

00579



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

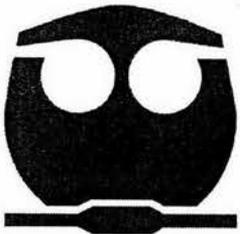
FACULTAD DE QUÍMICA

**DESCRIPCIÓN REOLÓGICA DE LA TRANSICIÓN ORDEN-  
DESORDEN DE GELANA EN AUSENCIA DE CONTRAION  
EXTERNO**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA (INGENIERÍA QUÍMICA – ALIMENTOS)  
P R E S E N T A :

**BEATRIZ ESTELA SÁNCHEZ BASURTO GONZÁLEZ**



TUTOR: DR. ALBERTO TECANTE CORONEL

2006

M 708740



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.  
NOMBRE: BEATRIZ ESTRELLA SANCHEZ BASURTO  
FECHA: 23/05/06  
FIRMA: PC

### **Jurado asignado:**

Presidente: Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos  
Vocal: Dra. Laura Patricia Martínez Padilla  
Secretario: Dr. Alberto Tecante Coronel  
Primer suplente: Dra. Adriana Inés Rodríguez Hernández  
Segundo suplente: Dr. Rafael Herrera Nájera

### **Sitio donde se desarrolló el tema**

Laboratorio L-313, Facultad de Química, "E", UNAM

### **Asesor del tema**

Dr. Alberto Tecante Coronel

### **Sustentante**

Beatriz Estela Sánchez Basurto González

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a:

La I. A. Mariana Ramírez Gilly por su apoyo técnico, tiempo y esfuerzo para la realización de las pruebas de reología.

La Q. Araceli Tovar Tovar, Responsable del Laboratorio de Absorción Atómica de la USAI-FQ, por su apoyo en la determinación, por absorción atómica, del contenido de iones en la gelana.

La M. en C. Carmen Núñez Santiago por la ayuda que me brindó en las pruebas de microcalorimetría de barrido diferencial.

La Dra. Ruth Pedroza Islas de la Universidad Iberoamericana por permitir que se llevaran a cabo las pruebas de microcalorimetría de barrido diferencial.

Mis sinodales, el Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos, el Dr. Rafael Herrera Nájera, la Dra. Laura Patricia Martínez Padilla y la Dra. Adriana Inés Rodríguez Hernández, por la cuidadosa y detallada revisión, aportaciones, correcciones y comentarios que permitieron mejorar este trabajo.

En especial al Dr. Alberto Tecante Coronel, por su paciencia y dedicación ya que con su ayuda pude concretar tanto la tesis como la terminación de mis estudios.

## DEDICATORIAS

A mi esposo Dr. Juan Antonio Sánchez Sánchez, por todo el apoyo y ánimo que me ha dado, además del cariño y aceptación que me ha demostrado siempre.

A mis padres Alicia González de Sánchez y Francisco Sánchez Basurto, por estar conmigo y escucharme cada vez que lo necesito.

A mis hijos Diego y Jimena que me inspiran a seguir siempre adelante.

A mis hermanos Francisco, Gonzalo y Alicia.

A mis cuñados Rocío Delgado, Olivia Sánchez, Genaro Guerrero, Alfredo Sánchez y en especial a Lourdes Mayo que me apoyó en varias ocasiones, dejando a un lado muchas de sus cosas personales.

A mi suegra Martha Isabel Sánchez de S.

A mi amiga Guadalupe Sánchez.

# CONTENIDO

Índice de Cuadros	2
Índice de Figuras	2
Nomenclatura	5
Resumen	6
Abstract	7
Introducción	8
Capítulo I. GELANA	11
Obtención	11
Estructura	11
Principales aplicaciones alimentarias	13
Propiedades en medio acuoso	14
Comportamiento reológico de soluciones y geles	16
Capítulo II. INVESTIGACIONES PRECEDENTES	18
Mecanismo de gelificación	18
Diagrama de transición conformacional	19
Transición sol-gel	22
Principio de sobreposición tiempo-temperatura	28
Conclusiones	30
Capítulo III. MATERIALES Y MÉTODOS	31
Materiales	31
Contenido de iones metálicos	31
Preparación de las soluciones de gelana	32
Pruebas reológicas	33
Análisis de los datos reológicos	33
Microcalorimetría de barrido diferencial	34
Capítulo IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
Variación de los módulos dinámicos con la frecuencia y la temperatura	35
Correlación con el modelo de Maxwell generalizado	48
Estimación del módulo de relajación a partir de los datos dinámicos	50
Sobreposición tiempo-temperatura	53
Conclusiones	64
Bibliografía	65
Anexo A. PARÁMETROS DEL MODELO DE MAXWELL GENERALIZADO	69
Anexo B. LA APROXIMACIÓN DE NINOMIYA – FERRY	78

## ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1.1. Tipos de gelana disponibles comercialmente y características de sus geles	11
Cuadro 2.1. Temperaturas (°C) de transición conformacional para enfriamiento de gelana en ausencia de contraion externo	27
Cuadro 3.1 Contenido de iones de la gelana comercial	32
Cuadro 4.1. Energías de activación de flujo en las zonas de baja y alta temperaturas	62

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura primaria de la gelana de alto y bajo acilo	12
Figura 2.1 Representación esquemática del mecanismo de gelificación de gelana	19
Figura 2.2 Diagrama de transición conformacional de gelana con potasio como contraion Externo	20
Figura 2.3 Barrido de temperatura y termograma de microcalorimetría de barrido diferencial durante el enfriamiento de un sistema acuoso de gelana para poner en evidencia la existencia de una transición de conformación inducida por la adición de contraiones externos de calcio	24
Figura 2.4 Variación de los módulos dinámicos con la frecuencia y ultraestructura de sistemas acuosos de gelana en presencia de contraión externo de calcio	24
Figura 2.5 Diagrama de transición conformacional de gelana en ausencia de contraion externo	25
Figura 4.1 Dependencia de $G'$ y $G''$ con la frecuencia y la temperatura para gelana 0.65%	35
Figura 4.2 Dependencia de la $\tan \delta$ con la frecuencia y la temperatura para gelana 0.65%	36
Figura 4.3 Termogramas de microcalorimetría de barrido diferencial de gelana 0.65% en calentamiento y enfriamiento	37
Figura 4.4 Variación de la frecuencia de cruce, $\omega_c$ , de los módulos dinámicos con la temperatura durante el enfriamiento de gelana 0.65%	38
Figura 4.5 (a) Variación de los módulos dinámicos $G'$ (símbolos llenos) y $G''$ (símbolos vacíos) con la frecuencia y la temperatura; triángulos invertidos: 1 °C, círculos 45 °C. (b) $\tan \delta$	

de los módulos en (a); diamantes: 1 °C, círculos 45 °C. Dependencia del módulo de cruce, $G_C$ , (c) y la frecuencia de cruce, $\omega_C$ , (d) con la temperatura para 0.5% de guar	40
Figura 4.6 Variación de la frecuencia de cruce, $\omega_C$ , de los módulos dinámicos con la temperatura durante el enfriamiento de $\kappa$ -carragenina 0.40%	41
Figura 4.7 Termogramas de calentamiento y enfriamiento de $\kappa$ -carragenina 0.40% en ausencia de contraion externo mostrando la existencia de una transición desorden-orden	41
Figura 4.8 Barridos de frecuencia a diferentes temperaturas para gelana 0.5%	43
Figura 4.9 Variación de la frecuencia de cruce, $\omega_C$ , con la temperatura para gelana 0.5%	44
Figura 4.10 Termogramas de calentamiento y enfriamiento de gelana 0.5% en ausencia de contraion externo mostrando la existencia de una transición desorden-orden	44
Figura 4.11 Variación de la frecuencia de cruce, $\omega_C$ , con la temperatura para gelana 0.4 (cuadros), 0.3 (triángulos), 0.2 (triángulos invertidos) y 0.1% (diamantes)	45
Figura 4.12 Diagrama de transición conformacional de gelana de bajo acilo en ausencia de contraion externo	46
Figura 4.13 Concentración de transición conformacional isotérmica a diferentes temperaturas: triángulos (10 °C), triángulos invertidos (15 °C), diamantes (20 °C) y hexágonos (25°C)	47
Figura 4.14 Correlación del comportamiento viscoelástico con el modelo de Maxwell generalizado (líneas continuas) de soluciones con 0.1% (izquierda) y 0.3% (derecha) de gelana a 1 °C (arriba) y 45 °C (abajo)	49
Figura 4.15 Módulo de relajación normalizado de soluciones con 0.65% de gelana a diferentes temperaturas: a) 1 °C (círculos), 5 °C (cuadros), 10 °C (triángulos), 15 °C (triángulos invertidos), 20 °C (diamantes) y 25 °C (hexágonos); b) 30 °C (círculos con cruz), 35 °C (cuadros con cruz), 40 °C (triángulos con cruz) y 45 °C (triángulos invertidos con cruz)	50
Figura 4.16 Módulo de relajación normalizado de soluciones con diferentes concentraciones de gelana a 1 °C (a) y 20 °C (b). 0.1% (círculos), 0.2% (cuadros), 0.3% (triángulos), 0.4% (triángulos invertidos), 0.5% (diamantes) y 0.65% (hexágonos)	52
Figura 4.17 Módulo de relajación normalizado de soluciones con diferentes concentraciones de gelana a 45 °C. 0.1% (círculos), 0.2% (cuadros), 0.3% (triángulos), 0.4% (triángulos invertidos), 0.5% (diamantes) y 0.65% (hexágonos)	52
Figura 4.18 Variación de $G^*$ con $\omega$ para guar 0.5% a 1 (círculos), 5 (cuadros), 10 (triángulos), 15 (triángulos invertidos), 20 (diamantes), 25 (hexágonos), 30 (círculos con punto), 35 (cuadros	

con punto), 40 (triángulos con punto) y 45 °C (triángulos invertidos con punto)	53
Figura 4.19 Curva maestra de los datos mostrados en la Figura 4.18 para guar 0.5%	54
Figura 4.20 Variación del factor $a_T$ con la temperatura para guar 0.5%	54
Figura 4.21 Gráfica de Arrhenius para los factores de desplazamiento de guar 0.5%	56
Figura 4.22 Variación de $G^*$ con $\omega$ para gelana 0.1 (a), 0.2 (b), 0.3 (c), 0.4 (d), 0.5 (e) y 0.65% (f) a 1 (círculos), 5 (cuadros), 10 ( triángulos), 15 (triángulos invertidos), 20 (diamantes), 25 (hexágonos), 30 (círculos con punto), 35 (cuadros con punto), 40 (triángulos con punto) y 45 °C (triángulos invertidos con punto)	58
Figura 4.23 Curvas maestras para gelana 0.1 (a), 0.2 (b), 0.3 (c), 0.4 (d), 0.5 (e) y 0.65% (f). Círculos: 1 °C, cuadros: 5 °C, triángulos: 10 °C, triángulos invertidos: 15 °C, diamantes: 20 °C, hexágonos: 25 °C, círculos con punto: 30 °C, cuadros con punto: 35 °C), triángulos con punto: 40 °C y triángulos invertidos con punto: 45 °C	59
Figura 4.24 Variación del factor de desplazamiento horizontal con la temperatura para gelana 0.1 (a), 0.2 (b), 0.3 (c), 0.4 (d), 0.5 (e) y 0.65% (f)	61
Figura 4.25 Gráficas de Arrhenius para gelana 0.1 (a), 0.2 (b), 0.3 (c), 0.4 (d), 0.5 (e) y 0.65%(f)	63

## NOMENCLATURA

$C_T$	Concentración total	eq/L
$C_s$	Concentración de sal	eq/L
$C_p$	Concentración de polímero	eq/L
$G$	Módulo elástico	Pa
$G'$	Módulo de almacenamiento	Pa
$G''$	Módulo de pérdida	Pa
$G^*$	Módulo complejo	Pa
$G(t)$	Módulo de relajación	Pa
$G_C$	Módulo de cruce	Pa
$G_P^*$	Módulo complejo reducido	Pa
$H$	Entalpía	J
$R$	Constante de los gases	kJ/kmol·K
$T$	Tiempo	s
$T$	Temperatura	°C
$T_0$	Temperatura de referencia	°C

### LETRAS GRIEGAS

$\delta$	Ángulo de desfase	Grados
$\phi$	Coefficiente osmótico	
$\gamma$	Deformación	
$\dot{\gamma}$	Velocidad de cizalla	$s^{-1}$
$\eta$	Viscosidad	Pa·s
$\eta'$	Viscosidad dinámica	Pa·s
$\eta''$	Viscosidad fuera de fase	Pa·s
$\lambda$	Tiempo de relajación de esfuerzos	s
$\rho$	Densidad	$kg/m^3$
$\rho_0$	Densidad a la temperatura de referencia	$kg/m^3$
$\sigma$	Esfuerzo de cizalla	Pa
$\omega$	Frecuencia de oscilación	rad/s
$\omega_C$	Frecuencia de cruce	rad/s

## RESUMEN

Se estudió la transición desorden-orden de gelana en ausencia de contraión externo por medio del comportamiento de las funciones  $G'$  y  $G''$  en régimen de cizalla oscilatoria de pequeña amplitud a diferentes concentraciones y temperaturas. Las concentraciones de gelana fueron 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 y 0.65% masa a temperaturas de 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 y 45°C para cada concentración. El aumento en la concentración de gelana y la disminución de la temperatura de sus soluciones promovieron un incremento en los valores de los módulos de pérdida y de almacenamiento. Sin embargo, el aumento de la concentración tuvo mayor efecto sobre dicho incremento.

Las diferencias entre los comportamientos a distintas temperaturas se atribuyen a la presencia de una transición desorden-orden de la gelana dada por el paso de una conformación de hebra aleatoria (random coil) a una de dobles hélices. La temperatura de transición fue determinada por medio de un método basado en el desplazamiento con la temperatura y la concentración de gelana del punto de cruce de los módulos dinámicos, es decir, del punto en el cual la tangente del ángulo de fase es igual a la unidad. La existencia de la transición fue verificada por medio de microcalorimetría de barrido diferencial y la validez del método fue corroborada analizando el comportamiento viscoelástico dinámico con la temperatura de guar y kappa carragenina sin adición de iones que induzcan la formación de gel.

A través del método de cruce de módulos fue posible determinar la temperatura de transición y examinar el efecto de ésta sobre el módulo de relajación, el cual fue estimado usando el método de Ninomiya-Ferry, y sobre la aplicación del principio de sobreposición tiempo-temperatura. Asimismo, el comportamiento viscoelástico fue correlacionado con el modelo de Maxwell generalizado para obtener una ecuación que permita relacionar la variación de los módulos dinámicos con la frecuencia.

## ABSTRACT

The disorder-order transition of gellan in the absence of added counter-ions was studied using rheology and microcalorimetry. Gellan concentrations were 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 and 0.65% w/w and temperatures were 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 and 45°C. The increase in gellan concentration and the decrease in temperature resulted in an increase in the storage and loss moduli. However, the former had a greater effect on such increase.

The differences among rheological behaviors observed at different temperatures were attributed to the presence of a disorder-order transition of gellan which presumably involved a conformational change from random coils to double helices. The transition temperature was determined by means of a method based on the displacement, with temperature and polymer concentration, of the frequency for which the dynamic moduli overcrossed, that is, the point for which the tangent of the loss angle equals one. The existence of the conformational transition was verified by means of micro-DSC thermographs and the validity of the moduli overcrossing method was corroborated analyzing the dynamic viscoelastic behavior with temperature of guar and kappa-carrageenan without added ions to avoid gelation.

By means of the moduli overcrossing method it was possible to determine the transition temperature, to examine its effect on the relaxation modulus, which was estimated from the Ninomiya-Ferry method, as well as the applicability of the time-temperature superposition principle. The viscoelastic behavior of gellan solutions was correlated to the generalized Maxwell model in order to get a constitutive equation able to describe the variation of dynamic moduli with frequency.

