) dX$, es el área bajo la curva para cada material y temperatura.

La integral $\int_{X_{inicial}}^{X_{final}} dX$, es el intervalo de humedades (zona de régimen regular) donde se lleva a cabo el secado a velocidad decreciente y el proceso difusivo controla la transferencia de masa.

Para calcular $\overline{D_{eff}}$, se calcula el área bajo la curva a partir de las figuras 4.13 a 4.16; como ejemplo, se calcula el área para la GM, con una temperatura de secado a 50C como se muestra en la figura 4.19 y se obtuvo el siguiente resultado:

$$\int_{X_{inicial}}^{X_{final}} D_{eff}(X) dX = -9.2614E-7 \left(\frac{cm^2}{s} \frac{g_{H_2O}}{g_{ss}} \right)$$

$$\int_{X_{inicial}}^{X_{final}} dX = (0.13564 - 0.92051) \left(\frac{g_{H_2O}}{g_{SS}} \right)$$

$$\overline{D_{eff}} = 1.179991591E-6 \left(\frac{cm^2}{s} \right)$$

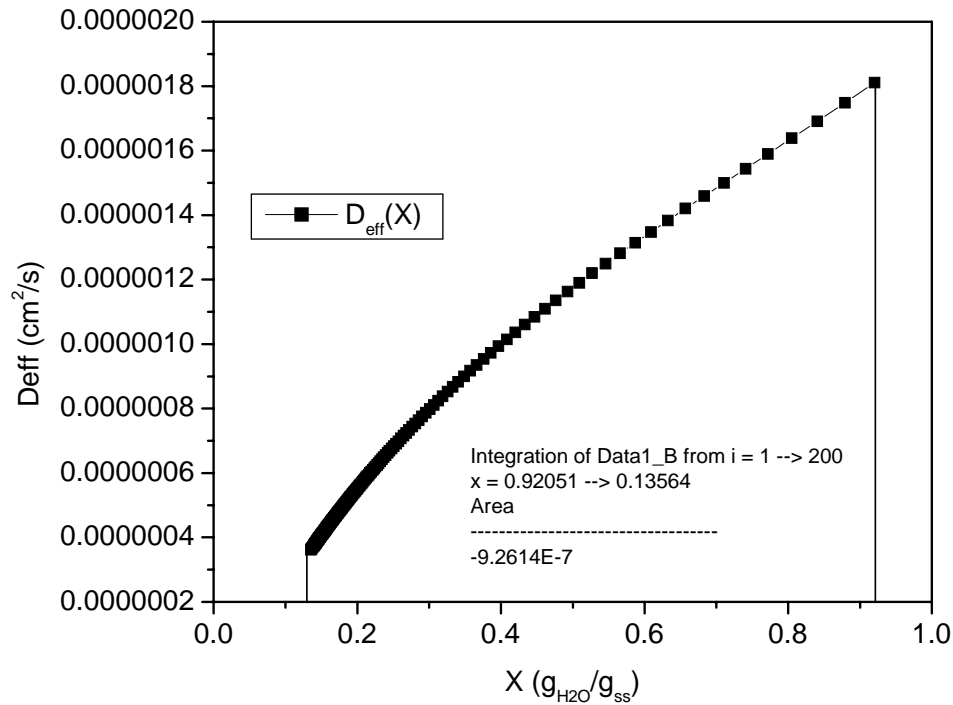


Figura 4.18 Cálculo del área bajo la curva de la Difusividad efectiva como función del contenido de humedad para una temperatura de secado de 50°C.

Con este procedimiento se calculó la $\overline{D_{eff}}$ para la GM, GA, MD-10 y AH a las temperaturas de 50, 60, 70 y 80 °C, los resultados se muestran en la tabla 4.9.

Temperatura de secado (°C)	$\overline{D_{eff}}$ para GM (cm ² /s)	$\overline{D_{eff}}$ para GA (cm ² /s)	$\overline{D_{eff}}$ para MD-10 (cm ² /s)	$\overline{D_{eff}}$ para AH (cm ² /s)
50	1.1799916e-6	1.3902482e-6	7.1974887e-7	1.9857851e-5
60	1.3319886e-6	1.6070350e-6	1.0279565e-6	2.2942527e-5
70	1.7882722e-6	1.9602381e-6	1.2379086e-6	2.3735670e-5
80	2.9140728e-6	2.9397310e-6	1.6469476e-6	2.5020088e-5

Tabla 4.9 Difusividad efectiva promedio.

Para encontrar la energía de activación se debe linealizar la ecuación 2.15 para obtener la ecuación de una línea recta como lo muestra la ecuación 4.7

$$\ln \overline{D_{eff}} = \ln D_o - \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4.7)$$

$$y = b + mx$$

donde

$$y = \ln \overline{D_{eff}} ; b = \ln D_o ; m = -\frac{Ea}{R} ; x = \left(\frac{1}{T} \right)$$

A partir de los datos de la tabla 4.9 se calculan x, y; para cada material para obtener una grafica como la mostrada en la figura 4.19 para el caso de la GM. Se realiza una regresión lineal y del valor de la pendiente se calcula la energía de activación.

Es importante mencionar que a la temperatura de 80°C el valor de la difusividad promedio aumenta mucho comparado con las otras temperaturas debido a que el secado es más rápido perdiéndose así sensibilidad en los datos para el correcto cálculo de la D_{eff} como función del contenido de humedad (Bangs y Reineccius, 1990; Imagi y col, 1990; Imagi y col, 1992; Matsuno y Adachi, 1993) y por lo tanto se decidió eliminar este punto para la evaluación de la energía de activación esta suposición se hizo para la GM y GA; para la MD-10 no fue necesario ya que como se menciono anteriormente se necesitan más de 10 horas para el secado completo de la gota de MD-10 .

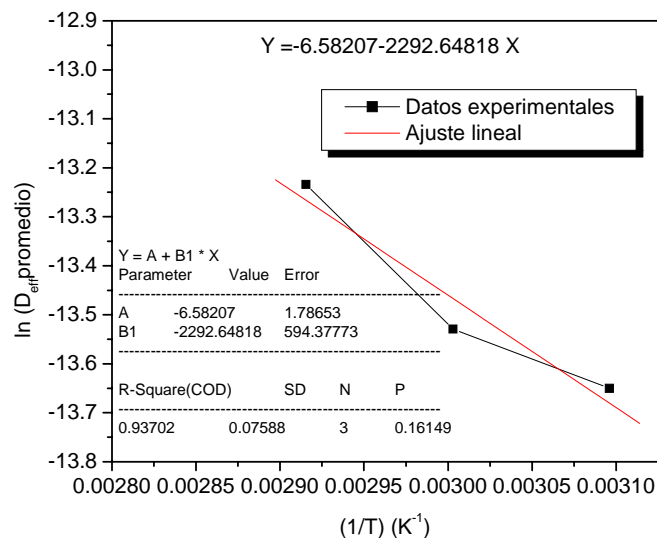


Figura 4.19 Cálculo de la energía de activación para la GM

El valor de la energía de activación es:

$$Ea = -(-2292.64818)(8.31441) = 19.062 \frac{kJ}{mol}$$

Los cálculos para la GA son mostrados en la figura 4.20.

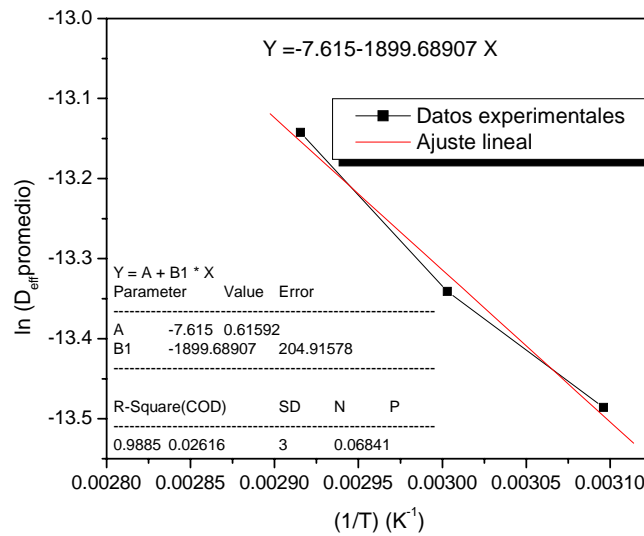


Figura 4.20 Cálculo de la energía de activación para la GA

El valor de la energía de activación es:

$$Ea = -(-1899.68907)(8.31441) = 15.794794 \frac{kJ}{mol}$$

Los cálculos para la MD-10 son mostrados en la figura 4.21.

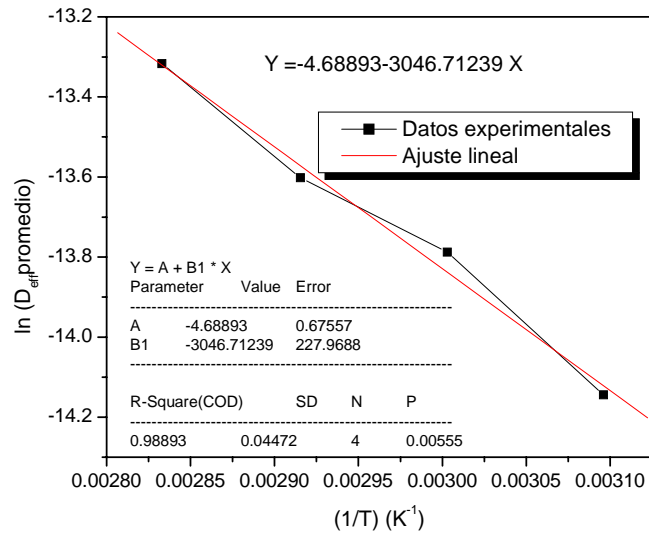


Figura 4.21 Cálculo de la energía de activación para la MD-10

El valor de la energía de activación es:

$$Ea = -(-3046.71239)(8.31441) = 25.331616 \frac{kJ}{mol}$$

Los cálculos para la AH son mostrados en la figura 4.22.

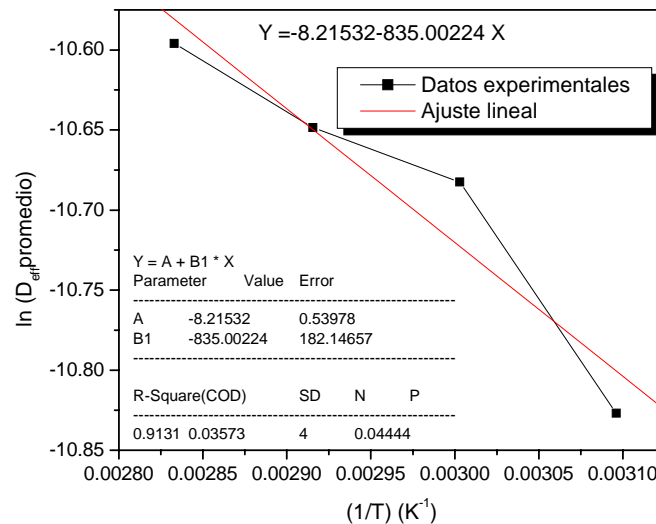


Figura 4.22 Cálculo de la energía de activación para la AH.

El valor de la energía de activación es:

$$E_a = -(-835.00224)(8.31441) = 6.942551 \frac{kJ}{mol}$$

Los resultados muestran que la MD-10 tiene la E_a más grande y en orden descendiente esta la GM, GA y AH. Por lo que se concluye que se requiere de mayor energía para el secado con la MD-10 lo que refuerza la hipótesis de la formación de una red fina y densa al inicio y durante el secado, el inconveniente de este material es que no es un buen emulsificante aunque protege muy bien al material encapsulado contra la oxidación debido a que la difusión de oxígeno es muy pequeña (Imagi y col, 1990; Kenion, 1995.). La GM es buen emulsificante (Beristain y Vernon-Carter, 1994) y por los resultados obtenidos de este estudio, es el material que nos va a garantizar una buena retención y protección del material encapsulado durante la formación y almacenamiento de las microcápsulas.

5. CONCLUSIONES.

- El uso del TGA garantiza las condiciones isotérmicas durante el proceso de secado.
- La Maltodextrina con dextrosa equivalente de 10, la goma de mezquite y la goma arábica mostraron un comportamiento del tipo 1.
- Los biopolímeros que muestran las curvas del tipo 1 sufren encogimiento durante el secado isotérmico y se obtuvo una correlación del encogimiento en función de la humedad la cual es no lineal.
- Las correlaciones para determinar el volumen, área de transferencia y densidad de una gota de soluciones de MD-10, GM y GA durante el secado en función de la humedad fueron polinomios de segundo orden (no lineal).
- La AH mostró un comportamiento entre el tipo 2 y tipo 3 y se encontró que este material no sufrió encogimiento durante el secado.
- Por los datos obtenidos para la AH por el sistema de análisis de imagen se considero que el volumen y el área de transferencia de masa se mantuvieron constantes y la densidad es solo función de la masa de la muestra durante el secado.
- La difusividad efectiva de los materiales de pared durante el secado es función del contenido de humedad.
- Se encontró que a temperaturas de 80°C y por consecuencia a temperaturas mayores de secado se tiene problemas con el análisis de los datos al utilizar el método del régimen regular ya que la pendiente de las curvas cambia bruscamente, dificultando el calculo; por lo tanto, se propone secar a temperaturas menores de 80°C.
- El coeficiente de la difusividad efectiva se puede tomar como un criterio para la selección adecuada de los mejores materiales de pared.
- En este trabajo no se evalúa la capacidad emulsificante de los materiales de pared solo se evalúa de forma indirecta la capacidad de retención del material encapsulado durante la formación de la microcápsula (secado de la emulsión).
- la MD-10 tiene la E_a más grande y en orden descendiente esta la GM, GA y AH. Por lo que se concluye que se requiere de mayor energía para el secado con la MD-10 lo que refuerza la hipótesis de la formación de una red fina y densa al inicio y durante el secado.

- Para este estudio se concluye que la GM es el mejor material de pared ya que es un buen emulsificante (no mejor que la GA) y un buen material para la retención y protección del material encapsulado durante la formación de las microcápsulas (mejor que la GA) debido a que la forma de la curva de D_{eff} es muy similar al de la MD-10 (mal emulsificante).
- La forma de la curva del contenido de humedad versus la difusividad efectiva podría proporcionar información acerca de la liberación controlada del material encapsulado. La curva que muestra una difusividad efectiva lineal y con pendiente pequeña sobre el contenido de humedad podría tener una velocidad de liberación más uniforme y controlada del material encapsulado; en este trabajo se considera que la GA será mejor que la GM, MD-10 y AH aunque falta demostrarlo experimentalmente.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

Anandaraman S. and Reineccius G.A. 1986. Stability of Encapsulated Orange Peel Oil. Food Technology. November 88-93.

Adachi S. And Matsuno R. 1993. Lipid Encapsulation Technology-Techniques and Applications to Food. Trends in Food Science &Technology August. Vol. 4, 256-261.

Bangs W.E. and Reineccius G.A. 1990. Characterization of Selected Materials for Lemon Oil Encapsulation by Spray Drying. Journal Of Food Science. 55 (5) 1356-1358.

Balassa L.L. and Fanger G.O. 1971. Microencapsulation in the Food Industry. Critical Reviews in Food Technol. 2: 245-265.