## INTRODUCCIÓN

La industria de alimentos se caracteriza por una actividad continua en el desarrollo y formulación de nuevos productos. Esto trae como consecuencia una intensa investigación a todos los niveles del proceso de producción, transformación y conservación de alimentos. Entre las áreas que han recibido cada vez más atención, está la ciencia de macromoléculas, que en el caso de alimentos se encarga del estudio de aquellas responsables de las propiedades mecánicas, reológicas, fisicoquímicas y funcionales de los alimentos, tales como gelificación, capacidad de incrementar la viscosidad, estabilización de suspensiones, emulsificación, encapsulación, inhibición de crecimiento de cristales, prevención de sinéresis (liberación espontánea del disolvente debido a la creación de enlaces adicionales entre cadenas poliméricas, los cuales generan una contracción de la red tridimensional) y capacidad de retener agua, entre las principales (Badui, 1990).

Los hidrocoloides usados en la industria alimentaria son proteínas y polisacáridos, siendo los segundos los que tienen mayor aplicación por su gran disponibilidad y bajo costo. Los hidrocoloides son macromoléculas solubles en agua cuyas propiedades físicas son el resultado de la conformación molecular que adoptan en el sistema en el cual están presentes. Por lo tanto, se seleccionan para fines específicos de acuerdo con las propiedades funcionales que presentan. En la mayoría de los casos se usan para impartir estabilidad durante el transporte y almacenamiento, aprovechando la ventaja de no alterar ni el sabor ni el aroma de los alimentos, además de no contribuir al aporte nutricional (excepto el almidón) y de requerirse sólo pequeñas concentraciones para lograr el efecto deseado. De acuerdo con su origen, los hidrocoloides se clasifican en: naturales y naturales modificados. En el primer grupo están los obtenidos de fuentes vegetales, animales, microorganismos y algas. En el segundo grupo están los naturales modificados químicamente, como por ejemplo carboximetil y metil celulosa (Badui, 1990).

Las propiedades de los hidrocoloides de mayor interés en la industria de alimentos son su capacidad de aumentar la viscosidad y de formar geles. El incremento de la viscosidad la presentan todos los hidrocoloides, pero la capacidad de formar geles sólo algunos. Los hidrocoloides que forman geles tienen diferentes mecanismos de gelificación que dependen de su estructura molecular, la conformación que adoptan sus moléculas en solución y las características fisicoquímicas del medio en que se encuentran. La gelificación involucra condiciones específicas de fuerza iónica,

temperatura de transición desorden-orden, es decir, sol-gel, pH y concentración principalmente. La combinación de estas condiciones genera una amplia gama de propiedades reológicas en los geles y soluciones formados a partir de hidrocoloides (Badui, 1990).

El estudio y descubrimiento de los hidrocoloides de origen microbiano han aumentado su interés impulsando la búsqueda de propiedades novedosas. Tienen la gran ventaja de que al ser producidos por actividad microbiana pueden ser obtenidos de acuerdo con la demanda en el mercado y con una calidad estandarizada. La gelana es un polisacárido microbiano que destaca entre los de este tipo. Desde su descubrimiento en la década de los setenta, hasta su comercialización a finales de los ochenta y su posterior aprobación como aditivo alimentario en 1990, se han investigado intensamente muchas de sus propiedades entre las que destacan las reológicas, tanto de sus soluciones como de sus geles. Los geles de gelana poseen características atractivas como gran estabilidad térmica y al pH. Las soluciones y geles de gelana son de comportamiento viscoelástico, el cual depende de la concentración de polisacárido, el pH, la fuerza iónica, la temperatura y el tipo y concentración de cationes que se usan para modificar su comportamiento en solución. Debido a esto, se pueden obtener comportamientos que varían desde el líquido viscoso con propiedades elásticas al sólido con propiedades viscosas (Sanderson, 1990).

Esta versatilidad de la gelana sigue siendo la motivación para el estudio de sus propiedades fisicoquímicas y reológicas. En el caso particular de la transición desorden-orden los estudios reportados se enfocan mayoritariamente en el caso en que dicha transición ocurre en presencia de contraiones externos, los cuales se adicionan justamente para inducirla. Aunque la forma en que dicha transición ocurre en ausencia de contraiones externos ya ha sido estudiada, aún no está bien documentada principalmente para concentraciones de polímero inferiores a 0.5% usando técnicas reológicas. De hecho sólo existen algunos reportes en los que se han usado dichas técnicas para tal efecto, pero con concentraciones de polímero superiores de 1.0%. El estudio de la transición desorden-orden de gelana en ausencia de contraiones externos es importante porque permite comprender el comportamiento de este polisacárido bajo estas condiciones y a partir de ello plantear potenciales aplicaciones prácticas en las cuales pueda aprovecharse la funcionalidad del polisacárido en sistemas donde la presencia de sales externas no sea posible o incluso no sea deseable. Por ejemplo, en la estabilización de emulsiones sin sal usadas como base para la fabricación de aderezos para personas con problemas de hipertensión arterial, en la preparación de suspensiones de

partículas sólidas para evitar la sedimentación de las mismas sin que éstas queden atrapadas en un gel sólido. Asimismo, la posibilidad de combinar la gelana con proteínas cuya solubilidad sea afectada por la adición de sal.

Por ello el objetivo principal de este trabajo fue describir reológicamente la transición desorden-orden de gelana en ausencia de contraión externo así como investigar el comportamiento viscoelástico antes y después de esta transición, para comprender de qué manera la concentración de polisacárido y la temperatura afectan dicha transición y las propiedades viscoelásticas que de ella resultan. Para alcanzar tal objetivo se hicieron barridos de frecuencia en soluciones de gelana de varias concentraciones a diferentes temperaturas y la temperatura de transición se determinó a partir del desplazamiento con la temperatura y la concentración de polímero de la frecuencia para la cual el módulo de almacenamiento es igual al de pérdida, es decir, cuando la tangente del ángulo de desfase es igual a uno. Hasta donde sabemos, este procedimiento nunca había sido usado para tal fin y por ello constituye en elemento de originalidad de este estudio. Para examinar su validez, las temperaturas de transición desorden-orden fueron contrastadas con aquellas obtenidas por microcalorimetría de barrido diferencial y con el uso del método de cruce de los módulos dinámicos aquí propuesto pero aplicado a macromoléculas en las que se sabe no ocurre ninguna transición de conformación con la temperatura. Asimismo, con objeto de hacer una descripción reológica más completa se calculó el módulo de relajación a partir de los barridos de frecuencia usando el método de Ninomiya y Ferry (1959), se examinó la aplicación del principio de sobreposición tiempo-temperatura (Ferry, 1980) y se describió cuantitativamente el comportamiento viscoelástico con el modelo de Maxwell generalizado (Bird et al., 1987).

# CAPÍTULO I

## GELANA

### OBTENCIÓN

La gelana es un heteropolisacárido aniónico producido por la bacteria *Sphingomonas elodea* (anteriormente llamada *Pseudomonas elodea*), (Sanderson, 1990), que tiene un alto contenido de grupos acilo y por ello se le llama también gelana de alto acilo o acilada. De la gelana nativa se obtiene una segunda forma al someter aquélla a un proceso químico de desacilación, obteniéndose la gelana de bajo acilo o desacilada. En el comercio existen diferentes tipos de gelana como se muestra en el Cuadro 1.1. En América del Norte la compañía CPKelco (San Diego, USA) produce y comercializa ambos tipos. La marca Kelcogel es gelana grado alimenticio y está disponible en varios grados de acuerdo con el tipo de alimento en el cual se aplica.

Cuadro 1.1. Tipos de gelana disponibles comercialmente y características de sus geles.

Producto	Características mecánicas del gel	Claridad
Kelcogel	Bajo acilo, geles duros, inelásticos y frágiles	Transparente
KelcogelF	Bajo acilo, geles duros, inelásticos y frágiles	Transparente
KelcogelLT	Alto acilo, geles suaves, muy elásticos y no frágiles	Opaco
K7BS18	Alto acilo, geles suaves, muy elásticos y no frágiles	Opaco

### ESTRUCTURA

La gelana, ya sea de alto o bajo acilo, está compuesta por un tetrasacárido que constituye la unidad repetitiva que forma la estructura primaria. La unidad contiene una relación molar de 2:1:1 de  $\beta$ -D-glucosa, ácido D-glucurónico y L-ramnosa, respectivamente. En la gelana nativa esta unidad repetitiva tiene dos sustituyentes acilo (O-acetilo y O-L-glicerilo) en cada tercera molécula de

glucosa enlazada en el polímero con el grupo acetilo asignado al C6 de la glucosa y el glicerilo a la posición C2 de la misma glucosa. Estos sustituyentes, al ser eliminados por tratamiento alcalino producen la gelana desacilada (Figura 1.1). Estudios de resonancia magnética nuclear y de rotación específica sugieren la presencia de tres enlaces beta y uno alfa en el tetrasacárido (Sanderson, 1990).

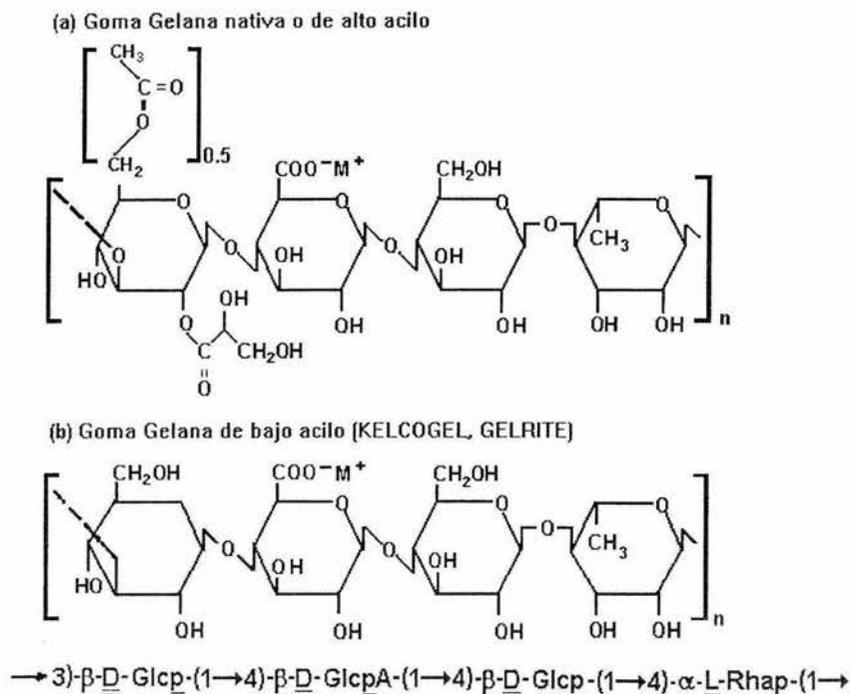


Figura 1.1. Estructura primaria de la gelana de alto y de bajo acilo.

Estudios de difracción de rayos X de la gelana desacilada muestran que en el estado sólido el polisacárido tiene un arreglo que involucra dos hélices izquierdas de tres espirales organizadas de manera paralela con doble entrelazamiento y estabilizada por puentes de hidrógeno, en donde cada cadena que conforma la doble hélice se orienta siguiendo la regla de la mano izquierda, con una repetición axial de 2.82 nm (Chandrasekaran y Radha, 1995).

La forma molecular en el estado sólido es generalmente un indicador de la asociación molecular en solución. La conformación helicoidal también está presente en soluciones acuosas diluidas de gelana con bajas concentraciones de sal. El mecanismo por el cual las moléculas de gelana se asocian en solución, involucra la agregación de la doble hélice mediante la acción iónica (Chandrasekaran y Radha, 1995).

## PRINCIPALES APLICACIONES ALIMENTARIAS

Debido a su alta eficiencia, versatilidad de características mecánicas y compatibilidad con otros ingredientes, la gelana puede ser usada en una gran variedad de productos alimenticios, además de tener aplicaciones a nivel industrial y como medio de inoculación para el desarrollo de células microbianas.

En alimentos, la gelana se usa no solamente en productos que requieren de una estructura altamente formada como en los geles. Se puede usar en diversos sistemas para proporcionar cuerpo y suavidad. Un ejemplo son las bases de almidón y los rellenos de panadería en los cuales se adiciona gelana; éstos tienen mejores características de viscosidad y capacidad de retención de agua, aún después de su cocimiento y deformación. Las aplicaciones industriales de gelana incluyen la preparación de geles desodorantes, cápsulas de gelatina suave, películas fotográficas y microcápsulas, en las cuales el polisacárido produce una buena funcionalidad a concentraciones bajas. Su uso se extiende en (Sanderson, 1990; Kelco, 1994):

- Confitería (almidón gelificado, rellenos, malvaviscos, pectinas gelificadas).
- Mermeladas y jaleas (jaleas bajas en calorías, jaleas de imitación, relleno para panadería, mermeladas).
- Alimentos procesados (tartas con fruta, en vegetales, carnes procesadas).
- Geles en agua (gelatinas, gelatina de carne o de tomate).
- Rellenos para tartas y pudines (postres instantáneos, pudines precocidos, rellenos para tartas).
- Alimentos para mascota (carne enlatada en trozos y comida gelificada en lata).
- Tapas y cubiertas (cubiertas de panadería).
- Productos lácteos (helados, leche gelificada, malteadas, yogurt).

Los beneficios de la utilización de gelana son diversos:

- Retención de humedad.
- Lustre.
- Adhesión.
- Estabilidad térmica.

- Que se puede untar.
- Fuerza de gel.
- Estabilidad mecánica.
- Estabilidad térmica.
- Estabilidad a medios ácidos.

## **PROPIEDADES EN MEDIO ACUOSO**

Las soluciones de gelana están formadas por macromoléculas que adoptan una conformación determinada dependiendo de su estructura molecular, del tipo de flujo, de las interacciones con otras moléculas y del tipo de disolvente. Estos factores determinan el comportamiento macroscópico del líquido polimérico en movimiento, que da lugar a una serie de fenómenos interesantes estudiados por la mecánica de fluidos no newtonianos.

La gelana requiere de la presencia de cationes para formar geles. Forma geles claros y termorreversibles, es decir, que pueden formarse o fundirse por disminución o aumento de temperatura, respectivamente. La dureza de sus geles se mantiene estable con el pH. La naturaleza y concentración del catión afecta la temperatura de transición sol-gel y la fuerza del gel la cual se determina por medio de pruebas de compresión, extensión o torsión. La formación del gel se puede llevar a cabo a partir de concentraciones de gelana de 0.05% (Sanderson, 1990).

Las preparaciones disponibles en el mercado Kelcogel y Gelrite son una mezcla de sales, en la que predomina la sal de potasio. Sin embargo, también contienen iones de sodio, calcio y magnesio. La hidratación de la gelana se ve afectada por la concentración de iones. La gelana es parcialmente soluble en agua fría (25 °C) y completamente soluble en agua desionizada. La gelana se hidrata por calentamiento de la dispersión acuosa a una temperatura mínima de 70 °C. En muchos sistemas, la hidratación de la gelana no ocurre por simple dispersión en agua, seguida de calentamiento. En este caso, la hidratación es posible con la adición de un secuestrante como la sal disódica de EDTA o el citrato de sodio. Estos secuestrantes capturan el ion divalente que impide la hidratación ya sea que provenga de la goma o del medio ambiente acuoso. Dependiendo de los iones presentes inicialmente y de su concentración, la gelana se puede hidratar a temperatura ambiente con la adición del secuestrante.

Los bajos niveles de iones calcio disueltos (0.008%) y la adición de citrato de sodio, permiten reducir la temperatura de hidratación de 100 °C hasta temperatura ambiente. Cuando el secuestrante es adicionado a la solución conteniendo iones de calcio, se presenta el siguiente equilibrio:

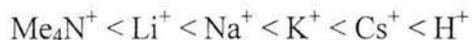


por lo que, conforme la concentración de calcio se incrementa, se requiere más secuestrante para llevar los iones de calcio a un equilibrio.

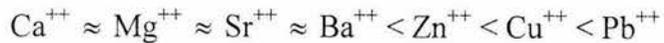
Una vez hidratada la gelana, el siguiente paso es la formación del gel. El grado de acilación tiene influencia sobre las propiedades mecánicas del gel. El gel de gelana desacilada se obtiene predominantemente por el enfriamiento de la solución caliente y con la presencia de ciertos cationes, los cuales afectan sus propiedades físicas. En agua desionizada y a bajas concentraciones, normalmente menores a 0.5%, la gelana no gelifica, aun después de sufrir un calentamiento y un enfriamiento. El mismo efecto se presenta cuando se utiliza agua de la llave, sin embargo, si la dureza del agua natural es alta, la concentración de iones puede ser suficiente para inducir la formación del gel. En algunos productos, la adición del secuestrante es útil para controlar la actividad de los iones del agua dura, esto modifica la cinética de formación del gel durante el enfriamiento, lo que permite obtener un gel con textura y punto de fusión apropiados (Sanderson, 1990).

La forma más simple de preparar un gel de gelana es hidratar la gelana en agua desionizada, calentar hasta una temperatura cercana a 75 °C, posteriormente adicionar iones a la solución caliente y enfriar. La gelificación puede ocurrir por la incorporación de un catión a la doble hélice de la gelana, este fenómeno está influido por el tipo y la concentración de la sal involucrada.

Los cationes monovalentes que más influyen en la fuerza del gel son los siguientes:



esto significa que los iones hidronio y cesio producen geles más fuertes que los iones potasio, sodio, litio y tetrametilamonio. Lo mismo ocurre con cationes divalentes, que forman geles a más bajas concentraciones que los monovalentes, entre los cuales destacan los siguientes:



La interacción de la gelana con los diferentes cationes indica que este es un polisacárido versátil que puede utilizarse como agente gelificante, texturizante o ambos en una amplia variedad de productos alimenticios estructurados. Los cationes más empleados en la elaboración de geles de gelana desacidada son: sodio, potasio, calcio y magnesio; esto, según su concentración alteran las propiedades del gel.

Las concentraciones de calcio o magnesio necesarias para inducir la formación del gel son del orden de 0.01 a 0.02 mol/L. Los iones monovalentes tales como sodio o potasio también inducen la gelificación, pero a concentraciones del orden de 0.2 a 0.3 mol/L. Los intervalos de concentración molar de los iones metálicos requeridos para producir geles son los siguientes (Pettit, 1986):

- Magnesio: 0.016 a 0.022 mol/L
- Calcio: 0.008 a 0.013 mol/L
- Sodio: 0.21 a 0.35 mol/L
- Potasio: 0.27 a 0.35 mol/L

Aunque existen indicaciones generales para preparar soluciones y geles de gelana. No existe una forma única de preparación.

## **COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE SOLUCIONES Y GELES**

Las soluciones y geles de gelana presentan un comportamiento viscoelástico el cual depende de la concentración de polisacárido, el pH, la fuerza iónica, la temperatura y la concentración de cationes. Debido a esto, se pueden obtener comportamientos que van desde el líquido viscoso con propiedades elásticas al sólido elástico con propiedades viscosas.

Las soluciones de gelana a 25 °C, con concentraciones de potasio en gelana de 2.6% masa, en un intervalo de concentración de 0.2 a 0.9% masa y evaluados a velocidades de deformación entre 1.19 y 95.02 s<sup>-1</sup> en una geometría de cilindros concéntricos, tienen un comportamiento aproximadamente

newtoniano. A una concentración de 1% el comportamiento es el de un material plástico, estimando un valor de esfuerzo inicial de 10 dinas/cm<sup>2</sup>, donde la curva se incrementa de manera lineal con respecto a la velocidad de deformación hasta una velocidad de 57 s<sup>-1</sup>. Para velocidades mayores la curva decrece conforme incrementa la velocidad. Esto indica que las asociaciones intermoleculares de las moléculas de gelana sólo son estables a bajas velocidades de corte. A concentraciones mayores de 1.2% existe formación de gel por lo que no pueden ser evaluadas (Tako et al., 1989).

La gelificación de geles de gelana ocurre a concentraciones mayores de 0.8% (p/p) en frío (0 a 10 °C) y su temperatura de fusión se estima en 15 y 20 °C a concentraciones de 0.8 y 1.0%, respectivamente. En presencia de CaCl<sub>2</sub> (6.8 mM), el gel de gelana presenta un valor alto para el módulo dinámico (mayor de 300 dinas/cm<sup>2</sup>) a una frecuencia de 3.77 rad/s, a bajas temperaturas y a una concentración de 0.2% masa. Este valor del módulo se ve ligeramente incrementado con el aumento de la temperatura hasta alcanzar un límite de 80 °C, que es considerada como la temperatura de fusión del gel, debido que a partir de este valor el módulo comienza a disminuir rápidamente. Las características reológicas de geles de gelana son esencialmente atribuidas a las asociaciones intra e intermoleculares (Tako et al., 1989).

## CAPÍTULO II

### INVESTIGACIONES PRECEDENTES

#### MECANISMO DE GELIFICACIÓN

La gelana se hidrata por calentamiento de su dispersión acuosa a una temperatura mínima de 70 °C. Cuando la dispersión es enfriada en presencia de iones mono o divalentes se forma un gel cuyas propiedades reológicas se ven afectadas por el grado de acilación. Dada la naturaleza polielectrolítica de este polímero existen posibles interacciones con diferentes iones. La gelificación puede ocurrir por la incorporación de un catión y está influida por el tipo y la concentración del ion agregado. Los iones monovalentes, hidronio y cesio producen geles más fuertes que los iones potasio, sodio, litio y tetrametil amonio. Los cationes divalentes, forman geles a más bajas concentraciones que los monovalentes (Yuguchi et al., 2002).

La interacción de la gelana con los diferentes cationes indica que es un polisacárido versátil que puede utilizarse como agente gelificante, texturizante o ambos en una amplia variedad de productos alimenticios estructurados. Los cationes más empleados en la elaboración de geles de gelana desacilada son: sodio, potasio, calcio y magnesio los cuales según su concentración alteran las propiedades del gel. Por ejemplo, las concentraciones de calcio necesarias para inducir la formación del gel son del orden de 10 a 20 mmol/dm<sup>3</sup>. El mecanismo de gelificación de gelana involucra lo que en ciencia de polímeros se llama transición desorden-orden, o transición conformacional, llevando a la formación de dobles hélices a partir de hebras aleatorias y transición sol-gel a la posterior agregación de las dobles hélices para formar una red tridimensional. La concentración de polisacárido, así como el tipo y concentración de iones, determinan la temperatura a la que ocurre la transición ya sea desorden-orden o sol-gel (Milas et al., 1990). El mecanismo propuesto se muestra en la Figura 2.1 (Shi, 1990).

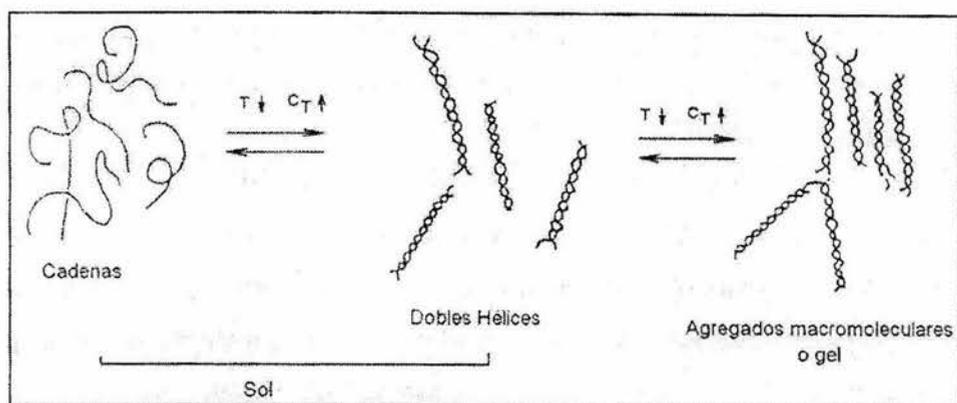


Figura 2.1 Representación esquemática del mecanismo de gelificación de gelana.

La transición se produce al enfriar una solución caliente que contiene iones. Los iones pueden estar ya presentes en la gelana o ser añadidos al momento de disolverla en agua. A los primeros se les llama iones acompañantes o contraiones internos y a los últimos se les denomina contraiones externos. En este trabajo la concentración de estos últimos es cero, es decir, no se añadieron contraiones. Los que ya están presentes provienen del caldo de fermentación y generalmente se encuentran en concentraciones relativamente bajas (ver Cuadro 3.1). Sin embargo, su presencia se manifiesta cuando se aumenta la concentración de polímero, ya que al hacerlo también aumenta la concentración de dichos iones y esto ocasiona que la gelana forme geles sin necesidad de agregar contraiones externos. El mecanismo de formación de geles es claro y no hay controversia sobre el mismo y explica por qué la gelana muestra una marcada sensibilidad a la concentración de iones (Milas y Rinaudo, 1996).

## DIAGRAMA DE TRANSICIÓN CONFORMACIONAL

El diagrama de transición de conformación (DTC) es una herramienta muy útil para conocer cómo ocurre la transición en los polisacáridos que muestran este fenómeno. En el caso de la gelana, en la Figura 2.2 se muestra el DTC para el potasio como contraion externo (Shi, 1990). El DTC relaciona la actividad total contra el inverso de la temperatura absoluta. Las líneas continuas marcan la frontera de la transición desorden-orden y representan una condición de coexistencia de cadenas poliméricas ordenadas y desordenadas sin que ello se interprete como una situación de equilibrio químico. Por arriba de una actividad total y una temperatura particulares la línea se bifurca. Esta

zona indica la existencia de un fenómeno de histéresis en el cual la transición al enfriar es diferente que al calentar.

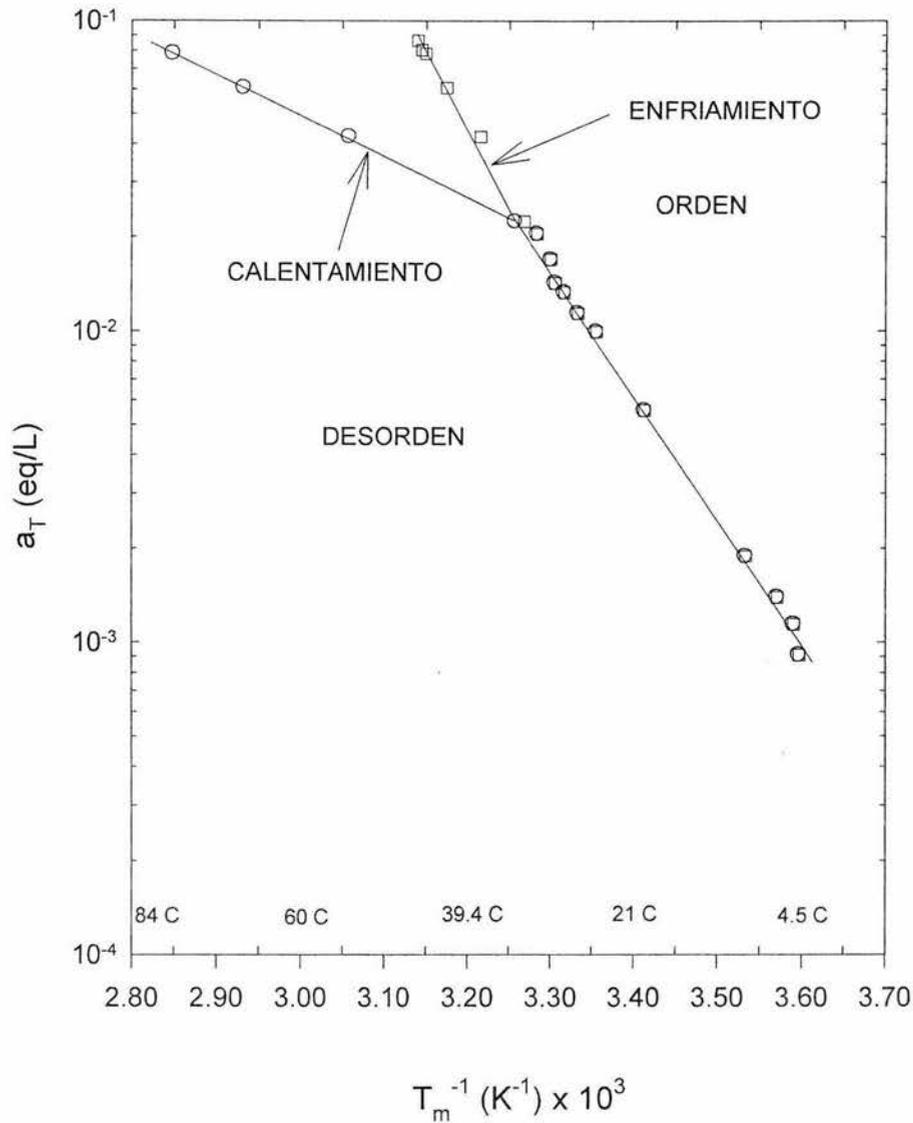


Figura 2.2 Diagrama de transición conformacional de gelatina con potasio como contraion externo (Shi, 1990).

La pendiente de las líneas continuas proporciona la entalpía de cambio de conformación de acuerdo con la ecuación (Milas y Rinaudo, 1996)

$$\Delta H = -R(\phi_C - \phi_H) \frac{d \ln C_T}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (2.1)$$

con  $\phi_C$  y  $\phi_H$  siendo los coeficientes osmóticos del contraion ( $K^+$  en el caso de la Figura 2.2) en la conformación de hebra y hélice, respectivamente y  $R$  la constante de los gases.

La actividad total está dada por la ecuación

$$a_T = \gamma_0 C_T \quad (2.2)$$

donde,  $a_T$ , es la actividad total (eq/L),  $C_T$ , es la concentración total (eq/L) y  $\gamma_0$  es el coeficiente de actividad. En el caso de soluciones de baja concentración (< 1%) es posible suponer que  $\gamma_0 = 1$  (Shi, 1990) y entonces

$$a_T = C_T \quad (2.3)$$

La concentración total está dada por

$$C_T = C_s + \gamma C_p \quad (2.4)$$

donde  $C_s$  es la concentración total de iones, los agregados más los ya presentes en el polímero,  $\gamma$  es el coeficiente de actividad promedio,  $(\gamma_{desorden} + \gamma_{orden})/2$ , cuyo valor depende del ion agregado y que es 0.76 en el caso del ion potasio y  $C_p$  es la concentración de polímero (Shi, 1990). De acuerdo con el DTC la transición puede ocurrir ya sea de manera isotérmica o no isotérmica. En el primer caso la transición es inducida por un aumento o una disminución de la actividad total a temperatura constante lo que equivale a desplazarse verticalmente en el diagrama. En el segundo caso la transición ocurre a una actividad total constante calentando o enfriando el sistema lo que equivale a desplazarse horizontalmente en el diagrama.

## TRANSICIÓN SOL-GEL

Dada la sensibilidad de la gelana a los contraiones, una enorme proporción de los estudios reportados se han enfocado a investigar las propiedades fisicoquímicas y reológicas de este polisacárido en presencia de contraiones externos tanto mono como divalentes. En contraparte, existen menos investigaciones sobre la transición conformacional en ausencia de contraiones externos (Shi, 1990; Nakamura et al., 1993; Tanaka et al., 1993; Miyoshi et al., 1994b; Sakurai et al., 1995; Nakamura et al., 1996; Izumi et al., 1996; Miyoshi et al., 1996) y en algunos casos, los datos disponibles al respecto no son producto de un estudio sistemático sino de comparaciones con la transición en presencia de contraiones externos.

La transición termorreversible desorden-orden en el caso de la gelana está íntimamente relacionada con la transición sol-gel y por ende con la formación de geles y el mecanismo de su formación como se discutió anteriormente (Milas y Rinaudo, 1996). Sin embargo, vale la pena aclarar que ambas transiciones no son ni representan lo mismo. Por ejemplo, algunos polisacáridos que en presencia de contraiones externos muestran transiciones conformacionales orden-desorden, como la xantana, no forman geles y por lo tanto no muestran una transición sol-gel.