Bellows R.J. and King C.J. 1973. Product Collapse During Freeze Drying of Liquid Foods. AIChE Symposium Series No. 132, 69, 33-41.

Beristain C.I. and Vernon Carter E.J. 1994. Utilization of Mesquite (*Prosopis juliflora*) Gum as Emulsion Stabilizing Agent for Spray-dried Encapsulated Orange Peel Oil. Drying Technol. 12(7), 727-733

Beristain C.I. and Vernon Carter E.J. 1995. Studies on the Interaction of Arabic (*Acacia Senegal*) and Mesquite (*Prosopis juliflora*) Gum as Emulsion Stabilizing Agents for Spray-dried Encapsulated Orange Peel oil. Drying Technol. 13(1&2), 455-461.

Beristain C.I., García H.S. and Vernon Carter E.J. 1999. Mesquite Gum (*Prosopis juliflora*) and Maltodextrin Blends as Wall Material for Spray-dried Encapsulated Orange Peel Oil. Food Sci. Technol. Int. 5(4), 353-356.

Bhandari B.R., Dumoulin E.D., Richard H.M.J., Noleau I. And Lebert A.M. 1992. Flavor Encapsulation by Spray Drying: Application to Citral and Linalyl Acetate. Journal of Food Science. Vol. 57, No.1, 1992.

Dziedzic J.D. 1988. Microencapsulation and Encapsulated Ingredients. Food Technol. 42, 136-148.

Imagi J., Kako N., D., Nakanishi K., and Matsuno R. 1990. Entrapment of Liquid Lipids in Matrixes of Saccharides. Journal of food engineering. 12 (1990) 207-222.

Imagi J., Yamashita D., Adachi S., and Matsuno R. 1992. Retarded Oxidation of Liquid Lipids Entrapped in Matrixes of Saccharides or Proteins. Biotech. Biochem., 56 (8), 1236-1240.

Inazu T. and Iwasaki K. 2000. Mathematical Evaluation of Effective Moisture Diffusivity in Fresh Japanese Noodles (udon) by Regular Regime Theory. *Journal of Food Science*. Vol. 65 No.3.

Judie D. 1988. Microencapsulation and Encapsulated Ingredients. *Food Technology*. April 1988, 136-144.

Kenyon M.M. 1995. Modified starch, Maltodextrin, and Corn Syrup Solids as Wall Materials for Food Encapsulation. In: "Encapsulation and Controlled Release for Food Ingredients". Eds. Risch, S.J. y Reineccius G.A. Cap. 4. ACS Symp. Ser. 590.

King A.H. 1995. Encapsulation of Food Ingredients: A Review of Available Technology Focusing on Hydrocolloids. En: "Encapsulation and Controlled Release for Food Ingredients" Eds. Isch S.J. y Reineccius G.A. Cap. 3 ACS Symp. Ser 590.

Luyben K.Ch.A.M., Olieman J.J. and Bruin S. 1980. Concentration Dependent Diffusion Coefficients Derived from Experimental Drying Curves. In: Mujumdar AS, ed. *Drying'80*. New York: Hemisphere Publishing. 233-243.

Matsuno R. y Adachi S. 1993. Lipid Encapsulation Technology- Techniques as Applications to Foods. *Trends Food Sci. Technol.* 4, 256-261.

Marinos K. and Maroulis Z.B. 1995. Thermo physical Properties for the Drying of Solids. In *Handbook of Industrial Drying*, A.Mujumdar ed. Marcel Denker, N.Y.

McClements D.J. 2000. *Food Emulsions: Principles, Practice, and Techniques*. CRC Press. 235-248.

Nakanishi K., Imagi J., Kako N. and Matsuno R. 1990. Entrapment of Liquid in Matrixes of Saccharides. Journal of Food Engineering. 12, 207-222.

Pedroza Islas R., Vernon Carter E.J., Durán Domínguez C. y Trejo Martínez S. 1999. Using Biopolymer Blends for Shrimp Feedstuff Microencapsulation-I. Microcapsule Particle Size, Morphology and Microstructure. *Food Research Intern.* 32, 367-374.

Pedroza Islas R., Alvarez Ramírez J. y Vernon Carter E.J. 2000. Using Biopolymer Blends for Shrimp Feedstuff Microencapsulation-II. Disolution and Floatability Kinetics as Selection Criteria. *Food Research Intern.*

Tong C.H. and Lund D.B. 1990. Effective Moisture Diffusivity in Porous Materials as a Function of Temperature and Moisture Content. *Biotechnology Progress.* 6, 67-75.

Ré M.I. 1998. Microencapsulation by Spray Drying. *Drying Technol.* 16, 1195-1236.

Reineccius G.A. 1991. Carbohydrates for Flavor Encapsulation. *Food Technology*. March, 144-149.

Risch S.J. 1995. Encapsulation: Overview of Uses and Techniques. En: Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients. Eds. Risch, S.J. y Reineccius, G.A. Cap. 1. ACS Symp. Ser 590.

Romero Tehuitzil H., Martínez Escamilla G., Vernon-Carter E.J. y Beristain C.I. 1997. Emulsiones Múltiples: Efectos de las Interfases en las Cinéticas de Coalescencia. Trabajo presentado IV Simposio de Productos Naturales. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

Rosenberg M. y Young S.L. 1993. Whey Proteins as Microencapsulating Agents. Microencapsulation of anhydrous Milk Fat-structure Evaluation. Food Structure. 12, 31-41.

Schoeber W.J.A.H. and Thijssen H.A.C. 1977. A Short-cut Method for the Calculation of Drying Rates for Slabs with Concentration-Dependent Diffusion Coefficient. AIChE Symp. Ser. 73, 12-24.

Shahidi F. y Han X. 1993. Encapsulation of Food ingredients. Critical Rev. Food Sci. Nutr. 33(6), 501-547.

Sheu T-Y and Rosenberg M. 1995. Microencapsulation by Spray Drying Ethyl Caprylate in Whey Protein and Carbohydrate Wall Systems. Journal of Food Science. Vol.60 No.1. 98-103.

Stanley D.W. and Aguilera J.M. 1999. Microstructural Principles of Food Processing and Engineering, Second Edition. An Aspen Publication. 373-407.

Yoshida M. Imakoma H. And Okazaki M. 1991. Determination of Diffusivity Using the Characteristic Function for the Regular Regime. Journal of Chemical Engineering of Japan. Vol. 24 No. 6, 720-726.

Vernon-Carter E.J., Gomez S.A., Beristain C.I., Mosqueira G., Pedroza-Islas R. and Moreno-Terrazas R.C. 1996. Color Degradation and Coalescence Kinetics of Aztec Marigold Oleoresin-in-Water Emulsions Stabilized by Mesquite or Arabic Gums and Their Blends. Journal Texture Studies. 27, 625-641.

Zogzas N.P., Maroulis Z.B. and Marinos-Kouris D. 1994. Moisture Diffusivity Methods of Experimental Determination A Review. Drying Technol. 12(3), 483-515.

Zogzas N.P., Maroulis Z.B. and Marinos-Kouris D. 1996. Moisture Diffusivity Data Compilation in Foodstuffs. Drying Technol. 14(10): 2225-2253.

APÉNDICE 1 BALANCE DE ENVOLTURA PARA UNA GOTA DE BIOPOLÍMEROS DURANTE EL SECADO.

Análisis del balance diferencial de masa para una gota de solución de biopolímero, mostrada en la figura A.1.

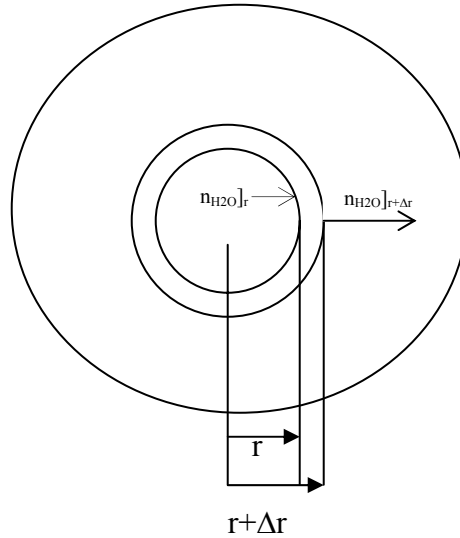


Figura A.1 Balance de coraza sobre una gota que tiene una geometría esférica.

$$\left(\begin{array}{l} \text{(gramos/tiempo) de agua que entra} \\ \text{por difusión en } r \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{(gramos/tiempo) de agua que sale} \\ \text{por difusión en } r + \Delta r \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{Acumulación de agua} \\ \text{en } 4\pi r^2 \Delta r \end{array} \right)$$

$$\left[4\pi(r^2 n_{H_2O})_r - 4\pi(r^2 n_{H_2O})_{r+\Delta r} \right] = \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t} (4\pi r^2 \Delta r) \quad (\text{ec. A.1.1})$$

Dividiendo la ecuación A1.1 entre $(4\pi r^2 \Delta r)$ y sacando el límite cuando Δr tiende a cero, se obtiene:

$$-\frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 n_{H_2O})}{\partial r} = \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t} \quad (\text{ec. A.1.2})$$

donde :

C_{H_2O} es la concentración de agua ($\text{g}_{H_2O}/\text{cm}^3$).

Por definición se tiene que $n_{H_2O} = \text{flux masico difusivo} + \text{flux masico convectivo}$; este trabajo se enfoca al estudio del régimen regular durante el secado por lo tanto solo existe el flux difusivo el cual esta dado por la ley de Fick:

$$n_{H_2O} = -D_{\text{eff}} \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial r} \quad (\text{ec. A.1.3})$$

Sustituyendo la ecuación A.1.3 en A.1.2 se obtiene:

$$-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(-r^2 D_{\text{eff}} \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial r} \right) = \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t} \quad (\text{ec. A.1.4})$$

Para el secado de soluciones acuosas donde el encogimiento es función de la cantidad de agua evaporada, el proceso puede ser descrito en coordenadas de sólidos disueltos (Kerkhof y col., 1972).

Donde la coordenada de sólidos disueltos esta dada por la ecuación:

$$d\xi = C_{SS} dr \quad (\text{ec. A.1.5})$$

donde C_{SS} es la concentración de sólidos disueltos (gramos de sólidos secos) (g_{SS}/cm^3)

Haciendo el cambio de variable dado por la ec. A.1.5 y multiplicando la ecuación A.1.4 por ($1/C_{SS}$) se obtiene:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{C_{H_2O}}{C_{SS}} \right) = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 D_{\text{eff}} C_{SS}^2 \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{C_{H_2O}}{C_{SS}} \right) \right) \quad (\text{ec. A.1.6})$$

Realizando el análisis adimensional de la ec. A.1.6 se obtiene:

$$\left(\frac{C_{H_2O}}{C_{SS}} \right) = \left(\frac{g_{H_2O}}{g_{SS}} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Contenido de humedad} \\ \text{en base seca} \end{array} \right) = X$$

Sustituyendo esto en la ec. A.1.6 se obtiene:

$$\frac{\partial(X)}{\partial t} = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 D_{\text{eff}} C_{SS}^2 \frac{\partial(X)}{\partial \xi} \right) \quad (\text{ec. A.1.7})$$

y como $\xi = \frac{g_{SS}}{cm^2}$ se realiza el análisis adimensional de la ec. A.1.7 para obtener una concordancia en las dimensiones tal que:

$$\left(\frac{g_{H_2O}}{g_{SS} S} \right) = \left(\frac{g_{H_2O}}{g_{SS} S} \right)$$

Adimensionalizando la ecuación ec. A.1.7, con las siguientes variables adimensionales:

$$\phi = \frac{\xi}{\xi_{\max}} [=] \text{adimensional}$$

$$D_r = \frac{D_{\text{eff}} C_{SS}^2}{D_o C_{S,o}^2} [=] \text{adimensional}$$

donde: $D_o C_{S,o}^2$ es un valor arbitrario que involucra el coeficiente de difusión el cual es introducido para demostrar la similaridad entre dos curvas de secado, si el coeficiente de difusividad difiere uno del otro por un factor constante sobre el intervalo de interés entonces la constante dimensional tiene el valor de 1, (Schoeber y Thijssen, 1977):

$$D_o C_{S,o}^2 = 1 [=] \frac{g_{SS}^2}{cm^4 s}$$

Se obtiene:

$$\frac{\partial(X)}{\partial\tau} = \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial}{\partial\phi} \left(\phi^2 D_r \frac{\partial(X)}{\partial\phi} \right) \quad (\text{ec. A.1.8})$$

donde:

$$\tau = \frac{t D_o C_{S,o}^2}{\xi_{\max}^2} [=] \text{adimensional}$$

Realizando un análisis dimensional de la ecuación ec. A.1.8 se obtiene:

$$\left(\frac{g_{H_2O}}{g_{SS}} \right) = \left(\frac{g_{H_2O}}{g_{SS}} \right)$$

Redefiniendo la variable de la ec. A.1.8, tal que $r = \phi$, se obtiene:

$$\frac{\partial(X)}{\partial\tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_r \frac{\partial(X)}{\partial r} \right) \quad (\text{ec. A.1.9})$$

A esta ecuación se le conoce como la segunda ley de Fick; y las condiciones de frontera son la siguientes:

$$\tau = 0 \qquad 0 \leq r \leq 1 \qquad X = X_o \qquad (\text{ec.A.1.9.a})$$

$$\tau > 0 \quad r = 0 \quad \frac{\partial X}{\partial r} = 0 \quad (\text{ec.A.1.9.b})$$

$$r = 1 \quad -\frac{\partial X}{\partial r} = Bim(X - X_\infty) \quad (\text{ec.A.1.9.c})$$

donde: X_∞ es la humedad en el seno de la fase gas

$$Bim = \frac{k_g R}{D_r} = \frac{(\text{coeficiente de transferencia de masa})(\text{radio})}{(\text{coeficiente de difusividad reducido})}$$

Cuando el número de biot de transferencia de masa es muy grande o infinito entonces la condición de frontera (ec.A.1.9.c) es la siguiente:

$$r = 1 \quad X = X_\infty = 0$$

y en este caso de estudio se tiene que $X_\infty = 0$ ya que el gas que se utilizó para el secado fue nitrógeno.

Si se conoce la dependencia del coeficiente de difusión con respecto al contenido de humedad entonces la ecuación A.1.9 se puede resolver por un método numérico.

APÉNDICE 2. OBTENCIÓN DE HUMEDAD (X) Y SU EVOLUCIÓN TEMPORAL ($\frac{dX}{dt}$) A PARTIR DE LOS DATOS DEL TGA DURANTE EL SECADO ISOTÉRMICO.