En el caso de la gelana la transición sol-gel en presencia de contraiones externos fue relacionada con una transición conformacional desde hace casi veinte años (Crescenzi et al., 1986; 1987). A partir de observaciones en el estado sólido se propuso que la conformación ordenada es una doble hélice (Attwool et al., 1986; Upstill et al., 1986; Chandrasekaran et al., 1988a; 1988b), lo cual fue corroborado posteriormente junto con el hecho de que dos hebras aleatorias dan lugar a una doble hélice (Milas et al., 1990; Milas y Rinaudo, 1996).

Luego de estos primeros estudios sobre las propiedades fisicoquímicas de la gelana y su transición conformacional, se han hecho un buen número de investigaciones sobre el efecto de iones mono y divalentes sobre las propiedades reológicas, mecánicas y térmicas de geles de gelana (Shi, 1990; Moritaka et al., 1991; 1992; 1995; Miyoshi et al., 1994a, 1994b; Izumi et al., 1996; Miyoshi et al., 1996; Jampen et al., 2000; Amici et al., 2001; Rodríguez-Hernández et al., 2003; Nickerson et al., 2003, 2004a, 2004b; ).

El efecto de sales añadidas sobre la transición sol-gel también ha sido investigado usando diferentes técnicas como por ejemplo, calorimetría de barrido diferencial (Shi, 1990; Miyoshi et al.,

1994a y 1994b; Izumi et al., 1996; Miyoshi et al., 1996; Mazen et al., 1999; Rodríguez-Hernández et al., 2003; Horinaka et al., 2004a, 2004b, 2004c, Kani et al., 2005). En forma global, todos estos estudios muestran que los iones divalentes producen geles más fuertes que los monovalentes requiriéndose concentraciones hasta diez veces menores de los primeros para inducir la formación de geles. Asimismo, se observa la presencia de histéresis en la temperatura de transición y un aumento de esta temperatura con el aumento de la concentración iónica, mientras que los comportamientos reológicos van desde las soluciones diluidas y semidiluidas hasta geles “débiles” y “fuertes” dependiendo de la concentración de gelana y de contraiones ya sea mono o divalentes. Una situación que vale la pena mencionar es que en la mayoría de las investigaciones reportadas por autores japoneses, las concentraciones de gelana son muy grandes y *grosso modo* están comprendidas entre 0.8 hasta 5.0%. El uso de concentraciones de esta magnitud les ha permitido eliminar los problemas asociados con la sensibilidad de los instrumentos de medición que han usado, es decir, les ha permitido obtener señales fuertes ya sea térmicas o reológicas, por ejemplo, pero les ha impedido examinar aspectos como la formación de la red de gelana para bajas concentraciones.

En este sentido, se ha puesto en evidencia la existencia de una transición conformacional e incluso sol-gel para concentraciones de gelana tan pequeñas como 50 mg/kg en presencia de 10 mM de  $\text{CaCl}_2$  como contraion externo a través de pruebas de microcalorimetría de barrido diferencial y barridos de temperatura (Figura 2.3). Se ha demostrado que existen comportamientos que reológicamente se consideran de gel, esto es, sistemas en los cuales los módulos dinámicos son independientes de la frecuencia,  $G'$  es mucho mayor que  $G''$ , los ángulos de fase son cercanos a cero y prácticamente independientes de la frecuencia. Al observar la ultraestructura de los sistemas acuosos de gelana, por medio de microscopia confocal de barrido láser, se ha comprobado la existencia de una red tridimensional cuya densidad y conectividad aumentan con el incremento de la concentración de gelana hasta formar una red masiva muy interconectada (Figura 2.4) (Rodríguez-Hernández et al., 2003). Estas investigaciones han servido para reforzar observaciones previas usando microscopia de fuerza atómica (Gunning et al., 1996; McIntire y Brant, 1997) y han sido a su vez corroboradas por otros autores usando esta misma técnica (Ikeda et al., 2004).

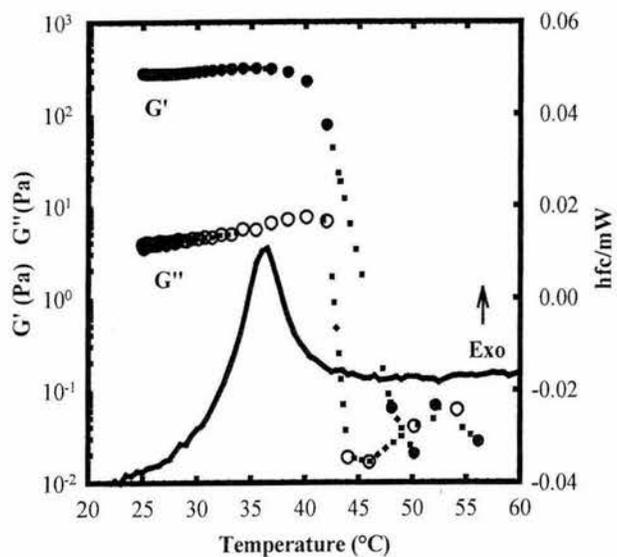


Figura 2.3 Barrido de temperatura y termograma de microcalorimetría de barrido diferencial durante el enfriamiento de un sistema acuoso de gelatina para poner en evidencia la existencia de una transición de conformación inducida por la adición de contraíones externos de calcio (Rodríguez-Hernández, 2003).

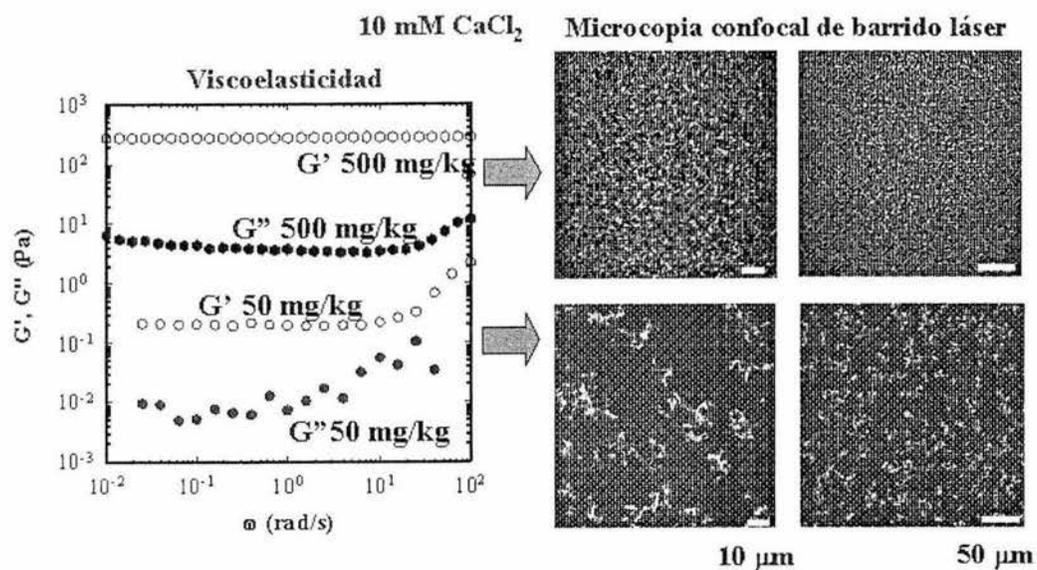


Figura 2.4 Variación de los módulos dinámicos con la frecuencia y ultraestructura de sistemas acuosos de gelatina en presencia de contraíón externo de calcio. Las concentraciones de polímero se muestran en la figura (Rodríguez-Hernández, 2003).

Como ya se ha mencionado, la transición conformacional desorden-orden en ausencia de contraiones externos ha sido estudiada usando diferentes técnicas. La Figura 2.5 muestra el gráfico de variación del inverso de la temperatura absoluta de transición con la concentración de polímero (eq/L) de datos reportados en la literatura.

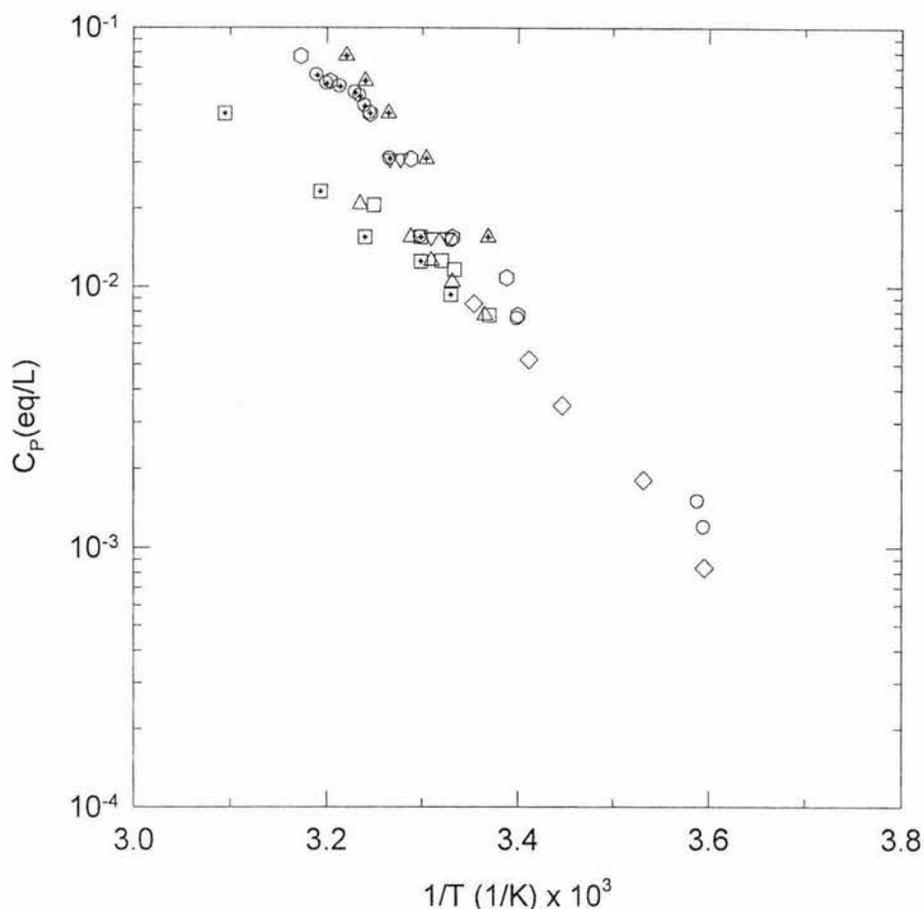


Figura 2.5 Diagrama de transición conformacional de gelatina desacidada en ausencia de contraion externo. Datos tomados de la literatura: círculos (Shi, 1990), cuadros (Nakamura et al. 1993), triángulos (Tanaka et al., 1993), triángulos invertidos (Miyoshi, et al., 1994b), diamantes (Sakurai et al., 1995), hexágonos (Izumi et al., 1996), círculos con cruz (Miyoshi et al., 1996), cuadros con cruz (Nakamura et al., 1996) y triángulos con cruz (Amici et al., 2001).

La determinación de estas temperaturas se ha hecho durante el enfriamiento de soluciones calientes de gelatina usando técnicas de rotación óptica (polarimetría) (Shi, 1990), reometría dinámica de baja amplitud (Nakamura et al., 1993; Nakamura et al., 1996), ultrasonido (Tanaka et al., 1993), viscosimetría capilar (Sakurai et al., 1995) y microcalorimetría de barrido diferencial (Miyoshi et al., 1994b; Izumi et al., 1996; Miyoshi et al., 1996; Amici et al., 2001). De acuerdo con la ecuación

(2.1) la pendiente de la relación mostrada en la Figura 2.5 es la entalpía de cambio conformacional. En los datos mostrados en dicha figura es posible identificar dos tendencias. En la primera, las temperaturas de transición determinadas por microcalorimetría de barrido diferencial (triángulos invertidos, hexágonos y círculos con cruz) y viscosimetría capilar (diamantes) para concentraciones de gelana superiores a 1% las pendientes son más pronunciadas (entre 4000 a 7000 kJ/kmol). En la segunda, para las temperaturas determinadas por reometría dinámica (cuadros y cuadros con cruz), polarimetría (círculos) y ultrasonido (triángulos) las pendientes son menores (3400 a 4000 kJ/kmol). A pesar de esta discrepancia, las temperaturas determinadas con las diferentes técnicas son similares como lo muestra en Cuadro 2.1.

En el caso particular de las temperaturas de transición determinadas por medio de técnicas reométricas, columnas 2 y 8 en el Cuadro 2.1, observamos que el intervalo de concentración de gelana es de 0.5 hasta 3.0%. Esto significa que no se han usado estas técnicas para concentraciones menores de 0.5%. De hecho, para concentraciones inferiores a este valor, las temperaturas de transición han sido determinadas por medio de polarimetría, columna 1, y viscosimetría capilar, columna 5. La microcalorimetría de barrido diferencial se ha usado para concentraciones de gelana superiores a 1% como se muestra en las columnas 4, 6, 7 y 9.

En el mismo cuadro también puede observarse la diferencia o la similitud entre las temperaturas de transición para una misma concentración de gelana; por ejemplo, para 0.5, 0.81, 1.0, 2.0 y 3.0%. La diferencia entre la temperatura mínima y máxima es mayor mientras más grande es la concentración de gelana. Por ejemplo, para 0.5 y 0.81% la diferencia es de 12 y 6%, respectivamente, mientras que para 1 y 3% la diferencia es casi de 30%. Estas discrepancias pueden explicarse no solamente por el uso de una técnica diferente, sino por la forma en que algunos autores determinan la temperatura, es decir, en el punto máximo de una señal o en el punto de inflexión de la señal. Es de llamar la atención que sistemas con concentraciones tan grandes como 5% no formen geles al enfriar y que los autores afirmen que las temperaturas que reportan son de transición conformacional y no de transición sol-gel.

Cuadro 2.1 Temperaturas (°C) de transición conformacional para enfriamiento de gelana en ausencia de contraion externo.

C <sub>p</sub> (%)	Polarímetro (1)	Reómetro (2)	Ultrasonido (3)	μDSC (4)	Viscosímetro capilar (5)	μDSC (6)	μDSC (7)	Reómetro (8)	μDSC (9)
0.0539					5.0				
0.077	5.0								
0.0968	5.5								
0.1167					10.0				
0.2251					17.0				
0.3364					20.0				
0.484	21.0								
0.5		23.6	24.0			21.0			
0.5541					25.0				
0.6								27.0	
0.67			27.0						
0.7						22.0			
0.75		26.8							
0.81		28.0	29.0					30.0	
0.968	27.0								
1.0		30.0	31.0	27.5, 29.0		27.0	30.0	35.5	23.7
1.33		34.6							
1.34			36.0						
1.5								40.0	
2.0				32.0, 33.0		31.0	33.0		29.5
3.0						35.0	35.0	50.0	33.2
3.2							35.5		
3.5							36.0		
3.6							36.5		
3.8							38.0		
3.9							39.0		
4.0						39.0			35.3
4.2							40.0		
5.0						42.0			37.4

(1) Shi, 1990; (2) Nakamura et al., 1993; (3) Tanaka et al., 1993; (4) Miyoshi et al., 1994b; (5) Sakurai et al., 1995; (6) Izumi et al., 1996; (7) Miyoshi et al., 1996; (8) Nakamura et al., 1996; (9) Amici et al., 2001.

## PRINCIPIO DE SOBREPOSICIÓN TIEMPO-TEMPERATURA

El resultado de aplicar este principio es una curva maestra que se obtiene al multiplicar los datos viscoelásticos obtenidos a diferentes temperaturas por un factor de corrimiento  $a_T$ , obteniendo así la respuesta del material referida a una sola temperatura en un amplio intervalo de frecuencia. Su validez se debe a que los procesos de relajación se ven influidos de igual forma con respecto a la temperatura. Este efecto se puede representar convenientemente por medio del cociente de un tiempo de relajación a cierta temperatura  $T$ ,  $\lambda(T)$ , con respecto a un tiempo de relajación a una temperatura de referencia  $T_0$ ,  $\lambda(T_0)$ , arbitrariamente seleccionado, como se muestra en la ecuación 2.5.

$$a_T = \frac{\lambda(T)}{\lambda(T_0)} \quad (2.5)$$

En la aplicación de este principio existe otro factor de corrimiento que es vertical, el cual depende de la temperatura y la densidad de los materiales analizados y está definido por

$$b_T = \frac{T_0 \rho_0}{T \rho} \quad (2.6)$$

donde  $T_0$  y  $T$  son las temperaturas de referencia y de medición, respectivamente,  $\rho_0$  y  $\rho$  son las densidades a la temperatura de referencia y de medición de la muestra, respectivamente (Ferry, 1980).

Para que este procedimiento sea aplicable, la forma de las curvas originales a diferentes temperaturas debe coincidir en un intervalo de frecuencia amplio, los mismos valores de  $a_T$  deben de sobreponer todas las funciones viscoelásticas. Este procedimiento consiste en las siguientes etapas:

- Escoger una temperatura de referencia, por ejemplo,  $T_0 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Trazar las curvas de los módulos (e.g.  $G'$  y  $G''$ ) contra la frecuencia en escala logarítmica usando el factor de corrimiento vertical  $b_T$ .

- Realizar el corrimiento horizontal ocupando como curva base a uno de los módulos (e.g.  $G'$ ) empalmado las curvas y registrando el valor de  $a_T$ .
- Trazar los datos como  $\log$  de  $b_T G'$  contra  $\log$  de  $\omega a_T$  para obtener la curva maestra.

Este principio ha sido aplicado para la descripción de la formación, en ausencia de contraion externo, de geles de gelana sola (Nakamura et al., 1996) y de gelana mezclada con sacarosa y jarabe de maíz (Nickerson et al., 2004a y 2004b). Nakamura et al., (1996) usaron la dependencia de  $\eta'$  y  $\eta''$  con la frecuencia a diferentes temperaturas para obtener curvas maestras entre 10 a 25 °C. Para temperaturas entre 25 y 29 °C el principio no fue aplicable debido a la existencia de transiciones conformacionales y por arriba de 29 °C no reportan curvas maestras, pero se señala la existencia de una zona de comportamiento puramente viscoso.

Recientemente Nickerson et al., (2004a y 2004b) examinaron la aplicación de este principio a la gelificación de gelana en presencia de sacarosa y jarabe de maíz en el intervalo 15 a 85 °C. En sus ensayos usaron una concentración de gelana de 0.5% y concentraciones de cosolutos de 0 a 85% masa. Ellos observaron que la aplicación del principio depende de la concentración de los cosolutos. Para concentraciones iguales o menores de 50% de cosolutos observaron la presencia de temperaturas de transición sol-gel que impidieron aplicar el principio. En el intervalo de 70 a 75% de cosolutos, el aumento de la viscosidad provocado por éstos obstaculizó la transición y el principio fue aplicable y válido en regiones donde la viscoelasticidad del sistema fue gobernada por el comportamiento de los sistemas con cosolutos. Concentraciones de cosolutos de 77.5 a 85% resultaron en comportamientos más complejos aunque con la aplicación del principio para temperaturas superiores de 60 °C. La no aplicación del principio fue atribuida a la existencia de mecanismos de relajación dependientes de la temperatura asociados con cambios estructurales del material debidos probablemente a la formación de redes asiladas no continuas de gel embebidas en un matriz de cosolutos en lugar de una red continua de polímero.

## CONCLUSIONES

Se han hecho estudios completos para determinar el mecanismo de gelificación de la gelana quedando muy claro su cambio de hebras aleatorias a dobles hélices y la posterior agregación de éstas para formar una red tridimensional continua que da origen a un comportamiento de gel. Desde el punto de vista reológico este comportamiento puede estar presente aun cuando la apariencia física del material no es la de un sólido sino la de un líquido. Por ello en este último caso se habla de “geles fluidos”.

La gran mayoría de los trabajos publicados se ocupan del estudio del comportamiento térmico o reológico de geles casi siempre de aspecto sólido así como de la transición sol-gel asociada con la formación de éstos. Para obtener estos sistemas se recurre a la adición de contraiones externos tanto mono como divalentes. Por el contrario, la transición de hebras aleatorias (desorden) a dobles hélices (orden) en ausencia de contraion externo ha sido estudiada con menor intensidad. En particular, el uso de técnicas reológicas para tal estudio se limita a sólo a un par de reportes para concentraciones de gelana superiores a 0.5%. Por ello, en este trabajo se ha hecho una descripción reológica de la transición desorden-orden para concentraciones de gelana entre 0.1 y 0.65% en ausencia de contra-ion externo tanto de forma no isotérmica como isotérmica para examinar la validez de un procedimiento que se describe en el capítulo siguiente.

## CAPÍTULO III

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### MATERIALES

Se usó gelana comercial grado alimenticio (Kelcogel, San Diego, USA).

#### CONTENIDO DE IONES METÁLICOS

Se determinó el contenido de iones de calcio, magnesio, potasio y sodio en la preparación comercial de gelana en un espectrofotómetro de absorción atómica (Varian Spectr AA220). El contenido de estos iones es importante ya que si la concentración de gelana es superior a aproximadamente 0.7% pueden inducir la gelificación. Se preparó una solución 1 mol/dm<sup>3</sup> de HCl diluyendo 3.1 mL de HCl concentrado en 100 mL de agua en un matraz aforado. Se preparó una solución de gelana pesando 0.1 g de polímero en un vaso de precipitados de 100 mL y agregando 30 mL de HCl 1 mol/dm<sup>3</sup>. El vaso se cubrió con un vidrio de reloj y la mezcla se calentó a ebullición por dos horas. Una vez hidrolizada la gelana, se evaporó para eliminar el exceso de ácido. El residuo fue enfriado y diluido con 60 mL de agua. La dilución se transfirió a un matraz volumétrico de 100 mL y se llevó al aforo, incluyendo los lavados del recipiente de dilución. Se tomó 10 mL de esta solución con una pipeta volumétrica, se colocaron en un matraz de 100 mL y se llevó al aforo. Se prepararon tres muestras con el mismo procedimiento.

Se hicieron los patrones de los iones a determinar. El patrón de sodio se preparó deshidratando cloruro de sodio a 80 °C en una estufa durante dos horas y enfriando en un desecador. Se prepararon soluciones de 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 mg/L de sodio. El patrón de potasio se preparó deshidratando cloruro de potasio a 80 °C en una estufa durante dos horas y enfriado en un desecador. Se prepararon disoluciones de 0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.2 y 1.6 mg/L de potasio. El patrón de calcio se preparó deshidratando cloruro de calcio a 80 °C en una estufa durante dos horas y enfriado en un desecador. Se prepararon soluciones de 0, 0.25, 0.5, 1.0, 1.25 y 1.5 mg/L de calcio. El patrón de magnesio se

preparó deshidratado cloruro de magnesio a 80 °C en una estufa durante dos horas y enfriado en un desecador. Se prepararon soluciones de 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 mg/L de magnesio.

La composición de iones sodio, calcio, potasio y magnesio en la muestra comercial de gelana se muestra en el Cuadro 3.1.

Cuadro 3.1. Contenido de iones en la gelana comercial.

Ion	Concentración (%)
Sodio	0.74 ± 0.13
Potasio	3.5 ± 0.078
Calcio	0.42 ± 0.28
Magnesio	0.15 ± 0.07

El contenido de estos iones es importante porque la gelificación de gelana se induce agregando sales de los mismos. Sin embargo, en este trabajo buscamos que no ocurriera tal gelificación. La concentración de los iones de sodio, calcio y magnesio es inferior a 1% y por ello fue considerada despreciable. Observamos que la preparación comercial de gelana se encuentra predominantemente como la sal de potasio, es decir, como gelanato de potasio.

## PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES DE GELANA

La gelana se dispersó en agua destilada y desionizada a temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C) en una parrilla con agitación magnética. Para evitar la formación de grumos, se adicionó muy lentamente en forma de lluvia fina bajo agitación continua por aproximadamente 30 min. Para lograr su completa disolución, la dispersión se calentó hasta 75 °C en la misma parrilla y se mantuvo por quince minutos a esta temperatura. Posteriormente las soluciones se enfriaron hasta temperatura ambiente. Se prepararon soluciones con concentraciones de gelana de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 y 0.65% masa.

## PRUEBAS REOLÓGICAS

Para estabilizar la temperatura de las soluciones y empezar a enfriar o a calentar, dependiendo el caso, a la temperatura seleccionada y constante se dejaron los matraces con la solución en turno 50 min en un baño a 25 °C. Concluido este tiempo se colocó la muestra en el reómetro (ARES RFS-III, TA Instruments, USA) a 25 °C y se hicieron las pruebas reológicas a la temperatura seleccionada. Se usaron temperaturas de 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 y 45 °C.

La zona de viscoelasticidad lineal para cada solución y temperatura se determinó por medio de un barrido de deformación a una frecuencia constante de 6.28 rad/s. Una vez determinada esta zona se hicieron pruebas oscilatorias de baja amplitud en el intervalo de frecuencia de 0.1 a 100 rad/s a una deformación dada usando la geometría Couette de doble pared (diámetro interno de la copa 27.94 mm, diámetro interno del cilindro 29.5 mm, diámetro externo del cilindro 32 mm, diámetro externo de la copa 34 mm, longitud del cilindro 31.98 mm). La elección de la geometría se hizo de acuerdo con las características físicas de las muestras y la estabilidad de las señales de torque registradas por el reómetro. Esta geometría se utiliza para experimentar con fluidos de muy baja viscosidad que no son capaces de generar el torque suficiente en otra geometría y cuando se requieren volúmenes pequeños de muestra. El volumen nominal de muestra es de 8 mL para esta geometría.

## ANÁLISIS DE LOS DATOS REOLÓGICOS

Los datos reológicos se usaron con varios propósitos. El principal fue la determinación de la temperatura de transición desorden-orden. Para ello se determinó el punto de cruce de los módulos  $G'$  y  $G''$  en el espectro mecánico, es decir el punto en el cual  $\tan \delta = 1$ , usando una rutina de interpolación cúbica incorporada en el software del reómetro. De este procedimiento se obtuvo lo que en este trabajo se denomina la frecuencia de cruce,  $\omega_C$ , y el módulo de cruce,  $G_C$ . La dependencia con la temperatura de ambas cantidades fue representada por medio de un gráfico para determinar la temperatura de transición, la cual fue tomada en el punto máximo de la relación entre ambas variables.

Adicionalmente se usó el modelo de Maxwell generalizado para correlacionar la variación isotérmica de los módulos  $G'$  y  $G''$  con la frecuencia y así describir de manera cuantitativa su

comportamiento viscoelástico. También se usó el método de Ninomiya y Ferry (1959) (ver Anexo B) para estimar el módulo de relajación a partir de los espectros mecánicos e investigar su dependencia con el tiempo por arriba y por abajo de la temperatura de transición. Por último, se examinó la aplicación del principio de sobreposición tiempo-temperatura para obtener las curvas maestras para las soluciones de gelana.

## **MICROCALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL**

Para corroborar la existencia de las transiciones de conformación determinadas reológicamente, se usó un microcalorímetro (Setaram DSC III, France). Las soluciones de gelana preparadas como ya se describió fueron introducidas en la celda del microcalorímetro y sometidas a un barrido de calentamiento seguido de uno de enfriamiento ambos a una velocidad de 1 °C/min en el intervalo de 5 a 60 °C. Se analizó el termograma resultante para determinar las temperaturas de transición conformacional.

# CAPÍTULO IV

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### VARIACIÓN DE LOS MÓDULOS DINÁMICOS CON LA FRECUENCIA Y LA TEMPERATURA

La Figura 4.1 muestra la dependencia de los módulos dinámicos con la frecuencia y la temperatura para una solución con 0.65% de gelana a 1, 25 y 45 °C. El resto de las temperaturas usadas se ubica entre las tres temperaturas mostradas. A 45 °C se observa un comportamiento característico de una solución macromolecular ya que ambos módulos son dependientes de la frecuencia ( $G' \propto \omega^{1.7}$  y  $G'' \propto \omega^{1.0}$  en la zona lineal),  $G''$  es superior a  $G'$  a frecuencias pequeñas e intermedias y ambos módulos se cruzan en la zona de altas frecuencias.

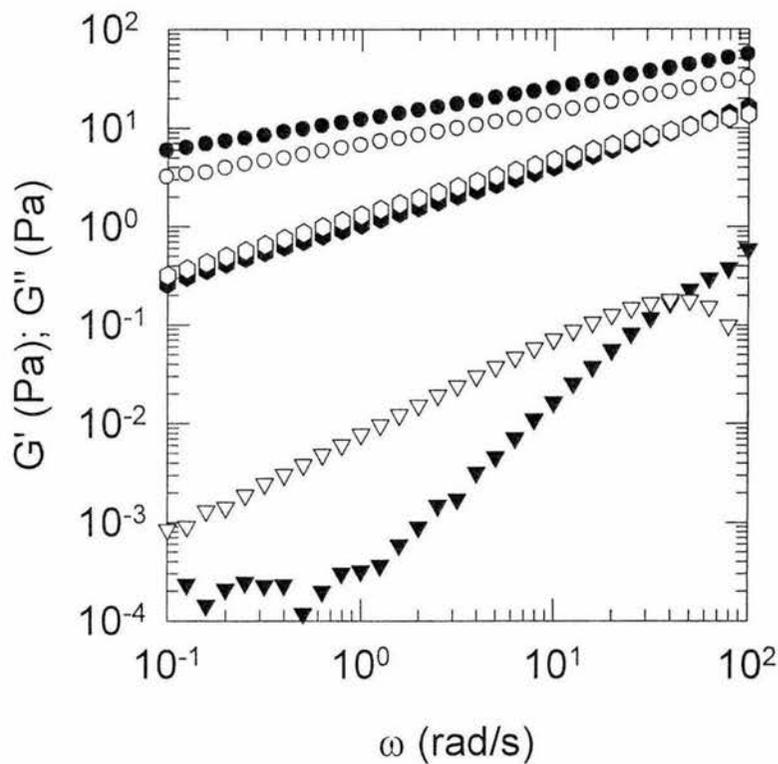


Figura 4.1 Dependencia de  $G'$  (símbolos llenos) y  $G''$  (símbolos vacíos) con la frecuencia y la temperatura para gelana 0.65%. Círculos: 1 °C, 1% deformación, hexágonos: 25 °C, 10% deformación y triángulos invertidos: 45 °C y 50% de deformación.

En el intervalo de 0.1 a 1 rad/s  $G'$  es muy pequeño, del orden de  $10^{-4}$  Pa, y aunque parece ser constante, este comportamiento es artificial debido a la proximidad con el límite inferior de detección de torque del reómetro ( $0.4 \mu\text{N.m}$ ). A  $25^\circ\text{C}$  el comportamiento es distinto ya que ambos módulos, aunque muy similares sobre todo el intervalo de frecuencia, se cruzan aún para una frecuencia ligeramente menor que aquella para  $45^\circ\text{C}$ . Asimismo, los módulos son menos dependientes de la frecuencia ( $G' \propto \omega^{0.58}$  y  $G'' \propto \omega^{0.55}$ ). A  $1^\circ\text{C}$  los módulos se han hecho aún menos dependientes de la frecuencia ( $G' \propto \omega^{0.32}$  y  $G'' \propto \omega^{0.34}$ ) y prácticamente paralelos sobre todo el intervalo de frecuencias. Su posición relativa se ha modificado con  $G'$  superior a  $G''$ . De esta forma, el enfriamiento de las soluciones da lugar a un aumento considerable, cinco décadas logarítmicas, de los módulos y también un cambio en su dependencia con la frecuencia y su posición relativa.

La Figura 4.2 muestra la dependencia de la tangente del ángulo de desfase de los datos mostrados en la Figura 4.1.