Los datos proporcionados por el TGA son los siguientes: $W_{m-inicial}$

Tiempo (min) %W $\frac{d(\%w)}{dt}$ Temp. (°C)

Con estos datos debemos obtener X y $\frac{dX}{dt}$ utilizando las siguientes ecuaciones

$$X = \frac{g_{H2O}}{g_{ss}} = \frac{W_m - W_{ss}}{W_{ss}} \quad (A2.1)$$

W_m es la masa de la muestra húmeda

W_{ss} es la masa del sólido seco.

$$W_m = \frac{(W_{m-inicial})(\%W)}{100\%} \quad (A2.2)$$

$$W_{ss} = (W_{m-inicial})(0.40) \quad (A2.3)$$

sustituyendo la ec. (A2.2) y (A2.3) en la ec.(A2.1)

$$X = \frac{\frac{(W_{m-inicial})(\%W)}{100\%} - (W_{m-inicial})(0.40)}{(W_{m-inicial})(0.40)} \quad (A2.4)$$

Suponiendo que

$$\frac{d\%W}{dt} = \frac{\Delta\%W}{\Delta t} = \frac{\%W_2 - \%W_1}{t_2 - t_1} \quad \text{por cada } \%W_i \text{ le corresponde una } X_i \text{ por medio de la ec.(A2.4)}$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\left(\frac{\%W_{m-inicial} W_2 - W_{ss}}{100} \right) - \left(\frac{\%W_{m-inicial} W_1 - W_{ss}}{100} \right)}{t_2 - t_1} \frac{W_{ss}}{W_{ss}}$$

reduciendo términos se obtiene:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\Delta(\%W)W_{m-inicial}}{\Delta t W_{ss} (100)}$$

tal que:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{d\%W}{dt} \left(\frac{W_{m-inicial}}{W_{ss} 100} \right) \tag{A2.5}$$

APÉNDICE 3: ANÁLISIS COMPLETO PARA LA DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN, ÁREA DE TRANSFERENCIA Y DENSIDAD COMO FUNCIÓN DEL CONTENIDO DE HUMEDAD.

Este análisis solo se muestra para la goma arábica ya que la maltodextrina y la goma de mezquite se analizaron de la misma manera y los resultados son los mostrados en las tablas 4.2 a 4.4

De los datos obtenidos a partir de la metodología descrita en el capítulo 3, se obtienen los resultados mostrados en las Tablas A3.1 a A3.3.

Donde el volumen del elipsoide es el volumen obtenido por el análisis de las fotografías que describen la gota en 3-D y en este caso se toma como una semi-elipse; el volumen de la esfera es el doble del volumen del elipsoide (para tener una esfera completa), con este volumen se calcula el área que envuelve al volumen de la esfera A_{esfera} y el área de transferencia de masa es la mitad de ésta área (área de una semi-esfera). La densidad de la gota se calcula como la masa de la gota entre el volumen de la gota ($\text{Vol.}_{\text{Elipsoide}}$).

Humedad ($\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{ss}}$)	Vol.-Elipsoide (cm^3)	Volumen Normalizado	Vol.-Esfera (cm^3)	Radio(cm)	Área _{semi-esfera} (cm^2)	Área normalizada	Masa _{gota} (g)	Densidad _{gota} ($\text{g}_{\text{gota}}/\text{cm}^3$)
1.12397	4.25498E-03	1	8.5099E-03	0.126652268	0.1007872	1.0000000	0.0048836	1.147741877
0.55128	4.13901E-03	0.972744878	8.2780E-03	0.125491012	0.0989475	0.9817463	0.0035668	0.861761505
0.29737	3.5E-03	0.822565558	7.0000E-03	0.11866878	0.0884815	0.8779039	0.0029830	0.852293506
0.17933	3.4174E-03	0.803153011	6.8348E-03	0.117727811	0.0870839	0.8640367	0.0027116	0.793474371
0.13268	3.29791E-03	0.775070623	6.5958E-03	0.116339376	0.0850419	0.8437766	0.0026043	0.789699395
0.07404	3.21214E-03	0.754913067	6.4242E-03	0.115321943	0.0835610	0.8290829	0.0024695	0.768810601
0.04804	3.18E-03	0.747359565	6.36E-03	0.114936024	0.0830026	0.8235432	0.0024097	0.757781697
0.04167	3.18E-03	0.747359565	6.36E-03	0.114936024	0.0830026	0.8235432	0.0023950	0.75317589

Tabla A3.1 Datos experimentales y determinación del volumen, área de transferencia y densidad de la gota para la GA, corrida 1.

Humedad ($\text{g}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{ss}}$)	Vol.-Elipsoide (cm^3)	Volumen Normalizado	Vol.-Esfera (cm^3)	Radio(cm)	Área (cm^2)	Área normalizada	Masa _{gota} (g)	Densidad _{gota} ($\text{g}_{\text{gota}}/\text{cm}^3$)
1.29237	4.25498E-03	1	8.50996E-03	0.126652268	0.100787	1.0000000	0.0049500	1.163348024
0.71256	4.13901E-03	0.972744878	8.27802E-03	0.125491012	0.098947	0.9817463	0.0036979	0.89344674
0.45103	3.5E-03	0.822565558	7.000000e-3	0.11866878	0.088481	0.8779039	0.0031332	0.895211134
0.29205	3.4174E-03	0.803153011	6.83480E-03	0.117727811	0.087083	0.8640367	0.0027899	0.816392196
0.19154	3.29791E-03	0.775070623	6.59582E-03	0.116339376	0.085041	0.8437766	0.0025728	0.780160196
0.14795	3.21214E-03	0.754913067	6.42428E-03	0.115321943	0.083561	0.8290829	0.0024787	0.771688089
0.08897	3.00351E-03	0.705881109	6.00702E-03	0.112769111	0.079902	0.7927830	0.0023514	0.782887084
0.0441	2.95007E-03	0.693321708	5.90014E-03	0.112096289	0.078951	0.7833512	0.0022545	0.764224993

Tabla A3.2 Datos experimentales y determinación del volumen, área de transferencia y densidad de la gota para la GA, corrida 2.

Humedad (g _{H2O} /g _{ss})	Vol.-Elipsoide (cm ³)	Volumen Normalizado	Vol.-Esfera (cm ³)	Radio(cm)	Área (cm ²)	Área normalizada	Masa _{gota} (g)	Densidad _{gota} (g _{gota} /cm ³)
1.29237	4.46359E-03	1	8.92718E-03	0.128689139	0.1040551	1.0000000	0.0051792	1.160334972
0.74692	4.01032E-03	0.898451695	8.02064E-03	0.124176707	0.0968858	0.9311003	0.0039468	0.98417925
0.46612	3.84129E-03	0.860583073	7.68258E-03	0.122406974	0.0941439	0.9047498	0.0033124	0.862323909
0.31718	3.61293E-03	0.80942246	7.22586E-03	0.119931605	0.0903747	0.8685273	0.0029759	0.823686657
0.2177	3.44559E-03	0.771932458	6.89118E-03	0.118050635	0.0875621	0.8414975	0.0027511	0.798457689
0.1559	3.38078E-03	0.757412755	6.76156E-03	0.117305786	0.0864606	0.8309120	0.0026115	0.772462967
0.10256	3.3E-03	0.739315215	6.6E-03	0.116363947	0.0850778	0.8176229	0.0024910	0.754851919

Tabla A3.3 Datos experimentales y determinación del volumen, área de transferencia y densidad de la gota para la GA, corrida 3.

Con estos datos del volumen normalizado para cada corrida se obtiene una curva promedio; como lo muestra la figura A3.1.

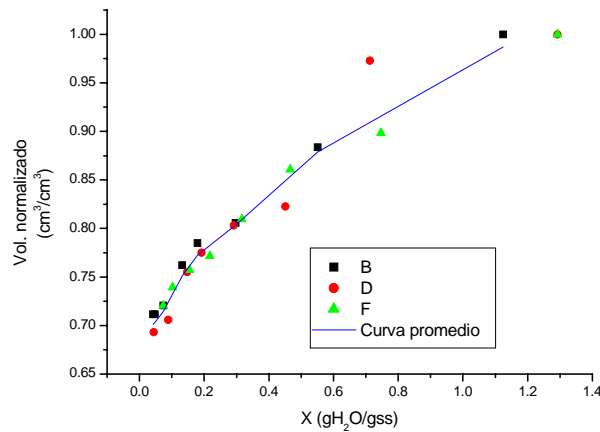


Figura A3.1 Obtención de una curva promedio para el cálculo del volumen normalizado.

A partir de la curva promedio se realiza un ajuste polinomial, como lo muestra la figura A3.2

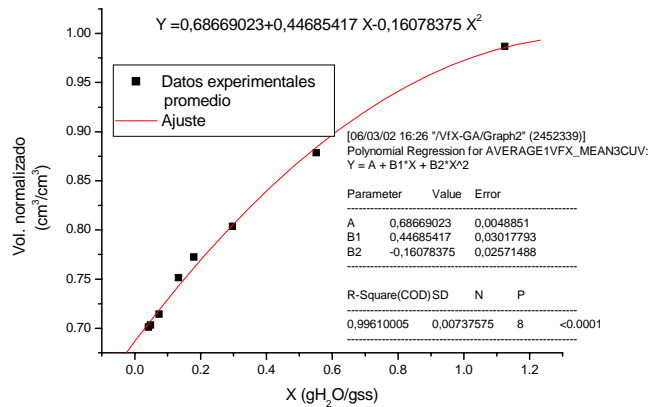


Figura A3.2 Ajuste a un polinomio de grado 2 para el volumen normalizado como función del contenido de humedad de una gota de material de pared durante el secado isotérmico.

Con los datos del área de transferencia normalizada para cada corrida se obtiene una curva promedio; como lo muestra la figura A3.3

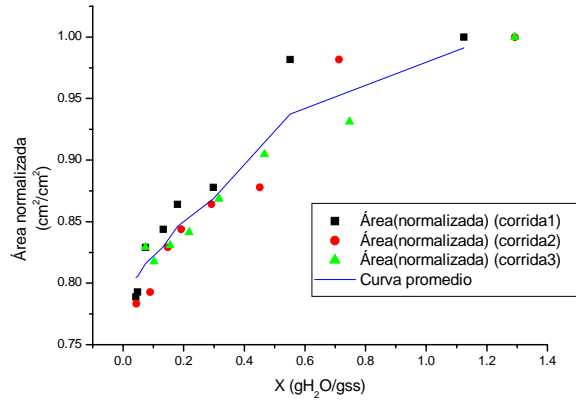


Figura A3.3 Obtención de una curva promedio para el cálculo del área de transferencia normalizada.

A partir de la curva promedio se realiza un ajuste polinomial, como lo muestra la figura A3.4.

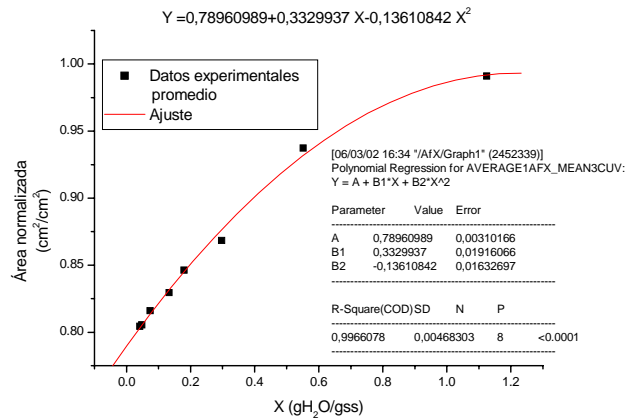


Figura A3.4 Ajuste a un polinomio de grado 2 para el área de transferencia normalizada como función del contenido de humedad de una gota de material de pared durante el secado isotérmico.

Con los datos de la densidad de la gota durante el secado para cada corrida se obtiene una curva promedio; como lo muestra la figura A3.5.

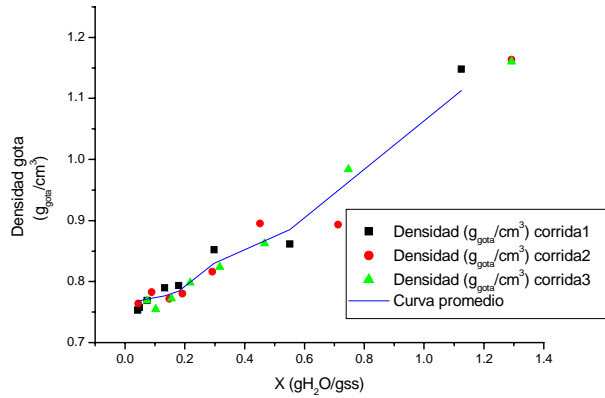


Figura A3.5 Obtención de una curva promedio para el cálculo de la densidad de la gota durante el secado isotérmico

A partir de la curva promedio se realiza un ajuste polinomial, como lo muestra la figura A3.6.

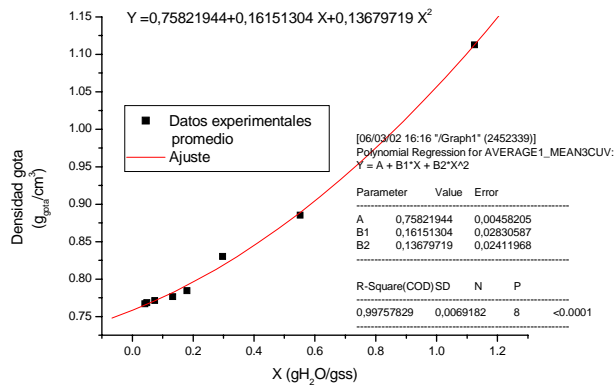
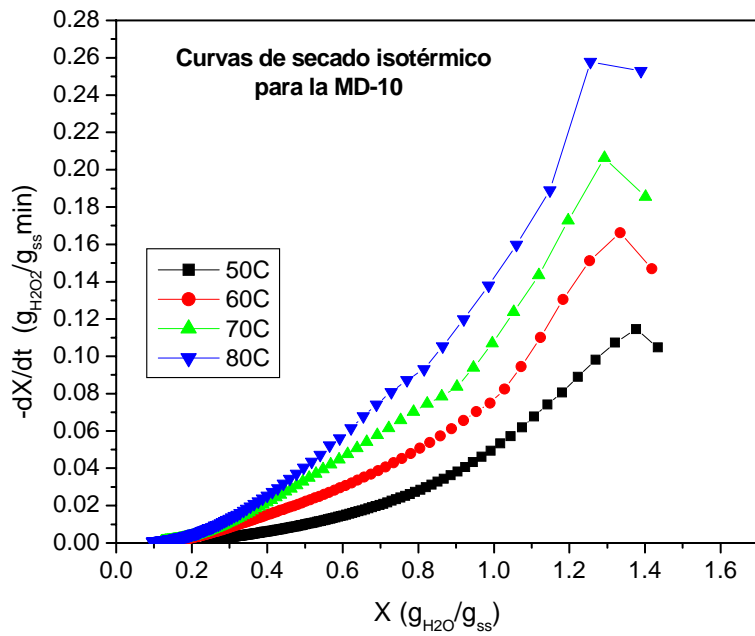
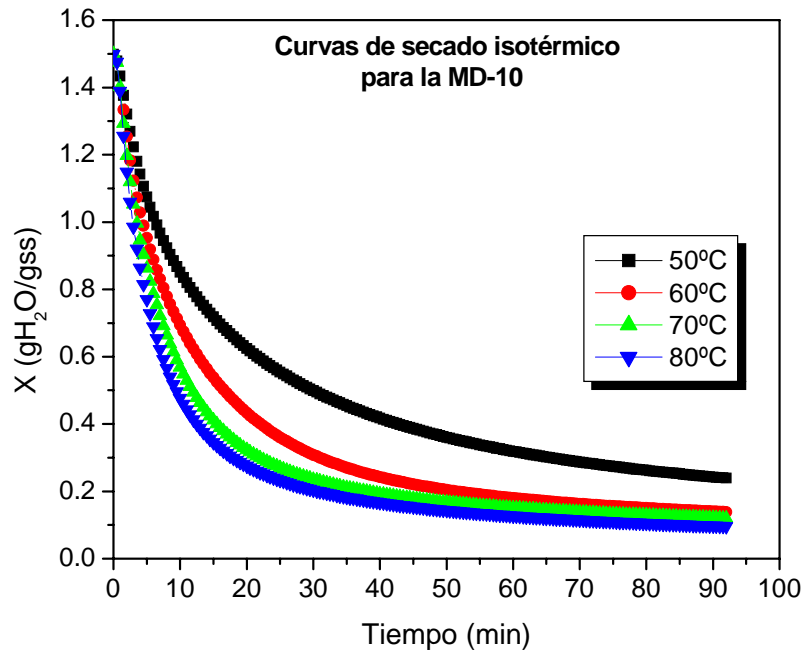