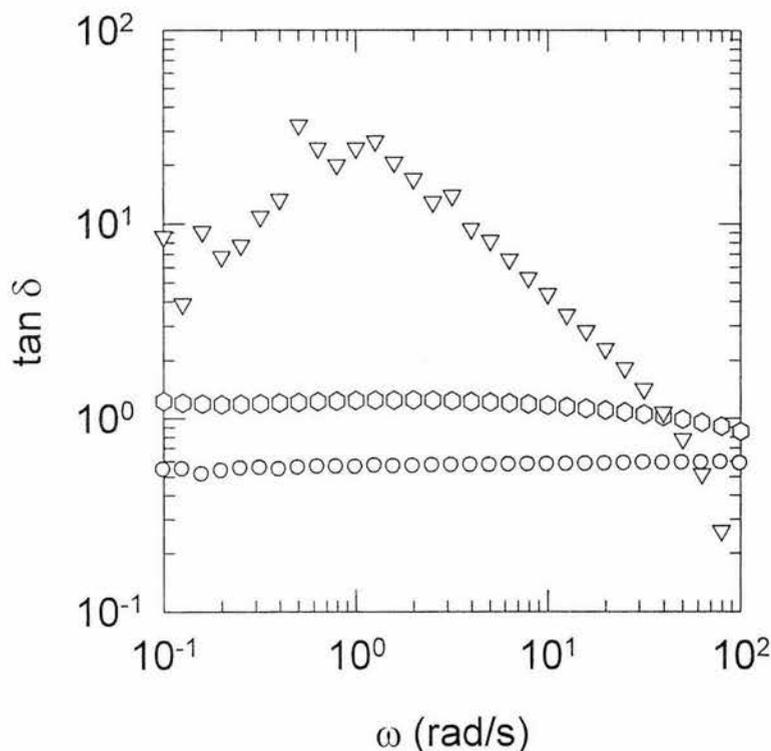


Figura 4.2 Dependencia de la  $\tan \delta$  con la frecuencia y la temperatura para gelatina 0.65%. Círculos:  $1^\circ\text{C}$ , 1% deformación, hexágonos:  $25^\circ\text{C}$ , 10% deformación y triángulos invertidos:  $45^\circ\text{C}$  y 50% de deformación.

Es claro que a 45 °C la disminución pronunciada de la tangente del ángulo de desfase para frecuencias superiores de 1 rad/s es característica de cadenas poliméricas en solución con una conformación desordenada que muestran un comportamiento cada vez más elástico que viscoso al aumentar la frecuencia. Una disminución de la temperatura conduce a sistemas con un carácter elástico muy marcado caracterizado por la independencia del ángulo de desfase con la frecuencia y una drástica disminución de la tangente de dicho ángulo. De hecho para 1 y 25 °C, el ángulo de desfase es de 26° y 45°, respectivamente, lo que muestra que aunque el carácter elástico ha aumentado, no es aún tan grande como para producir ángulos de fase característicos de geles, es decir, cercanos a cero grados. Puede entonces plantearse que los cambios observados se deben a una transición conformacional desorden-orden, presumiblemente de cadena aleatoria a doble hélice.

Para corroborar esta hipótesis se obtuvieron los termogramas en microcalorimetría de barrido diferencial en enfriamiento y calentamiento (Figura 4.3). Se observa una sola transición termoreversible que ocurre a 26.81 °C en calentamiento y 26.92 °C en enfriamiento, lo cual indica la ausencia de histéresis para esta concentración de gelana en particular.

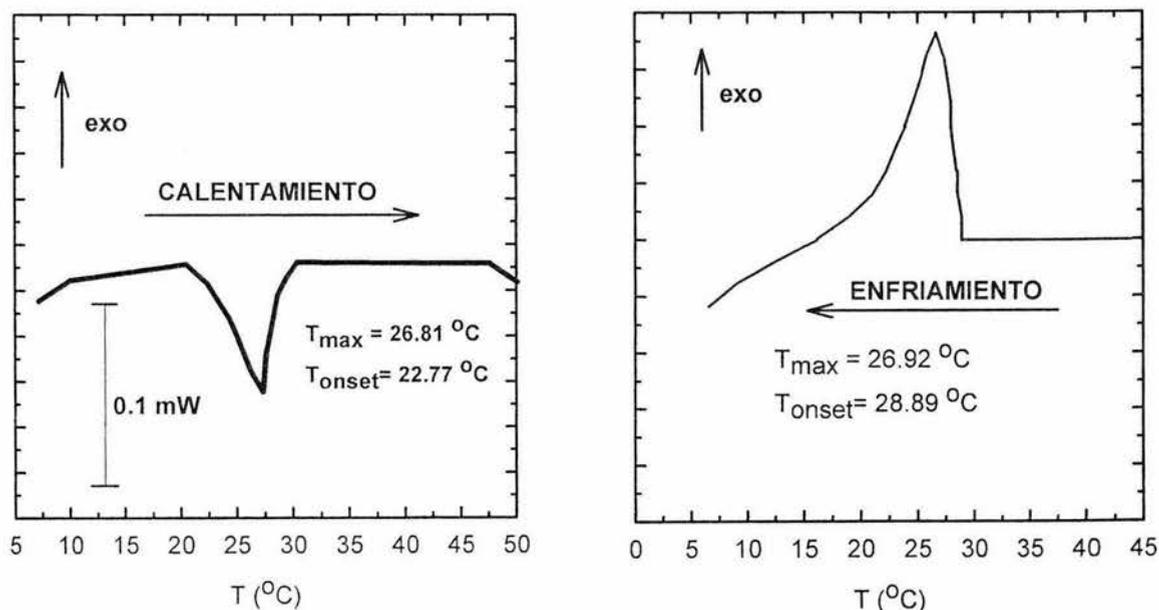


Figura 4.3 Termogramas de microcalorimetría de barrido diferencial de gelana 0.65% en calentamiento y enfriamiento.

Cuando la frecuencia en el cual  $G' = G''$ , es decir  $\tan \delta = 1$  en los espectros dinámicos, y el módulo para el cual ocurre dicha igualdad se representa gráficamente en función de la temperatura, se observa la existencia de un máximo a una temperatura de aproximadamente 25 a 30 °C como se muestra en la Figura 4.4 para gelana 0.65%. Estas temperatura son cercanas a la determinada por microcalorimetría lo que muestra que probablemente sea necesario obtener la variación de los módulos con la temperatura entre 25 a 35 °C con intervalos de 1 ó 2 °C para tratar de ubicar el máximo ya sea de frecuencia o de módulos de manera más precisa, es decir, ir refinando la determinación tanto como sea posible después de una primera determinación.

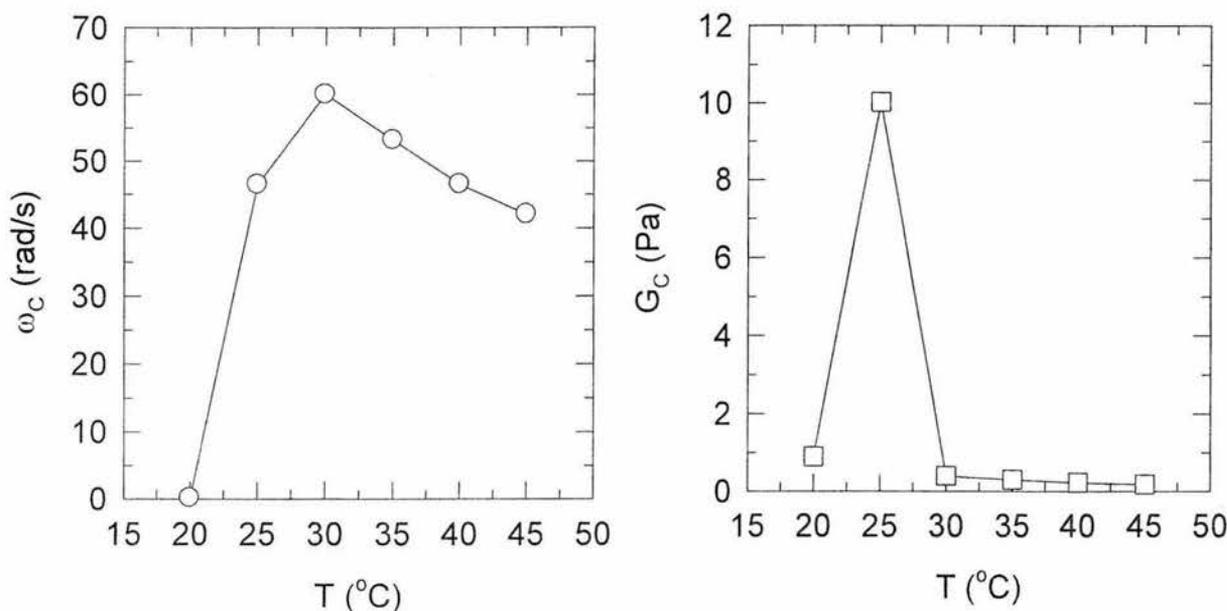


Figura 4.4 Variación de la frecuencia de cruce,  $\omega_c$ , y del módulos de cruce,  $G_c$ , con la temperatura durante el enfriamiento de gelana 0.65%.

Sin embargo, el aspecto importante aquí no es este procedimiento de búsqueda refinada de una temperatura, sino el hecho de obtener un máximo en la frecuencia de cruce de los módulos y por lo tanto el poder usar este criterio para determinar la temperatura de transición tan precisamente como sea posible sin necesidad de recurrir a técnicas más sofisticadas, por ende más finas, pero quizá menos accesibles en un ámbito de aplicación más práctica donde se requiere determinar o estimar la temperatura de transición por alguna razón en particular; por ejemplo durante el procesamiento de sistemas alimentarios en los cuales sea necesario saber en qué momento el carácter elástico predominará sobre el viscoso al calentar o enfriar durante un proceso u operación (e.g. bombeo).

Hasta donde sabemos este método no había sido estudiado ni aplicado para tal efecto en biopolímeros.

La microcalorimetría de barrido diferencial muestra la presencia de una transición cuyo pico indica la temperatura a la que ocurre ésta. Por otro lado el máximo observado en la frecuencia de cruce de  $G'$  con  $G''$  con la temperatura puede atribuirse a la existencia de dicha transición. Sin embargo, es necesario saber si el comportamiento mostrado en la Figura 4.4 es en realidad debido a la transición y no a un simple efecto de cambio de temperatura. Para ello se aplicó el mismo procedimiento a otros dos polisacáridos: guar y  $\kappa$ -carragenina. El primero es un polisacárido no iónico el cual no muestra ninguna transición de conformación ya que independientemente de la temperatura está siempre en una conformación de hebra aleatoria. El segundo tiene un mecanismo de gelificación similar al de la gelana y como ésta, muestra transiciones de conformación desorden y sol-gel tanto en ausencia como en presencia de contraiones externos, respectivamente.

La Figura 4.5 muestra los resultados para una solución con 0.5% de guar. En (a) se observa la variación de los módulos dinámicos con la frecuencia y la temperatura para 1 y 45 °C ya para el resto de las temperaturas los módulos quedan entre ambos extremos. Para ambas temperaturas el comportamiento es característico de una solución semidiluida de un polímero flexible en el cual  $\omega_c$  se ha desplazado hacia valores más pequeños con la disminución de temperatura, pero  $G_c = G' = G''$  permanece prácticamente constante. En (b) se observa cómo la  $\tan \delta$  para estas dos temperaturas muestra el comportamiento de un fluido viscoelástico en el cual predomina el comportamiento elástico para frecuencias más grandes. En (c) y (d) se observa la ausencia de un máximo en  $G_c$  y  $\omega_c$ , respectivamente, con el primero prácticamente constante y la segunda marcadamente dependiente de la temperatura. La diferencia entre los comportamientos mostrados en las Figuras 4.4 y 4.5 (c) y (d) es clara.

La Figura 4.6 muestra el comportamiento para una solución con 0.4% de  $\kappa$ -carragenina en ausencia de contraion externo. Como en el caso de la gelana, aquí se aprecia también un máximo en  $\omega_c$  para  $T = 15$  a  $17$  °C.

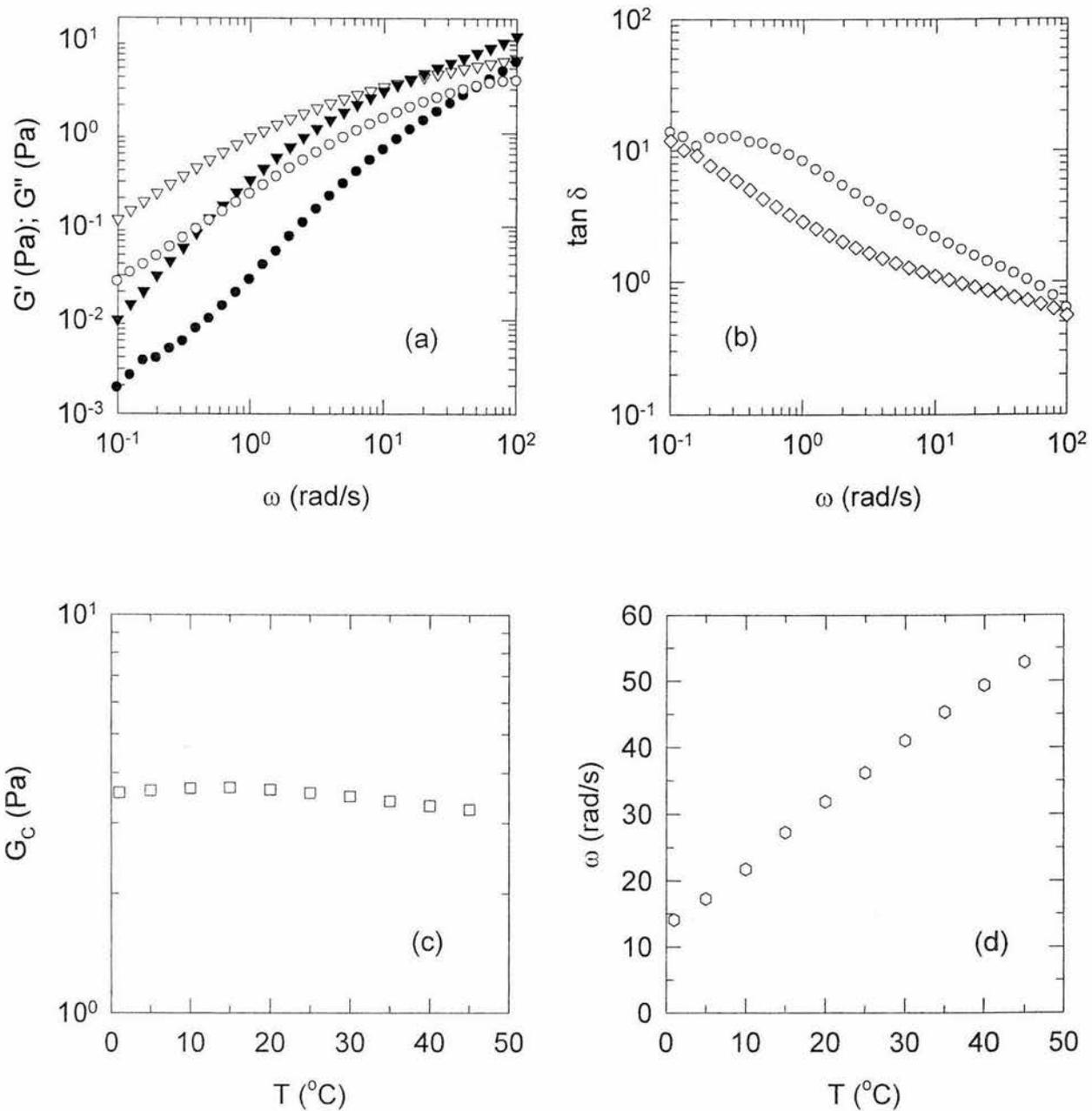


Figura 4.5 (a) Variación de los módulos dinámicos  $G'$  (símbolos llenos) y  $G''$  (símbolos vacíos) con la frecuencia y la temperatura; triángulos invertidos: 1 °C, círculos 45 °C. (b)  $\tan \delta$  de los módulos en (a); diamantes: 1 °C, círculos 45 °C. Dependencia del módulo de cruce,  $G_c$ , (c) y la frecuencia de cruce,  $\omega_c$ , (d) con la temperatura para 0.5% de guar.

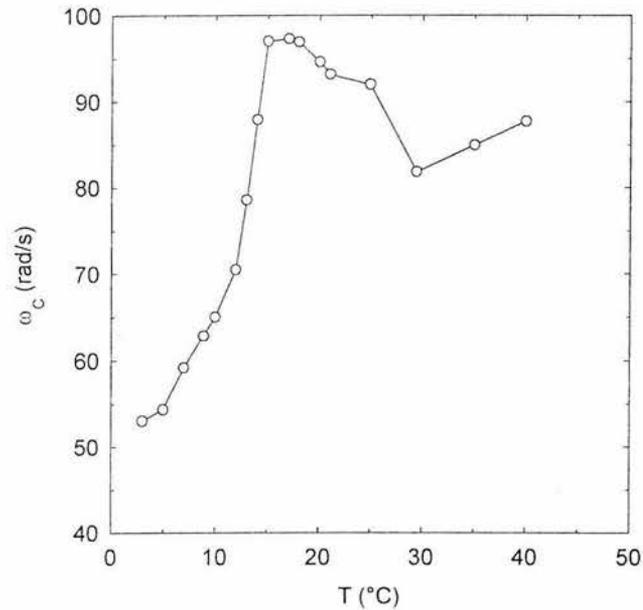


Figura 4.6 Variación de la frecuencia de cruce,  $\omega_c$ , de los módulos dinámicos con la temperatura durante el enfriamiento de  $\kappa$ -carragenina 0.40%.

La Figura 4.7 muestra la transición para la misma solución tanto en enfriamiento como en calentamiento observada por microcalorimetría de barrido diferencial.

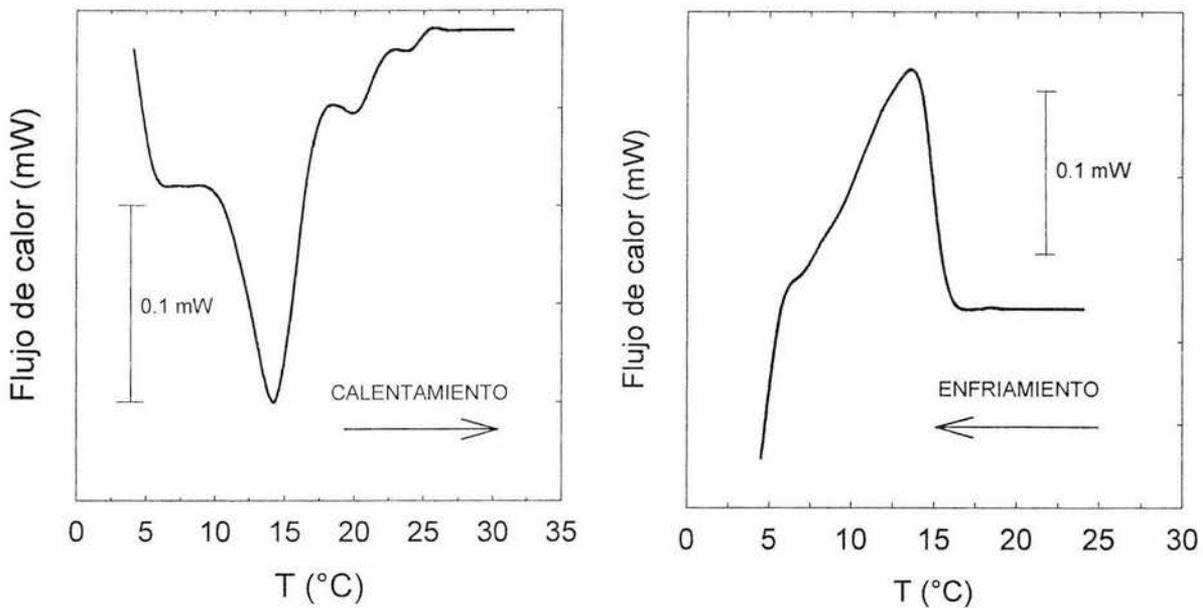


Figura 4.7 Termogramas de calentamiento y enfriamiento de  $\kappa$ -carragenina 0.40% en ausencia de contraión externo mostrando la existencia de una transición desorden-orden.

En calentamiento la temperatura máxima es de 14.68 °C, mientras que en enfriamiento es de 13.84 °C, es decir 0.84 °C de diferencia, por lo que podemos considerar que no hay histéresis. Nuevamente observamos que la temperatura máxima determinada por medio de la variación de  $\omega_C$  con la temperatura es 1 a 3 °C superior de la determinada por microcalorimetría. Por ello es posible concluir que el método de cruce de los módulos dinámicos realmente puede usarse para la determinación o descripción reológica de la transición desorden-orden.

Habiendo analizado el comportamiento de la solución con 0.65% de gelana y verificado por medio de microcalorimetría la existencia de una transición desorden-orden, el procedimiento se aplicó a las soluciones restantes con concentraciones inferiores. A manera de ejemplo, la Figura 4.8 muestra la serie de barridos de frecuencia a diferentes temperaturas de la solución con 0.5% de gelana. Para esta concentración observamos el comportamiento viscoelástico característico de una solución macromolecular y no de un gel con el módulo de pérdida superior al de almacenamiento entre 20 y 45 °C, mientras que a temperaturas inferiores el módulo de pérdida predomina cada vez menos sobre el de almacenamiento. Ambos módulos son dependientes de la frecuencia y el cruce entre ellos se desplaza con la temperatura. El desplazamiento del punto de cruce  $G' = G''$  con la temperatura es evidente.

La Figura 4.9 muestra la dependencia de la frecuencia de cruce con la temperatura para los datos de la Figura 4.8. La temperatura máxima en este caso es de 25 °C. Como en los otros casos también se determinó la transición por microcalorimetría para esta concentración (Figura 4.10) y se observa la ausencia de histéresis ya que la temperatura pico en calentamiento (25.20 °C) y en enfriamiento (25.32 °C) son prácticamente iguales. Por lo tanto, las temperaturas determinadas por calorimetría además de ser muy cercanas entre sí, también lo son con las temperaturas determinadas reológicamente.

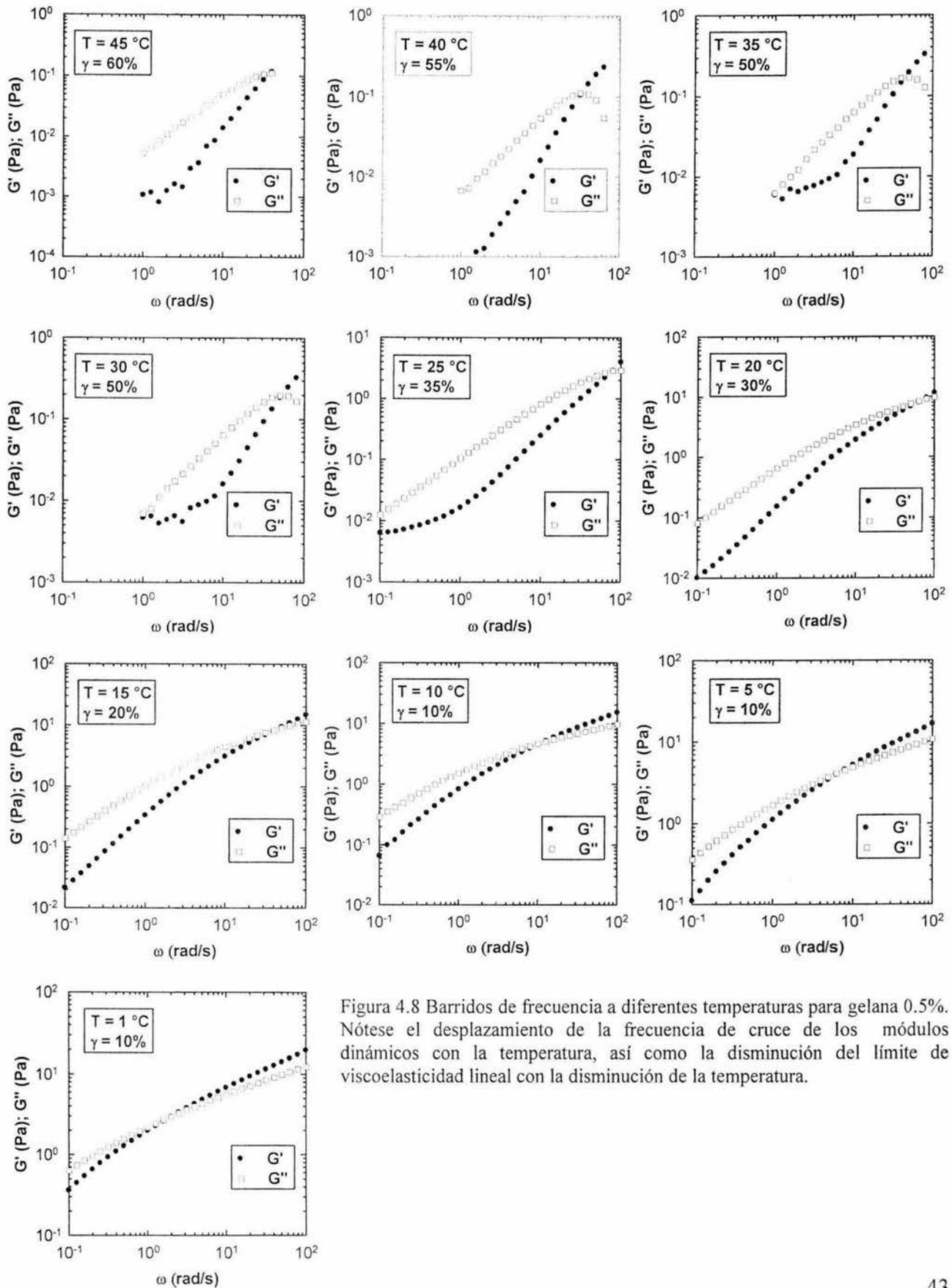


Figura 4.8 Barridos de frecuencia a diferentes temperaturas para gelatina 0.5%. Nótese el desplazamiento de la frecuencia de cruce de los módulos dinámicos con la temperatura, así como la disminución del límite de viscoelasticidad lineal con la disminución de la temperatura.

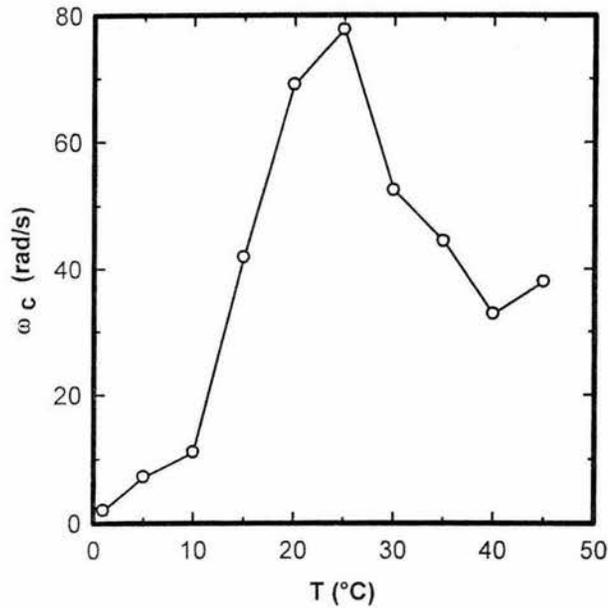


Figura 4.9 Variación de la frecuencia de cruce,  $\omega_c$ , con la temperatura para gelana 0.5%.

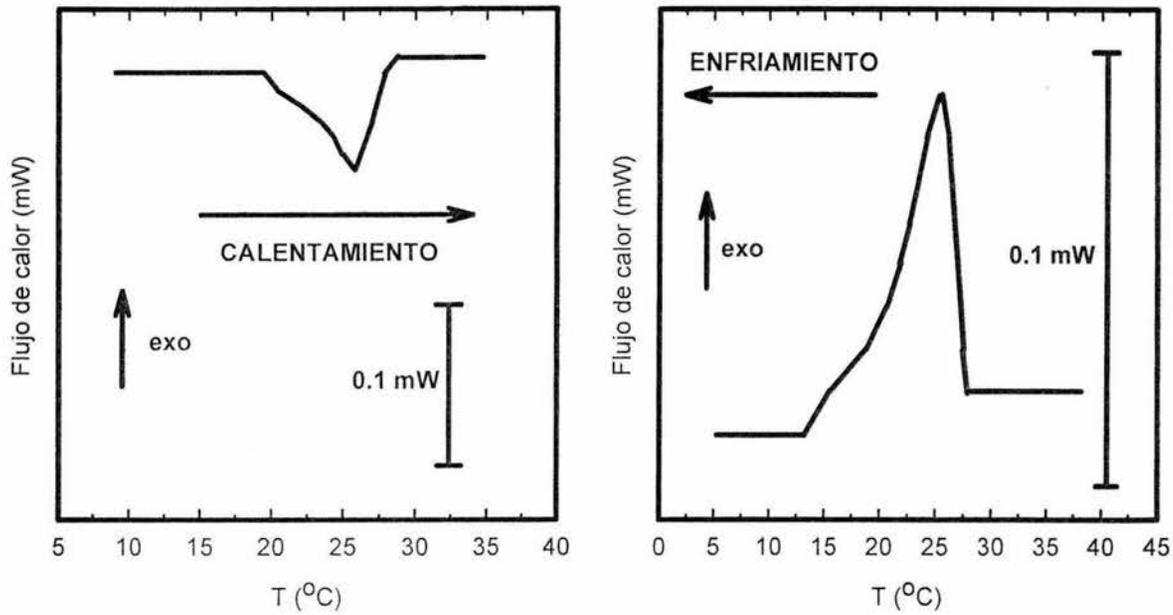


Figura 4.10 Termogramas de calentamiento y enfriamiento de gelana 0.5% en ausencia de contraión externo mostrando la existencia de una transición desorden-orden. La temperatura pico es de 25.20 y 25.32 °C en calentamiento y enfriamiento, respectivamente lo que muestra la ausencia de histéresis.

La Figura 4.11 muestra las temperaturas de transición para soluciones con 0.4, 0.3, 0.2 y 0.1% de gelana determinadas por medio del criterio  $G' = G''$  en el espectro mecánico. La temperatura pico disminuye con la disminución de la concentración de gelana y puede determinarse claramente para

concentraciones inferiores a 0.5%. Sin embargo, para 0.1% de gelana la temperatura pico se ha desplazado hasta una temperatura inferior de 10 °C y es menos fácil determinarla. No obstante, la tendencia es clara y por lo tanto se confirma la aplicación del criterio de cruce de los módulos dinámicos para determinar la temperatura de transición orden-desorden. Vale la pena comentar que nosotros hemos tomado las temperaturas pico tanto en calorimetría como en reología como las temperaturas de transición para efectos de comparar con datos reportados en la literatura. Sin embargo, es claro que la transición ocurre sobre un intervalo de temperatura.

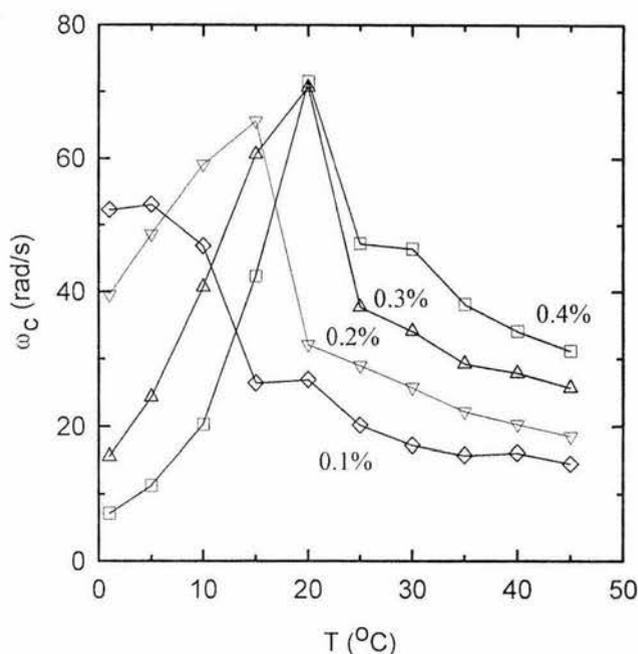


Figura 4.11 Variación de la frecuencia de cruce,  $\omega_c$ , con la temperatura para gelana 0.4 (cuadros), 0.3 (triángulos), 0.2 (triángulos invertidos) y 0.1% (diamantes).