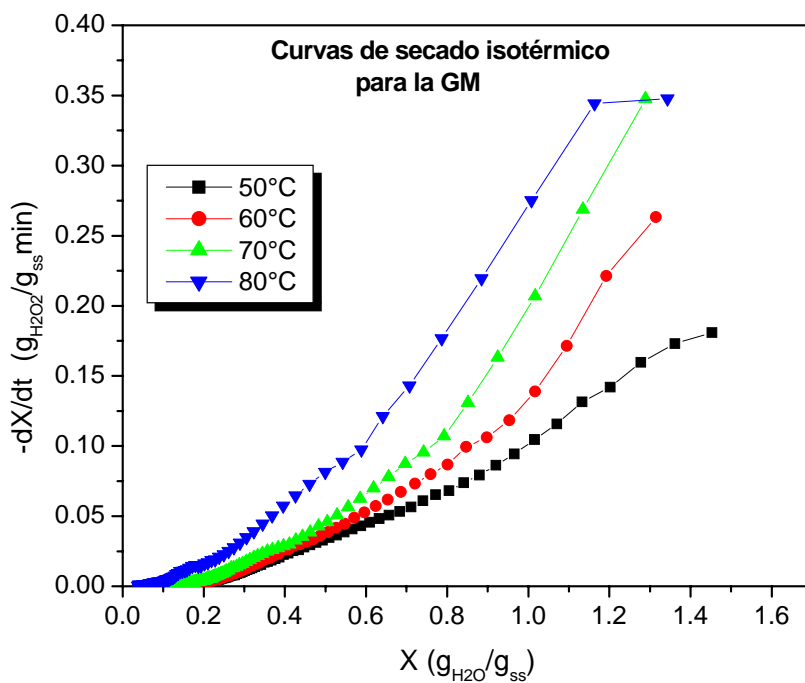
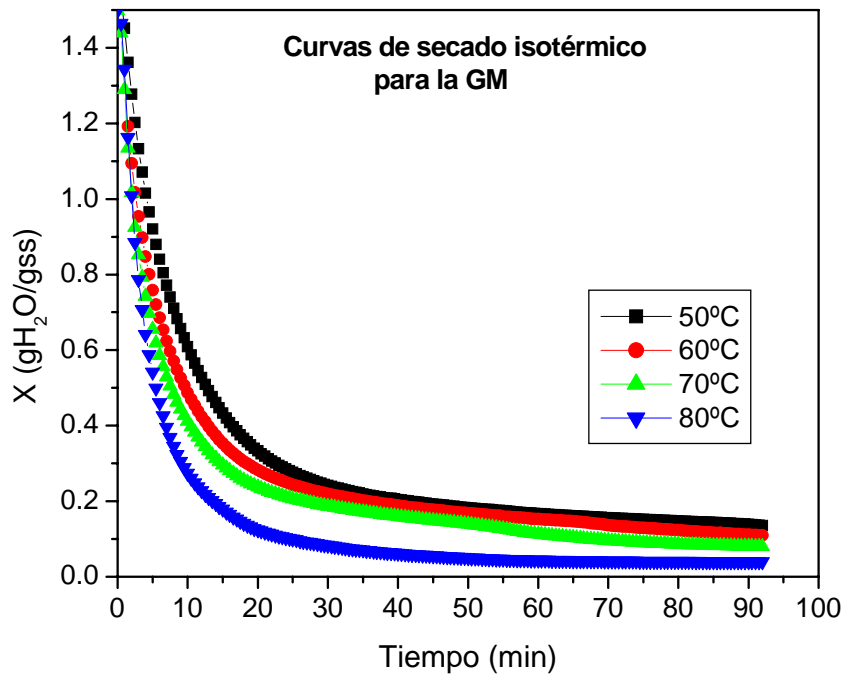
Figura A3.6 Ajuste a un polinomio de grado 2 para la densidad de la gota como función del contenido de humedad de una gota de material de pared durante el secado isotérmico.

APÉNDICE 4. CURVAS DE SECADO OBTENIDAS EXPERIMENTALMENTE.

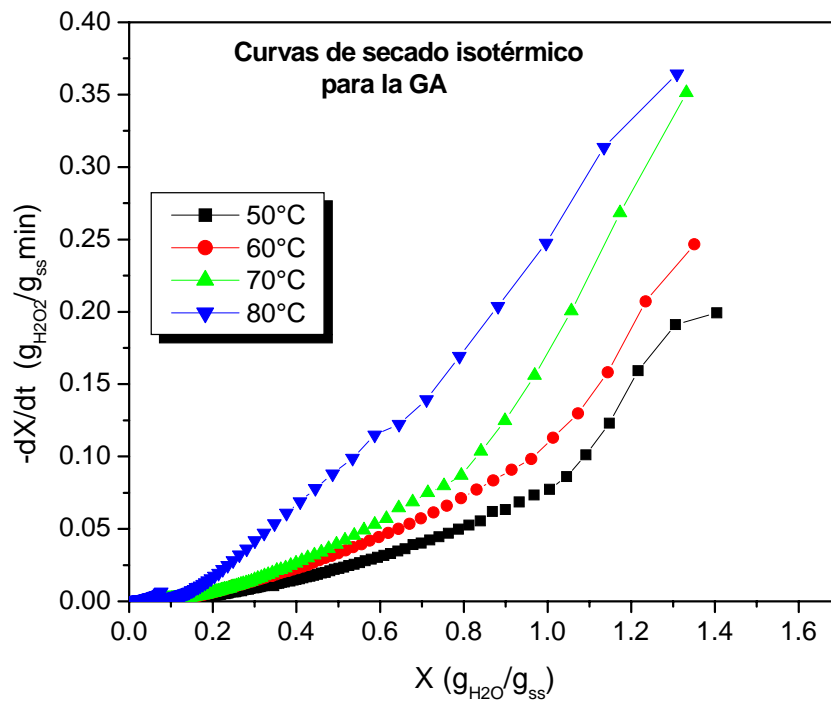
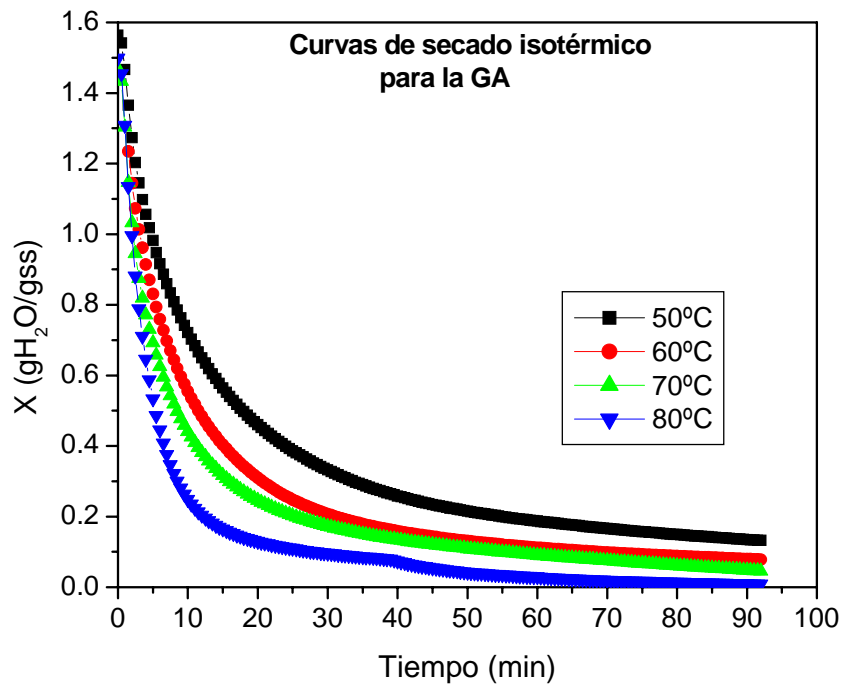
Las curvas obtenidas para la MD-10 son obtenidas a continuación:



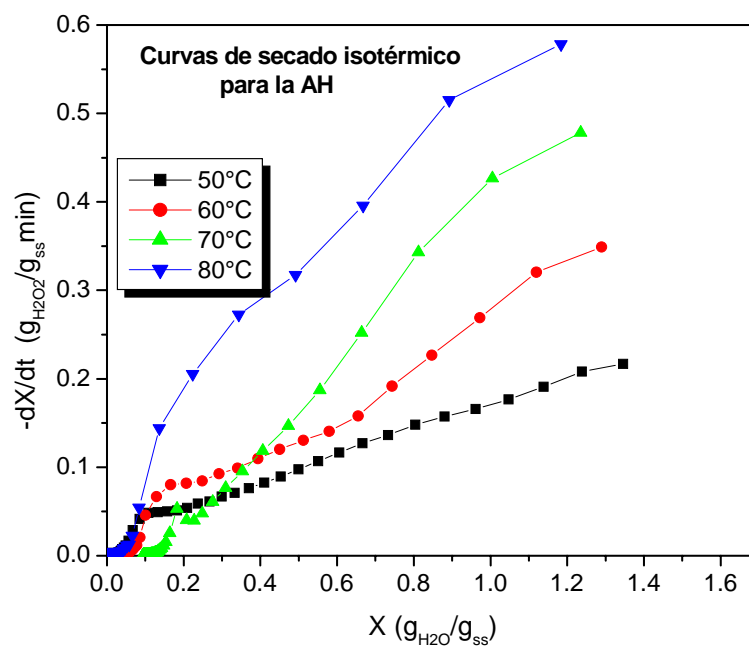
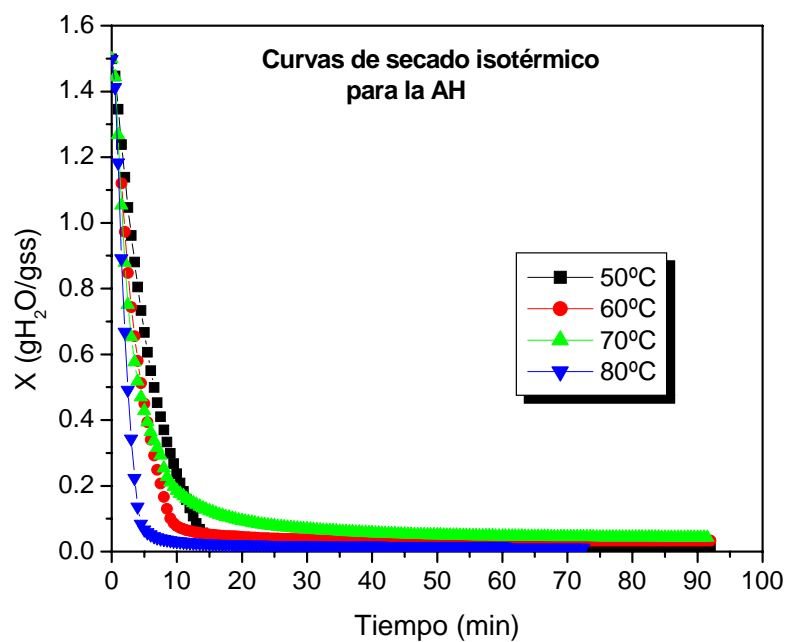
Las curvas obtenidas para la GM son obtenidas a continuación:



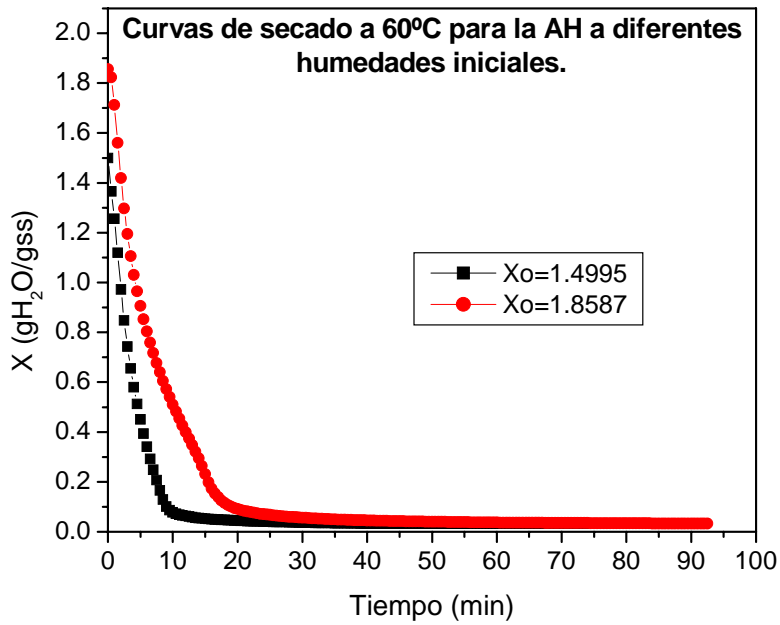
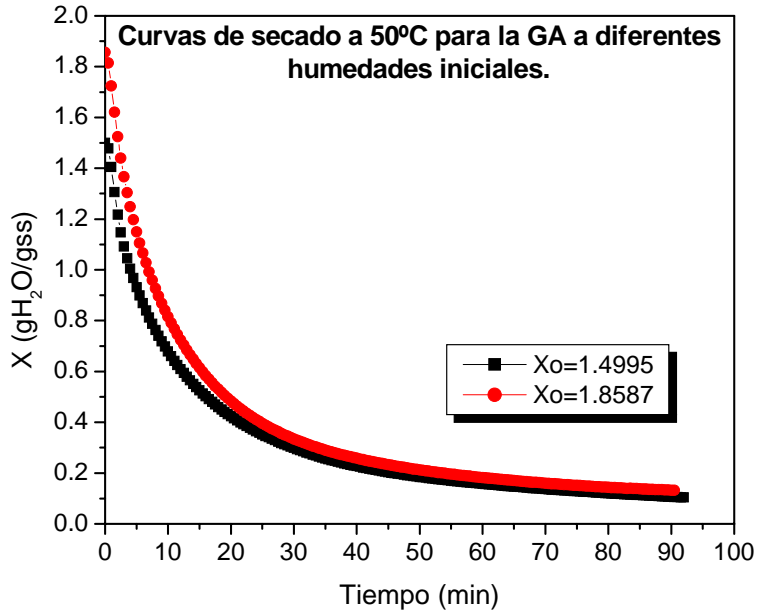
Las curvas obtenidas para la GA son obtenidas a continuación:



Las curvas obtenidas para la AH son obtenidas a continuación:

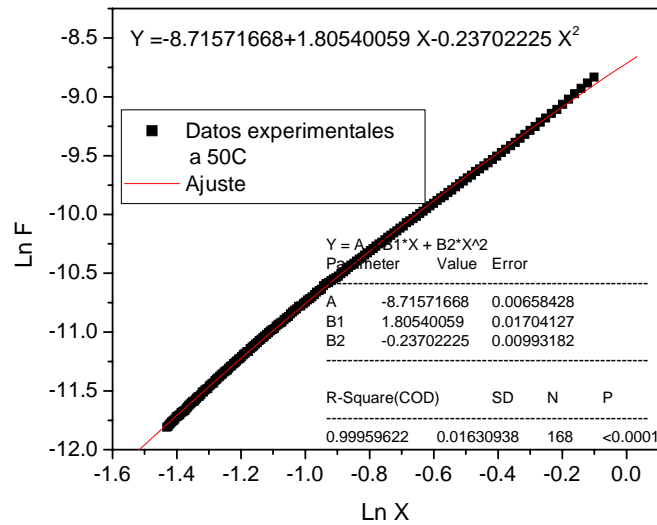


APÉNDICE 5 CURVAS DE SECADO DE SOLUCIONES DE GA Y AH AL 40 Y 35%.



ANÁLISIS PARA UNA TEMPERATURA DE 50°C

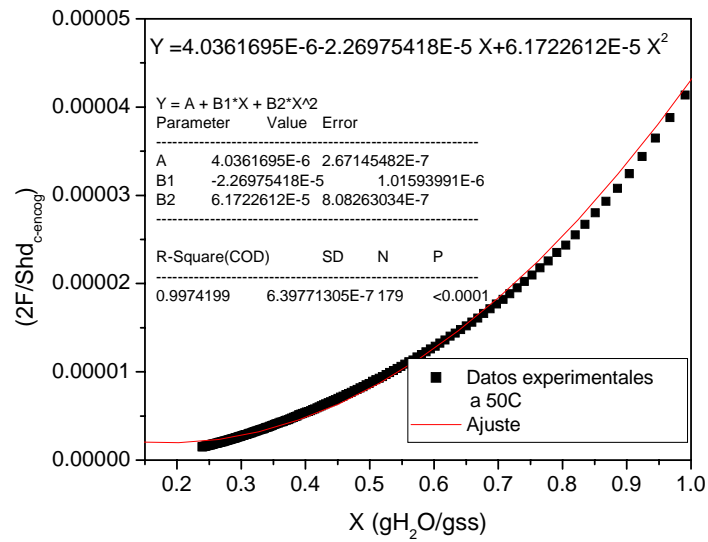
Para el cálculo del $Sh_{d,\sin-encog}$ se necesita obtener $\chi = \frac{d \ln F}{d \ln(X)}$, como se muestra a continuación:



$$\ln F = -8.71571668 + 1.80540059 * \ln X - 0.23702225 * \ln X^2$$

$$\frac{d \ln F}{d \ln X} = 1.80540059 - 0.23702225 * 2 * \ln X$$

Para encontrar el valor de la D_{eff} se debe tener la relación para el cálculo de la D_r como se muestra a continuación:

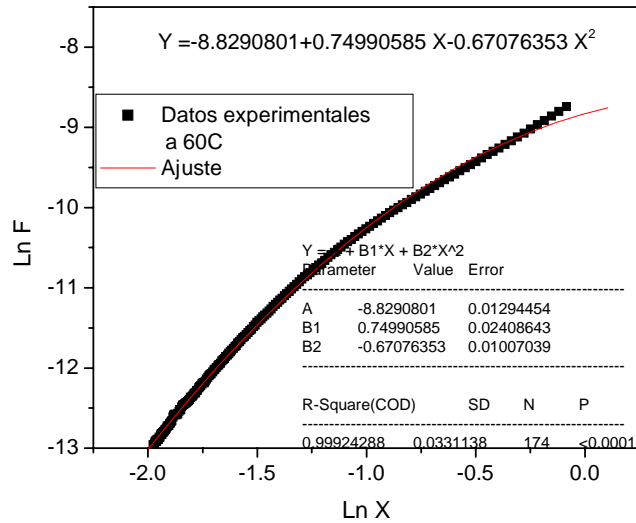


$$\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right) = 4.0361695E - 6 - 2.26975418E - 5 * X + 6.1722612E - 5 * X^2$$

$$\frac{d\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right)}{dX} = -2.226975418E - 5 + 6.1722612E - 5 * 2 * X$$

ANÁLISIS PARA UNA TEMPERATURA DE 60°C

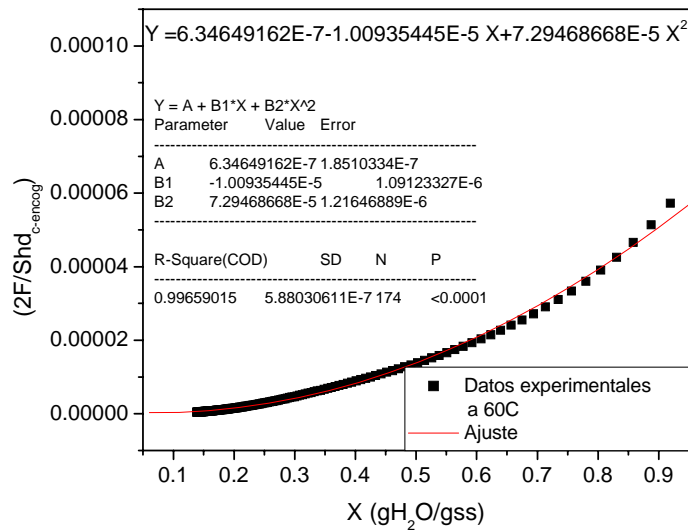
Para el cálculo del $Sh_{d,sin-encog}$ se necesita obtener $\chi = \frac{d \ln F}{d \ln(X)}$, como se muestra a continuación:



$$\ln F = -8.8290801 + 0.74990585 * \ln X - 0.67076353 * \ln X^2$$

$$\frac{d \ln F}{d \ln X} = 0.74990585 - 0.67076353 * 2 * \ln X$$

Para encontrar el valor de la D_{eff} se debe tener la relación para el cálculo de la D_r como se muestra a continuación:

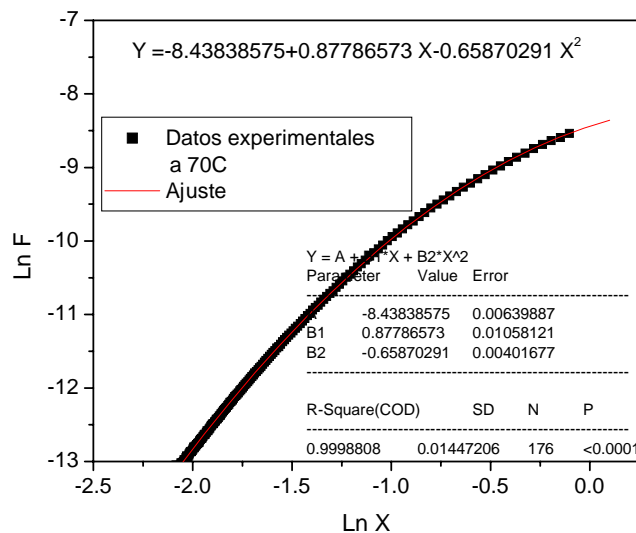


$$\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right) = 6.3464916E-7 - 1.00935445E-5 * X + 7.29468668E-5 * X^2$$

$$\frac{d\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right)}{dX} = -1.00935445E-5 + 7.29468668E-5 * 2 * X$$

ANÁLISIS PARA UNA TEMPERATURA DE 70°C

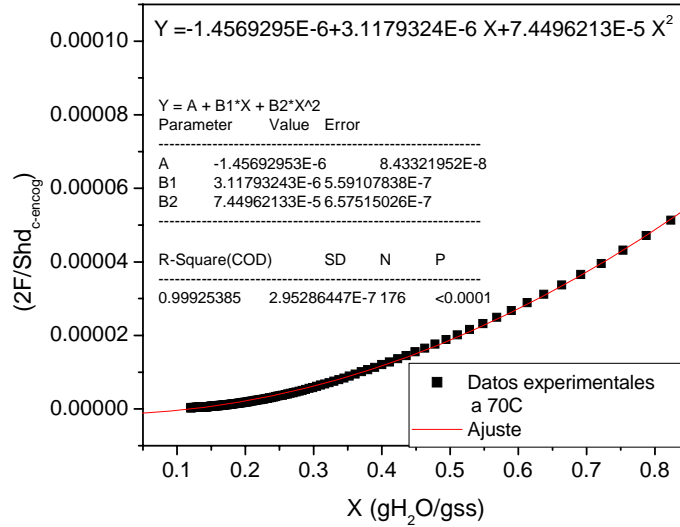
Para el cálculo del $Sh_{d,sin-encog}$ se necesita obtener $\chi = \frac{d \ln F}{d \ln(X)}$, como se muestra a continuación:



$$\ln F = -8.43838575 + 0.87786573 * \ln X - 0.65870291 * \ln X^2$$

$$\frac{d \ln F}{d \ln X} = 0.87786573 - 0.65870291 * 2 * \ln X$$

Para encontrar el valor de la D_{eff} se debe tener la relación para el cálculo de la D_r como se muestra a continuación:

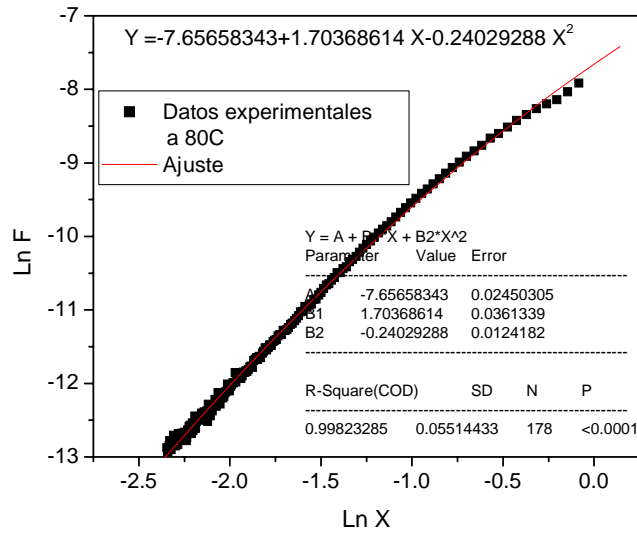


$$\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right) = 1.456929E - 6 + 3.1179324E - 6 * X + 7.4496213E - 5 * X^2$$

$$\frac{d \left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right)}{dX} = 3.1179324E - 6 + 7.4496213E - 5 * 2 * X$$

ANÁLISIS PARA UNA TEMPERATURA DE 80°C

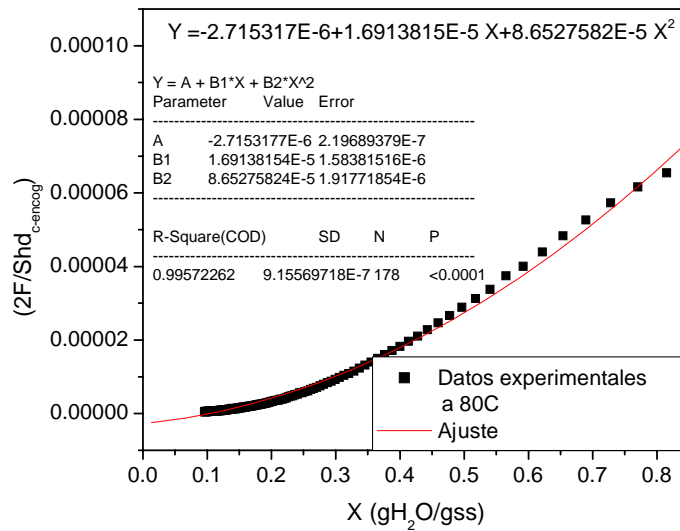
Para el cálculo del $Sh_{d,sin-encog}$ se necesita obtener $\chi = \frac{d \ln F}{d \ln(X)}$, como se muestra a continuación:



$$\ln F = -7.65658343 + 1.70368614 * \ln X - 0.24029288 * \ln X^2$$

$$\frac{d \ln F}{d \ln X} = 1.70368614 - 0.24029288 * 2 * \ln X$$

Para encontrar el valor de la D_{eff} se debe tener la relación para el cálculo de la D_r como se muestra a continuación:



$$\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right) = -2.715317E-6 + 1.6913815E-5 * X + 8.6527582E-5 * X^2$$

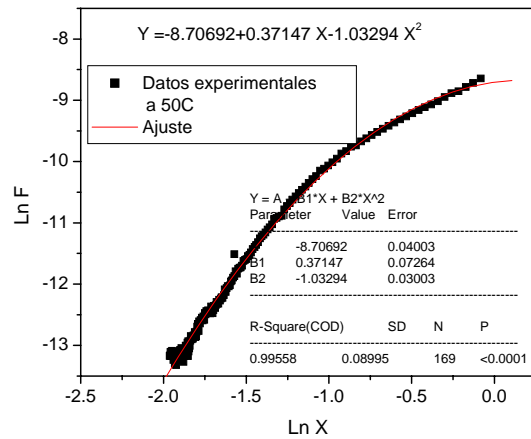
$$\frac{d\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right)}{dX} = 1.6913815E-5 + 8.6527582E-5 * 2 * X .$$

APÉNDICE 7. CORRELACIONES PARA LA GM PARA EL CÁLCULO DE LA D_{EFF} .

ANÁLISIS PARA UNA TEMPERATURA DE 50°C

Para el cálculo del $Sh_{d,sin-encog}$ se necesita obtener $\chi = \frac{d \ln F}{d \ln(X)}$, como se muestra a continuación:

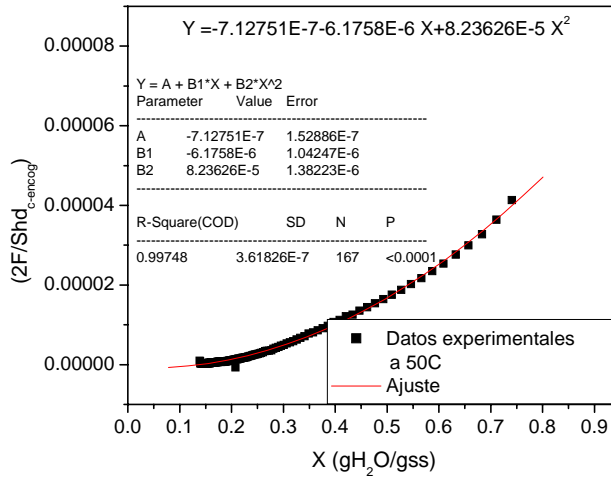
$$Y = -8.70692 + 0.37147 X - 1.03294 X^2$$



$$\ln F = -8.70692 + 0.37147 * \ln X - 1.03294 * 2 * \ln X^2$$

$$\frac{d \ln F}{d \ln X} = 0.37147 - 1.03294 * 2 * \ln X$$

Para encontrar el valor de la D_{eff} se debe tener la relación para el cálculo de la D_r como se muestra a continuación:

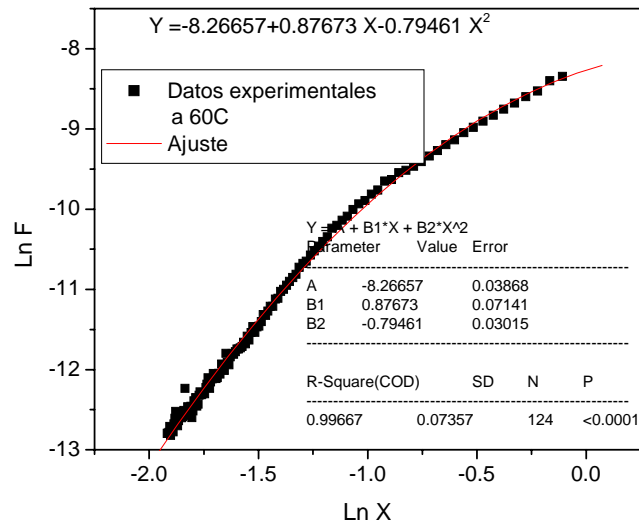


$$\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right) = -7.12751E-7 - 6.1758E-6 * X + 8.23626E-5 * X^2$$

$$\frac{d \left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right)}{dX} = -6.1758E-6 + 8.23626E-5 * 2 * X$$

ANÁLISIS PARA UNA TEMPERATURA DE 60°C

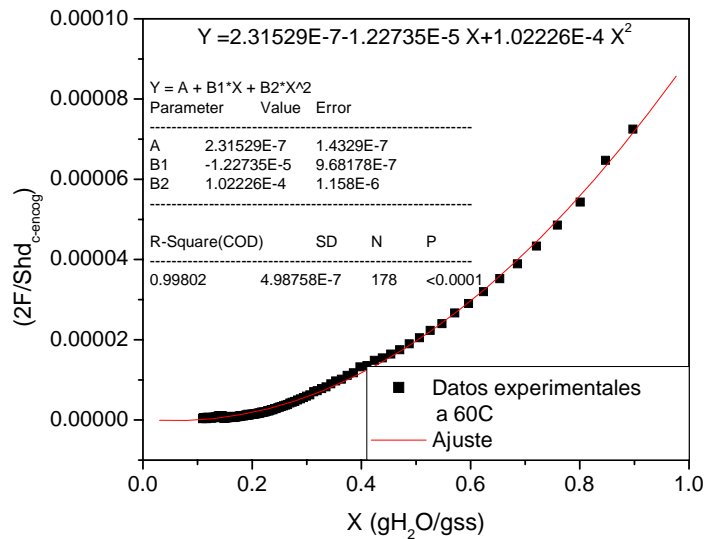
Para el cálculo del $Sh_{d,sin-encog}$ se necesita obtener $\chi = \frac{d \ln F}{d \ln(X)}$, como se muestra a continuación:



$$\ln F = -8.26657 + 0.87673 * \ln X - 0.79461 * \ln X^2$$

$$\frac{d \ln F}{d \ln X} = 0.87673 - 0.79461 * 2 * \ln X$$

Para encontrar el valor de la D_{eff} se debe tener la relación para el cálculo de la D_i como se muestra a continuación:

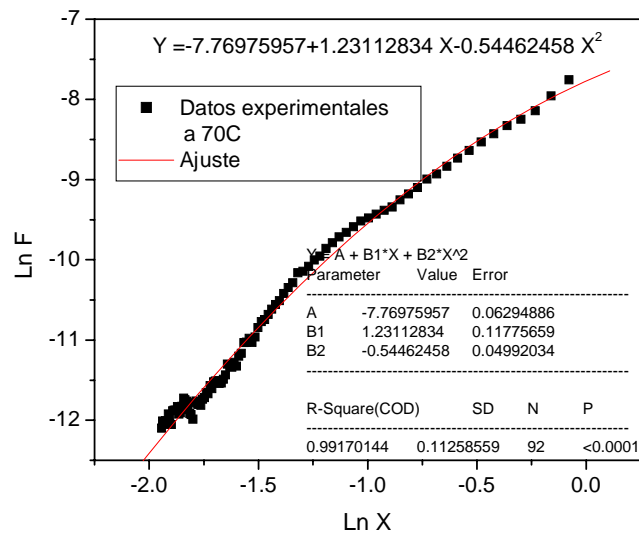


$$\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right) = 2.31529E - 1.22735E - 5 * X + 1.02226E - 4 * X^2$$

$$\frac{d\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right)}{dX} = -1.22735E - 5 + 1.02226E - 4 * 2 * X$$

ANÁLISIS PARA UNA TEMPERATURA DE 70°C

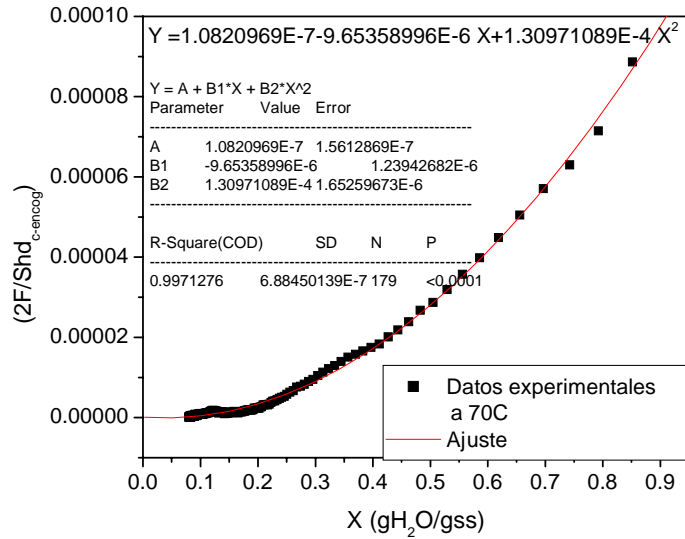
Para el cálculo del $Sh_{d,sin-encog}$ se necesita obtener $\chi = \frac{d \ln F}{d \ln(X)}$, como se muestra a continuación:



$$\ln F = -7.76975957 + 1.23112834 * \ln X - 0.54462458 * \ln X^2$$

$$\frac{d \ln F}{d \ln X} = 1.23112834 - 0.54462458 * 2 * \ln X$$

Para encontrar el valor de la D_{eff} se debe tener la relación para el cálculo de la D_r como se muestra a continuación:

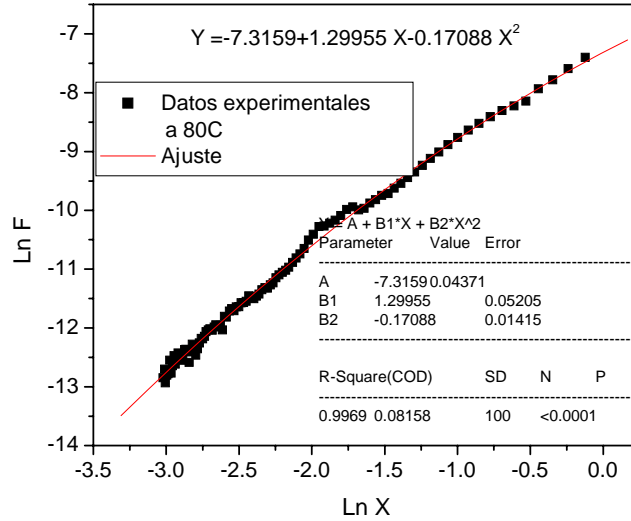


$$\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right) = 1.0820969E-7 - 9.65358996E-6 * X + 1.30971089E-4 * X^2$$

$$\frac{d\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right)}{dX} = -9.65358996E-6 + 1.30971089E-4 * 2 * X$$

ANÁLISIS PARA UNA TEMPERATURA DE 80°C

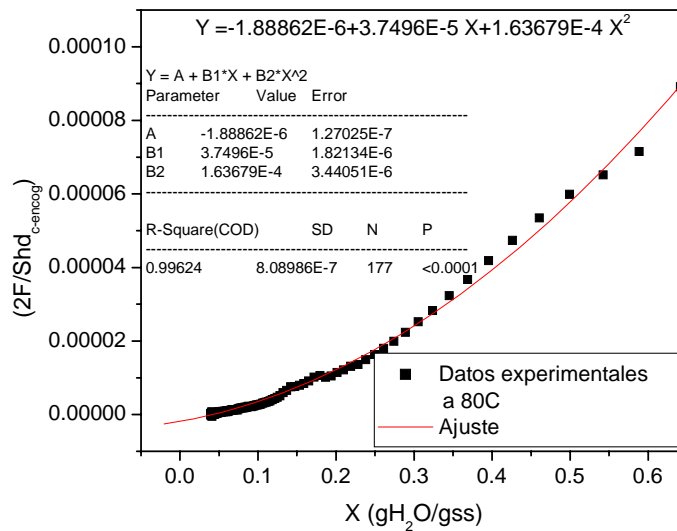
Para el cálculo del $Sh_{d,sin-encog}$ se necesita obtener $\chi = \frac{d \ln F}{d \ln(X)}$, como se muestra a continuación:



$$\ln F = -7.3159 + 1.29955 * \ln X - 0.17088 * \ln X^2$$

$$\frac{d \ln F}{d \ln X} = 1.29955 - 0.17088 * 2 * \ln X$$

Para encontrar el valor de la D_{eff} se debe tener la relación para el cálculo de la D_r como se muestra a continuación:



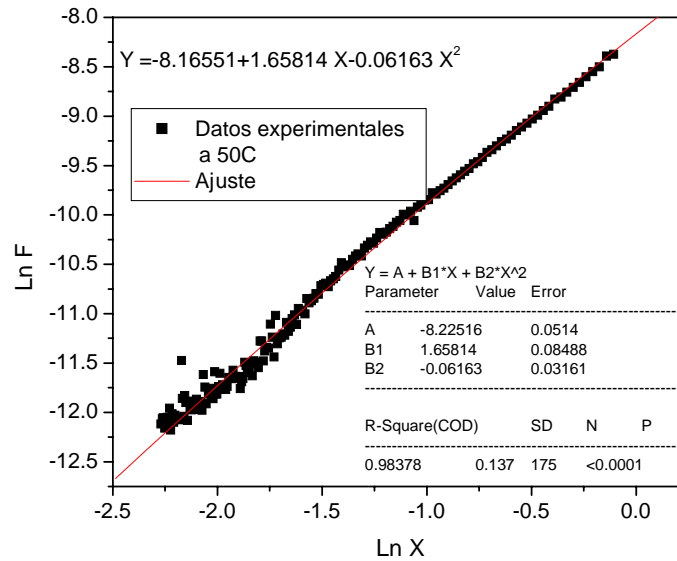
$$\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right) = 1.88862E-6 + 3.7496E-5 * X + 1.63679E-4 * X^2$$

$$\frac{d\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right)}{dX} = 3.7496E-5 + 1.63679E-4 * 2 * X$$

APÉNDICE 8. CORRELACIONES PARA LA GA PARA EL CÁLCULO DE LA D_{EFF} .

ANÁLISIS PARA UNA TEMPERATURA DE 50°C

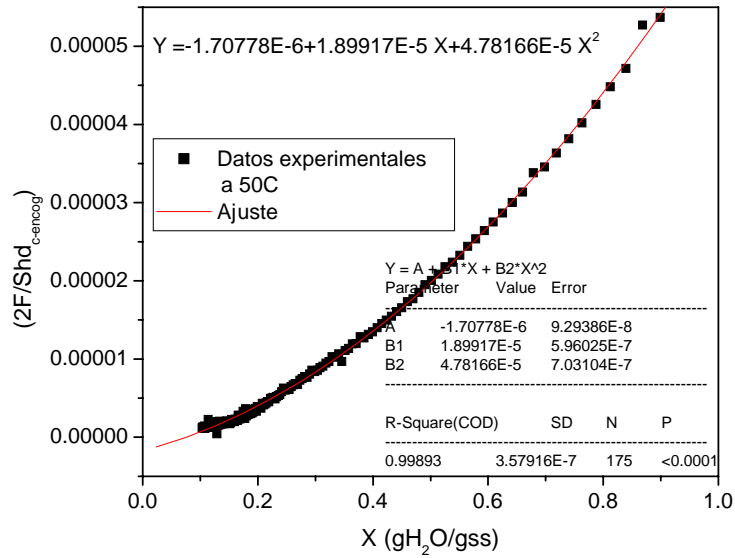
Para el cálculo del $Sh_{d,sin-encog}$ se necesita obtener $\chi = \frac{d \ln F}{d \ln(X)}$, como se muestra a continuación:



$$\ln F = -8.16551 + 1.65814 * \ln X - 0.06163 * 2 * \ln X^2$$

$$\frac{d \ln F}{d \ln X} = 1.65814 - 0.06163 * 2 * \ln X$$

Para encontrar el valor de la D_{eff} se debe tener la relación para el cálculo de la D_r como se muestra a continuación:

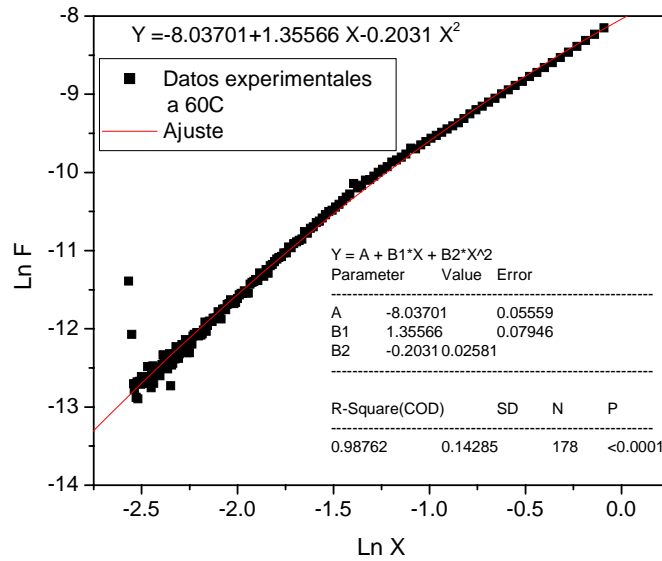


$$\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right) = -1.70778E - 6 + 1.89917E - 5 * X + 4.78166E - 5 * X^2$$

$$\frac{d\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right)}{dX} = 1.89917E - 5 + 4.78166E - 5 * 2 * X$$

ANÁLISIS PARA UNA TEMPERATURA DE 60°C

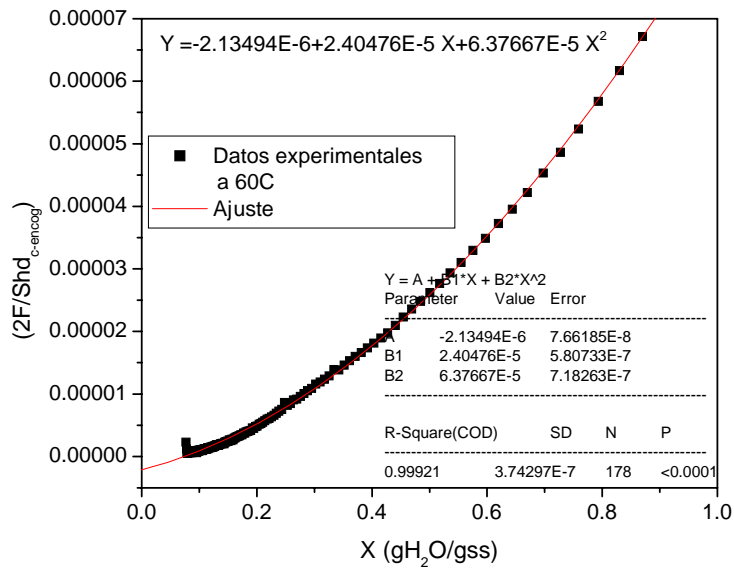
Para el cálculo del $Sh_{d,sin-encog}$ se necesita obtener $\chi = \frac{d \ln F}{d \ln(X)}$, como se muestra a continuación:



$$\ln F = -8.03701 + 1.35566 * \ln X - 0.2031 * \ln X^2$$

$$\frac{d \ln F}{d \ln X} = 1.35566 - 0.2031 * 2 * \ln X$$

Para encontrar el valor de la D_{eff} se debe tener la relación para el cálculo de la D_r como se muestra a continuación:

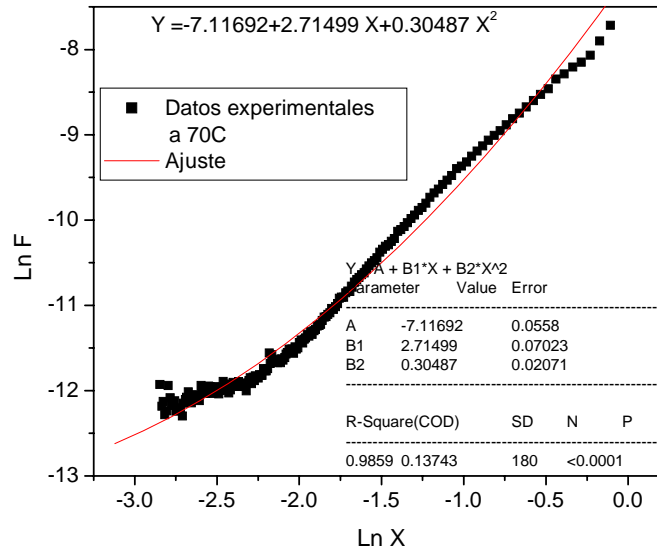


$$\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right) = -2.13494E-6 + 2.40476E-5 * X + 6.37667E-5 * X^2$$

$$\frac{d\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right)}{dX} = 2.40476E-5 + 6.37667E-5 * 2 * X$$

ANÁLISIS PARA UNA TEMPERATURA DE 70°C

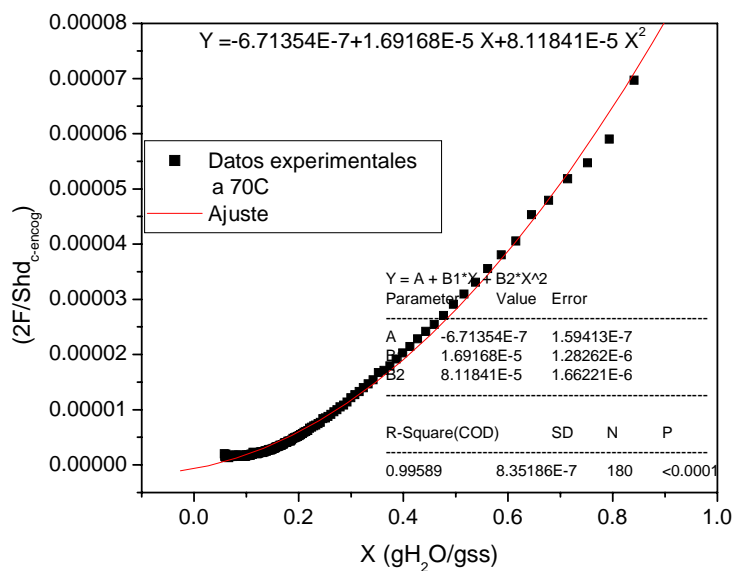
Para el cálculo del $Sh_{d,sin-encog}$ se necesita obtener $\chi = \frac{d \ln F}{d \ln(X)}$, como se muestra a continuación:



$$\ln F = -7.11692 + 2.71499 * \ln X + 0.30487 * \ln X^2$$

$$\frac{d \ln F}{d \ln X} = 2.71499 + 0.30487 * 2 * \ln X$$

Para encontrar el valor de la D_{eff} se debe tener la relación para el cálculo de la D_r como se muestra a continuación:

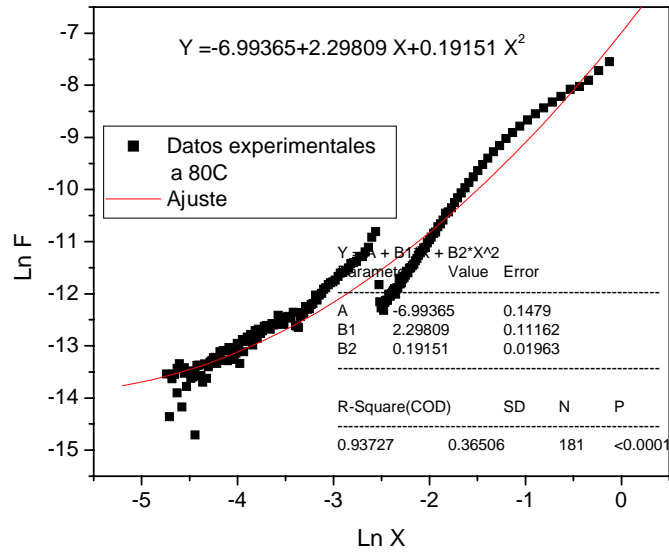


$$\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right) = -6.7135E-7 + 1.69168E-5 * X + 8.11841E-5 * X^2$$

$$\frac{d\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right)}{dX} = 1.69168E-5 + 8.11841E-5 * 2 * X$$

ANÁLISIS PARA UNA TEMPERATURA DE 80°C

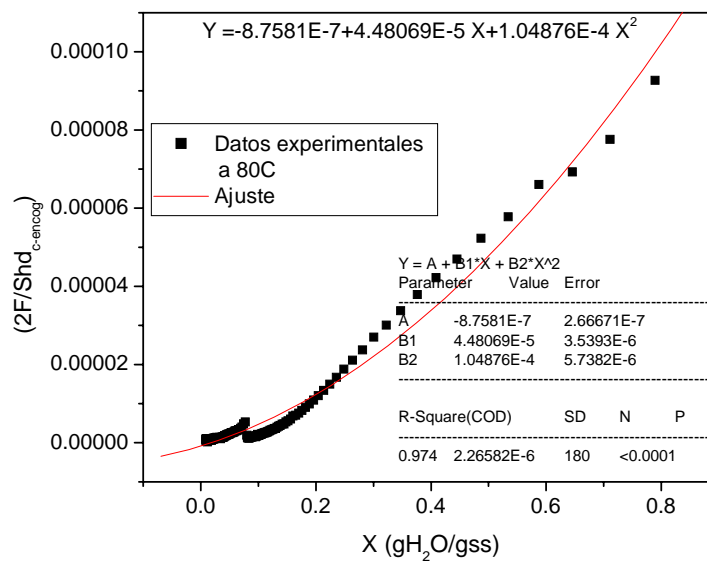
Para el cálculo del $Sh_{d,sin-encog}$ se necesita obtener $\chi = \frac{d \ln F}{d \ln(X)}$, como se muestra a continuación:



$$\ln F = -6.99365 + 2.29809 * \ln X + 0.19151 * \ln X^2$$

$$\frac{d \ln F}{d \ln X} = 2.29809 + 0.19151 * 2 * \ln X$$

Para encontrar el valor de la D_{eff} se debe tener la relación para el cálculo de la D_r como se muestra a continuación:

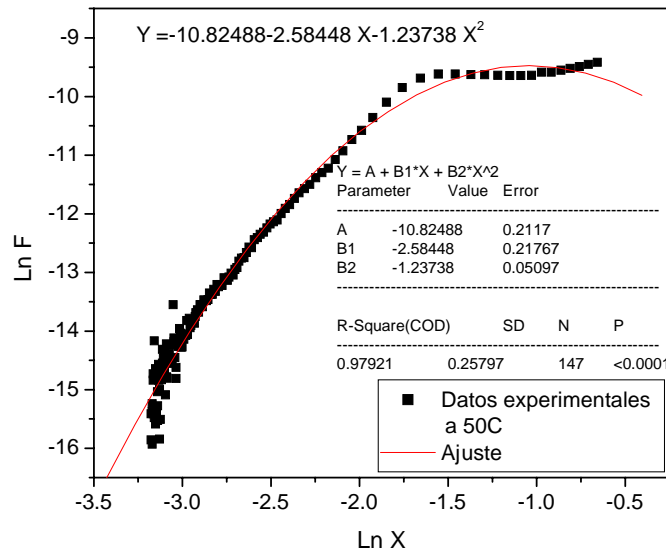


$$\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right) = -8.7581E-7 + 4.48069E-5 * X + 1.04876E-4 * X^2$$

$$\frac{d\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right)}{dX} = 4.48069E-5 + 1.04876E-4 * 2 * X$$

APÉNDICE 9. CORRELACIONES PARA LA AH PARA EL CÁLCULO DE LA D_{EFF} .
ANÁLISIS PARA UNA TEMPERATURA DE 50°C

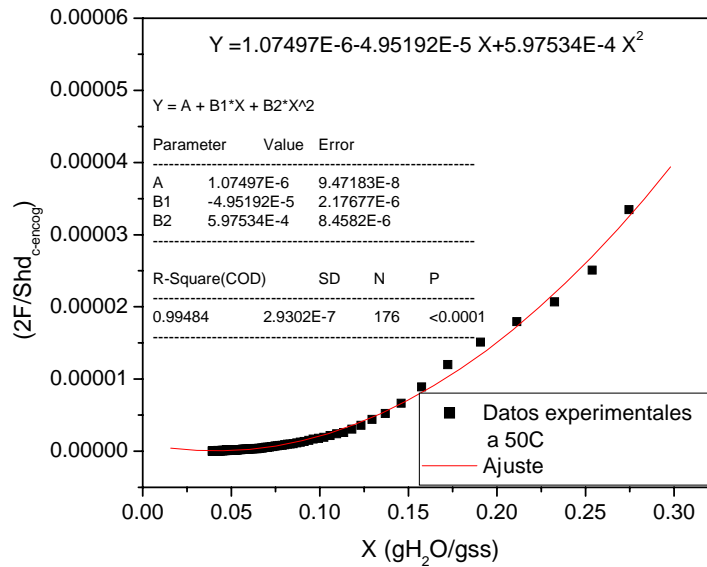
Para el cálculo del $Sh_{d,sin-encog}$ se necesita obtener $\chi = \frac{d \ln F}{d \ln(X)}$, como se muestra a continuación:



$$\ln F = -11.86128185 - 3.4061169 * \ln X - 1.43204531 * \ln X^2$$

$$\frac{d \ln F}{d \ln X} = -3.4061169 - 1.43204531 * 2 * \ln X$$

Para encontrar el valor de la D_{eff} se debe tener la relación para el cálculo de la D_r como se muestra a continuación:

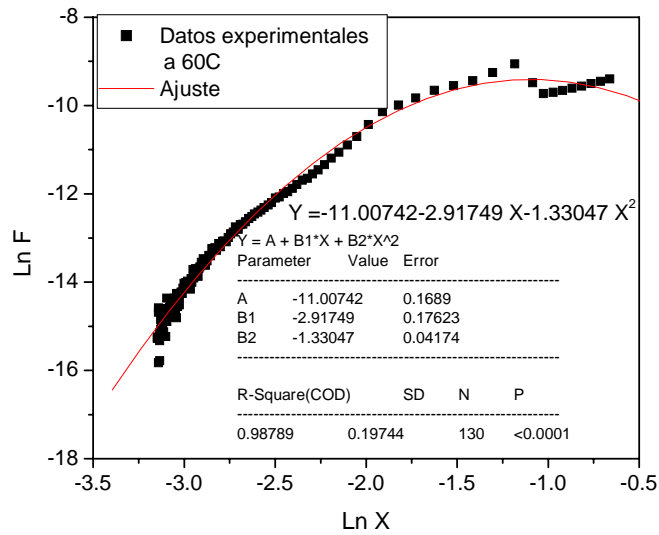


$$\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right) = 1.07497E - 6 - 4.95192E - 5 * X + 5.97534E - 4 * X^2$$

$$\frac{d\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right)}{dX} = -4.95192E - 5 + 5.97534E - 4 * 2 * X$$

ANÁLISIS PARA UNA TEMPERATURA DE 60°C

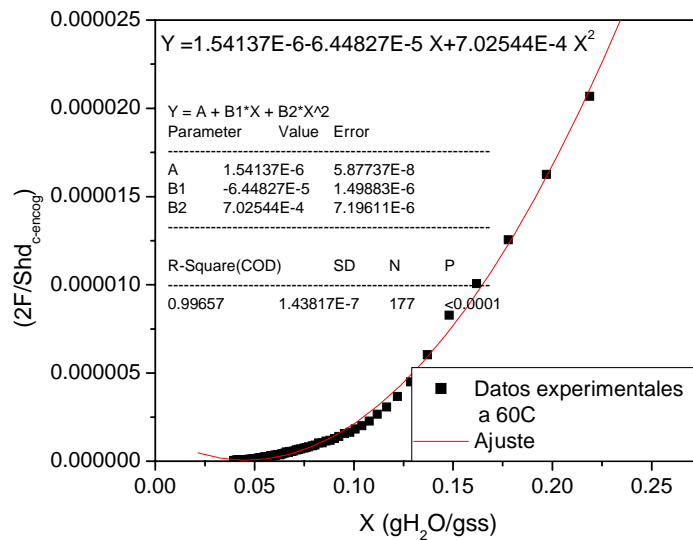
Para el cálculo del $Sh_{d,sin-encog}$ se necesita obtener $\chi = \frac{d \ln F}{d \ln(X)}$, como se muestra a continuación:



$$\ln F = -11.00742 - 2.91749 \cdot \ln X - 1.33047 \cdot \ln X^2$$

$$\frac{d \ln F}{d \ln X} = -2.91749 - 1.33047 \cdot 2 \cdot \ln X$$

Para encontrar el valor de la D_{eff} se debe tener la relación para el cálculo de la D_r como se muestra a continuación:

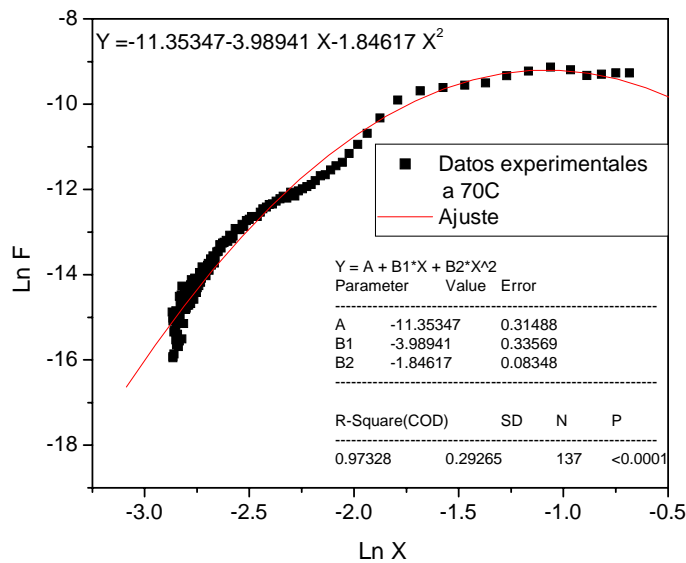


$$\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right) = 1.54137E-6 - 6.44827E-5 * X + 7.02544E-4 * X^2$$

$$\frac{d\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right)}{dX} = -6.44827E-5 + 7.02544 * 2 * X$$

ANÁLISIS PARA UNA TEMPERATURA DE 70°C

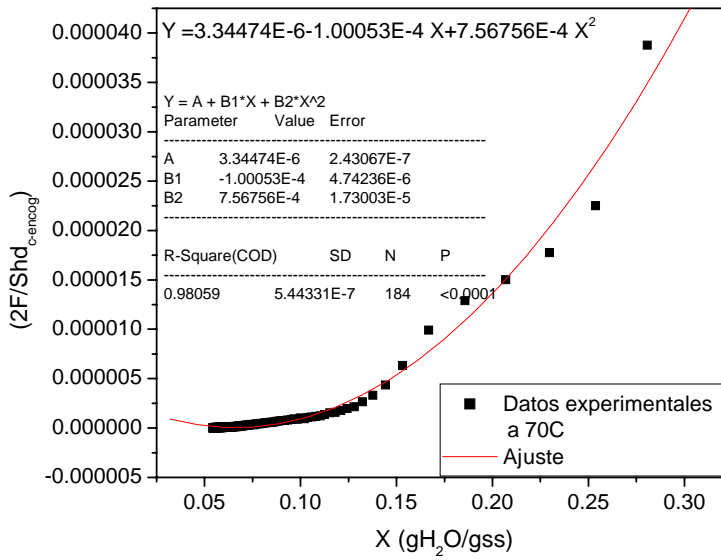
Para el cálculo del $Sh_{d,sin-encog}$ se necesita obtener $\chi = \frac{d \ln F}{d \ln(X)}$, como se muestra a continuación:



$$\ln F = -11.35347 - 3.98941 * \ln X - 1.84617 * \ln X^2$$

$$\frac{d \ln F}{d \ln X} = -3.98941 - 1.84617 * 2 * \ln X$$

Para encontrar el valor de la D_{eff} se debe tener la relación para el cálculo de la D_r como se muestra a continuación:

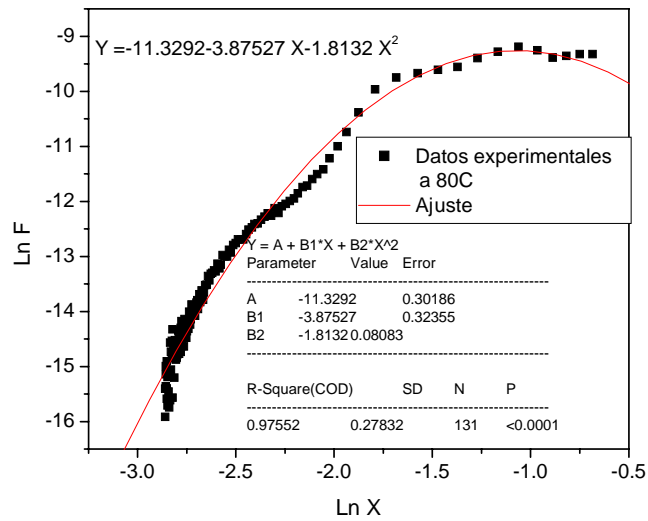


$$\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right) = 3.34474E - 6 - 1.00053E - 4 * X + 7.56756E - 4 * X^2$$

$$\frac{d \left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right)}{dX} = -1.00053E - 4 + 7.56756E - 4 * 2 * X$$

ANÁLISIS PARA UNA TEMPERATURA DE 80°C

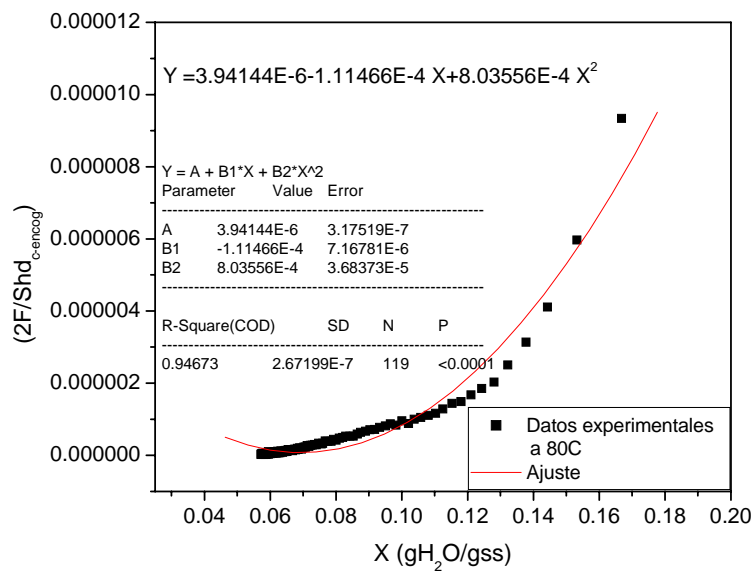
Para el cálculo del $Sh_{d,sin-encog}$ se necesita obtener $\chi = \frac{d \ln F}{d \ln(X)}$, como se muestra a continuación:



$$\ln F = -11.3292 - 3.87527 * \ln X - 1.8132 * \ln X^2$$

$$\frac{d \ln F}{d \ln X} = -3.87527 - 1.8132 * 2 * \ln X$$

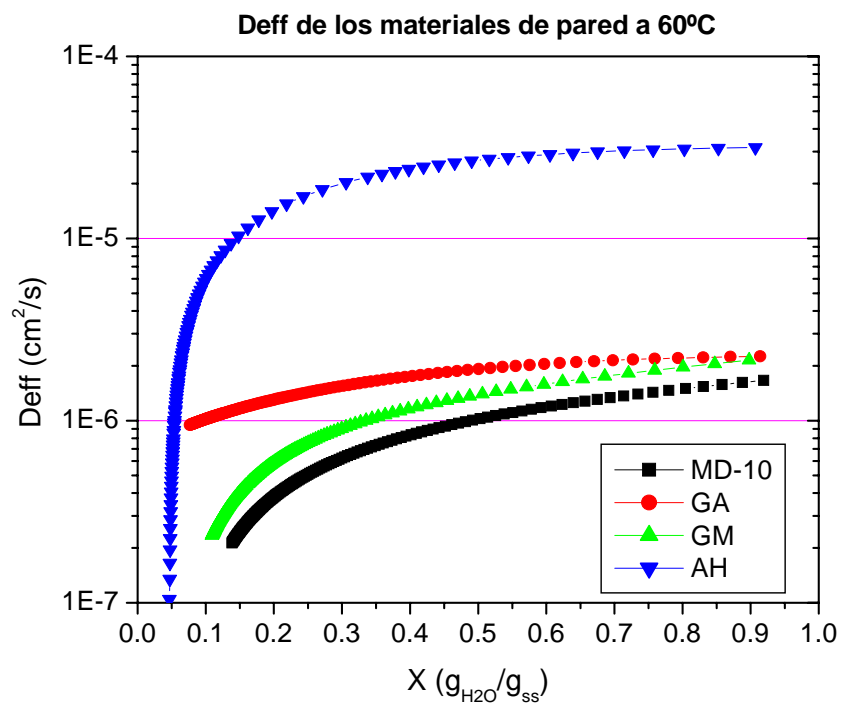
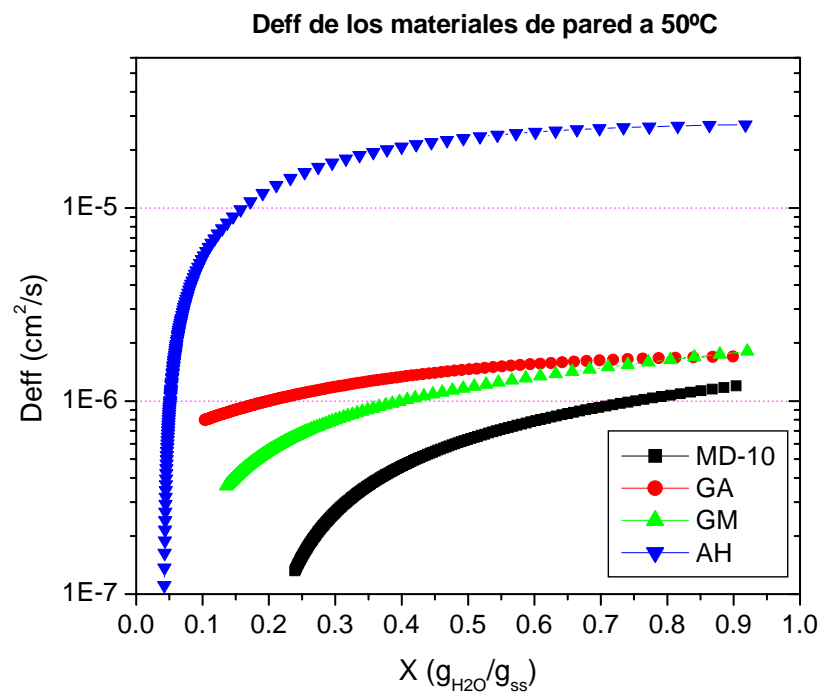
Para encontrar el valor de la D_{eff} se debe tener la relación para el cálculo de la D_i como se muestra a continuación:

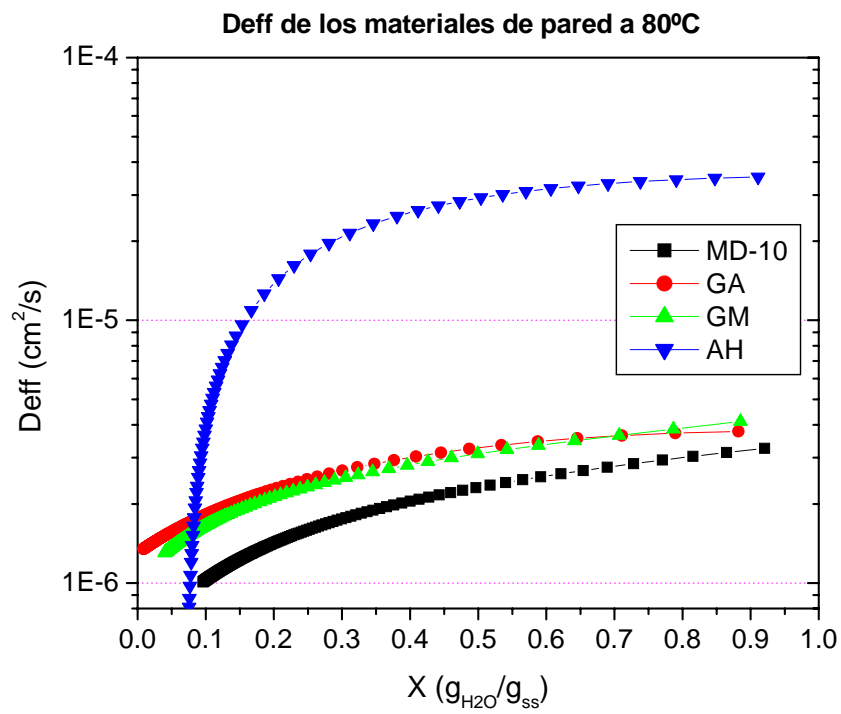
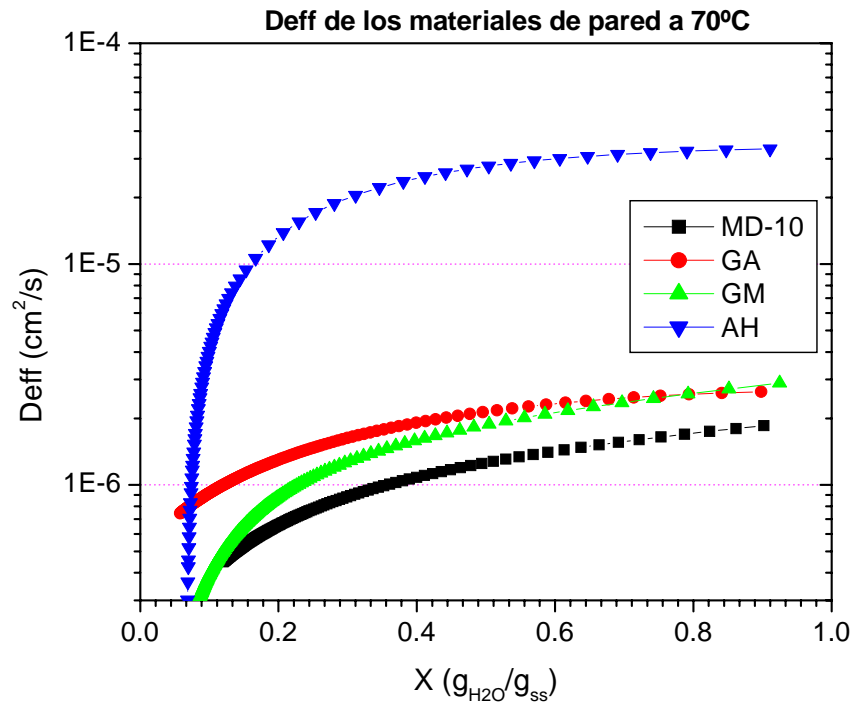


$$\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right) = 3.94144E-6 - 1.11466E-4 * X + 8.03556E-4 * X^2$$

$$\frac{d\left(\frac{2F}{Shd_{c-encog}} \right)}{dX} = -1.11466E-4 + 8.03556E-4 * 2 * X .$$

APÉNDICE 10. D_{eff} PARA TODOS LOS MATERIALES A 50, 60, 70 Y 80°C.







Casa abierta al tiempo

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

IDONEA COMUNICACION DE RESULTADOS

ESTUDIO DEL PROCESO DIFUSIVO DURANTE EL SECADO ISOTERMICO PARA LA SELECCION ADECUADA DE LOS MATERIALES DE PARED PARA LA MICROENCAPSULACION

En México, D.F. se presentaron a las 11:00 horas del día 21 del mes de AGOSTO del año 2002 en la Unidad IZTAPALAPA de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del Jurado.

DR. MARIO GONZALO VIZCARRA MENDOZA;
DR. FRANCISCO ALBERTO RUIZ TREVIÑO;
DR. SERGIO HUERTA OCHOA Y
M. EN C. CARLOS MARTINEZ VERA

bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último se reunieron a la presentación de la Idónea Comunicación de Resultados para la obtención del Grado de Maestro

CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

JUAN GABRIEL BAEZ GONZALEZ



presentó una comunicación de resultados, cuya denominación aparece al margen y de acuerdo con el artículo 78 fracciones I, II, III y V del Reglamento de Estudios Superiores de esta Universidad, los miembros del Jurado resolvieron:

Aprobarlo

JUAN GABRIEL BAEZ GONZALEZ
FIRMA DEL INTERESADO

REVISO

LIC. CARMEN LLORENS FABREGAT
DIRECCION DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, el Presidente del Jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

VISTO BUENO

DR. TOMAS VIVEROS GARCIA
DIRECTOR DE DIVISION

PRESIDENTE

DR. MARIO GONZALO VIZCARRA MENDOZA

VOCAL

DR. FRANCISCO ALBERTO RUIZ TREVIÑO

VOCAL

DR. SERGIO HUERTA OCHOA

SECRETARIO

M. EN C. CARLOS MARTINEZ VERA