En la Figura 2.5 incluimos temperaturas de transición reportadas en la literatura para gelana sin contraion externo. Sólo las temperaturas reportadas por Nakamura et al., (1993, 1996) fueron determinadas con técnicas reológicas. La Figura 4.12a incluye las temperaturas mostradas en la Figura 2.5 junto con aquellas determinadas en este trabajo, mientras que la Figura 4.12b muestra las temperaturas obtenidas por nosotros y por autores que usaron únicamente técnicas reológicas.

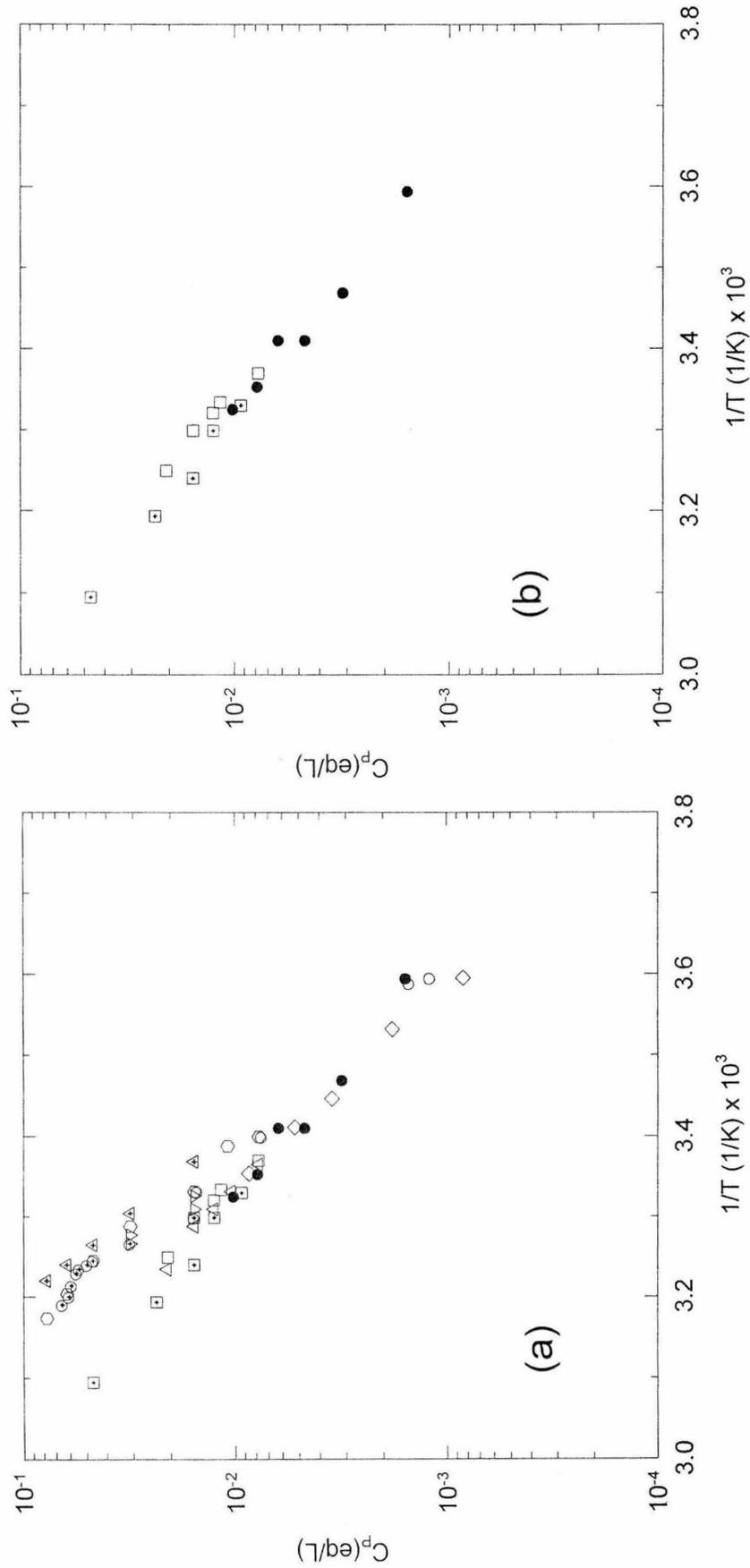


Figura 4.12 Diagrama de transición conformacional de gelana de bajo acilo en ausencia de contraion externo. (a) comparación de datos obtenidos en este trabajo (círculos llenos) con datos tomados de la literatura: círculos (Shi, 1990), cuadrados (Nakamura et al. 1993), triángulos (Tanaka et al., 1993), triángulos invertidos (Miyoshi, et al., 1994b), diamantes (Sakurai et al., 1995), hexágonos (Izumi et al., 1996), círculos con cruz (Miyoshi et al., 1996), cuadrados con cruz (Nakamura et al., 1996) y triángulos con cruz (Amici et al., 2001). (b) comparación de datos obtenidos en este trabajo (círculos llenos) con datos obtenidos solamente por medio de técnicas reológicas: cuadrados (Nakamura et al. 1993) y cuadrados con cruz (Nakamura et al., 1996).

El análisis precedente considera la transición bajo condiciones no isotérmicas, es decir, durante el enfriamiento de soluciones de gelana sin contraiones externos. Con ello obtenemos la temperatura de transición. Es posible analizar la transición bajo condiciones isotérmicas, es decir, a temperatura constante para obtener la concentración de gelana para la cual ocurre la transición. El análisis también está basado en la determinación del punto de cruce de los módulos dinámicos. La Figura 4.13 muestra la frecuencia de cruce de dichos módulos como función de la concentración de gelana a diferentes temperaturas.

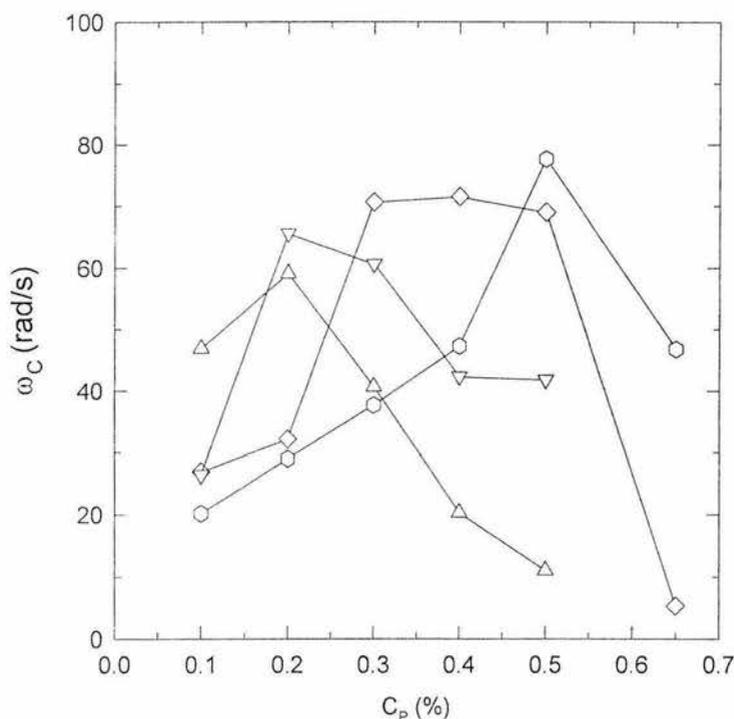


Figura 4.13 Concentración de transición conformacional isotérmica a diferentes temperaturas: triángulos (10 °C), triángulos invertidos (15 °C), diamantes (20 °C) y hexágonos (25 °C).

Para las temperaturas mostradas en la Figura 4.13 las concentraciones de transición son 0.2% para 10 y 15 °C, 0.4% para 20 °C y 0.5% para 25 °C. Para temperaturas de 1, 5, 30, 35, 40 y 45 °C (datos no mostrados) no se observó un máximo en el valor de la frecuencia de cruce de los módulos dinámicos y por ello no fue posible determinar la concentración de transición correspondiente. Esto muestra que es mejor determinar la transición bajo condiciones no isotérmicas y que probablemente sea necesario examinar un mayor número de concentraciones dentro del intervalo estudiado aquí para poder explorar de manera más completa la aplicación del procedimiento propuesto en este trabajo.

## CORRELACIÓN CON EL MODELO DE MAXWELL GENERALIZADO

El modelo de Maxwell generalizado (Bird et al., 1987) fue usado para describir el comportamiento viscoelástico de las soluciones de gelana.

$$\sigma = - \int_{-\infty}^t \left\{ \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\eta_k}{\lambda_k} e^{-(t-t')/\lambda_k} \right\} \dot{\gamma}(t') dt' \quad (4.1)$$

De la solución de esta ecuación para una cinemática de cizalla oscilatoria obtenemos la expresión para los módulos dinámicos (Bird et al., 1987)

$$G' = \sum_{k=1}^N \frac{G_k (\lambda_k \omega)^2}{1 + (\lambda_k \omega)^2} \quad (4.2)$$

$$G'' = \sum_{k=1}^N \frac{G_k \lambda_k \omega}{1 + (\lambda_k \omega)^2} \quad (4.3)$$

Los datos experimentales se correlacionaron con las ecuaciones (4.2) y (4.3) por medio de una rutina de regresión no lineal ejecutable en el software del reómetro. La Figura 4.14 muestra la correlación de los datos experimentales para algunas soluciones de gelana. De acuerdo con los valores de la varianza ( $< 0.1$ ) y del coeficiente de regresión ( $r > 0.98$ ), mostrados en el Anexo A, el modelo de Maxwell correlacionó adecuadamente la variación de los módulos dinámicos con la frecuencia para todas las concentraciones y temperaturas ensayadas. El número de elementos necesarios,  $N$  en las ecuaciones 4.2 y 4.3, fue entre dos y siete. En general, mayores concentraciones de gelana y bajas temperaturas requirieron entre cinco a siete elementos, mientras que menores concentraciones de gelana y mayores temperaturas requirieron de dos a cuatro elementos. Lo anterior se explica en razón del menor intervalo de frecuencia sobre el cual se obtienen torques superiores al mínimo que puede detectar el reómetro lo que provoca que haya menos tiempos de relajación y por lo tanto un espectro de relajación más reducido.

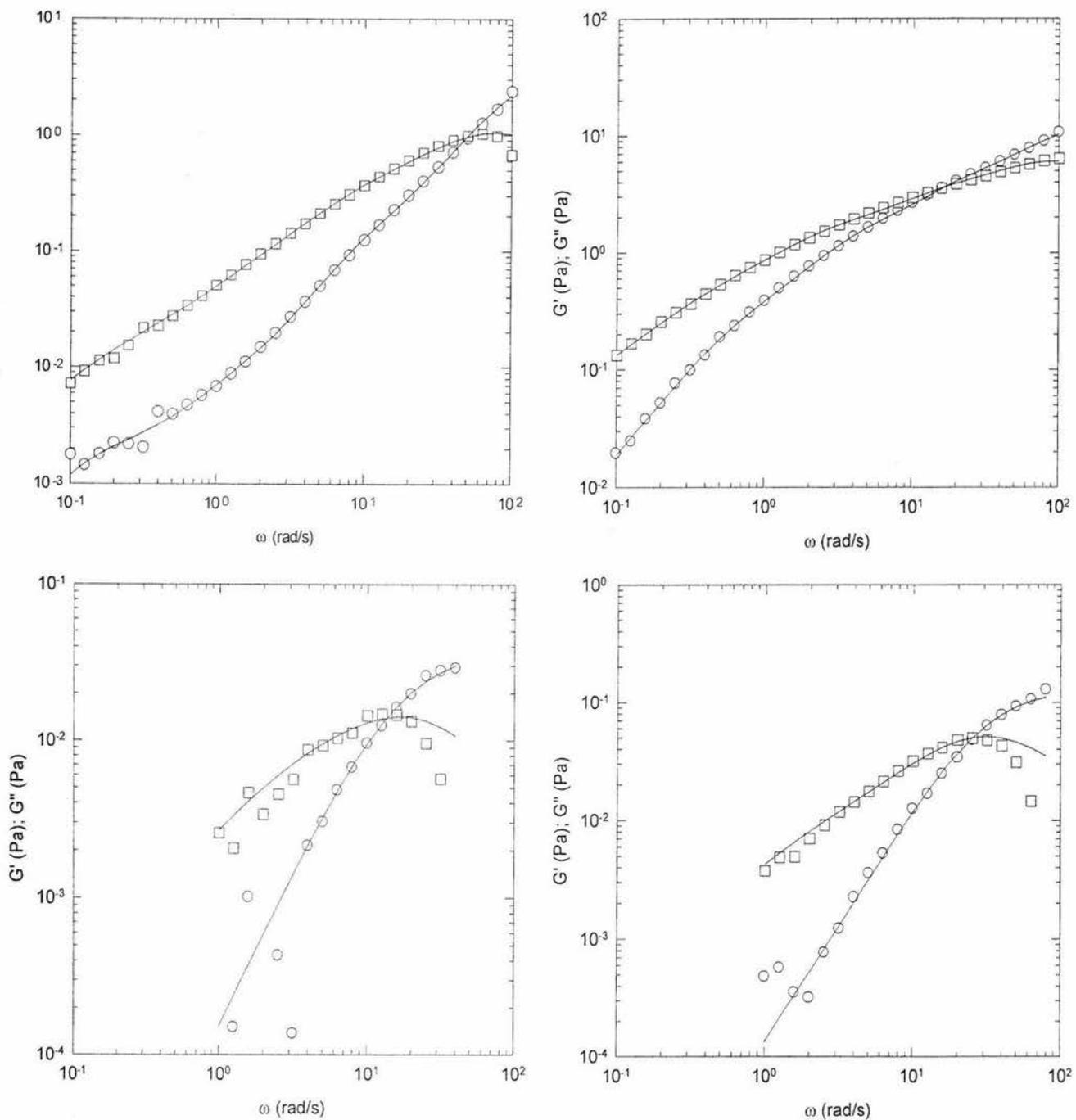


Figura 4.14 Correlación del comportamiento viscoelástico con el modelo de Maxwell generalizado (líneas continuas) de soluciones con 0.1% (izquierda) y 0.3% (derecha) de gelatina a 1 °C (arriba) y 45 °C (abajo).

## ESTIMACIÓN DEL MÓDULO DE RELAJACIÓN A PARTIR DE LOS DATOS DINÁMICOS

En la ecuación (4.1) el término entre corchetes es el módulo de relajación (Bird et al., 1987)

$$G(t) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\eta_K}{\lambda_K} e^{-(t-t')/\lambda_K} \quad (4.4)$$

Es posible obtener la variación de este módulo con el tiempo a partir del correspondiente espectro dinámico. Un método de aproximación para transformar datos dinámicos en datos transitorios, es el de Ninomiya y Ferry (1959). Este método no es el más preciso ni el más reciente, pero es relativamente simple y no requiere de recursos de cómputo sofisticados. En este trabajo, el método se seleccionó como una primera aproximación para realizar el ejercicio de transformación, entender la mecánica involucrada, para aprovechar al máximo los datos reológicos disponibles y para investigar, si hay o no, alguna tendencia que pueda reforzar lo hasta aquí descrito para la transición desorden-orden. Los detalles sobre el procedimiento se discuten en el Anexo B.

La Figura 4.15 muestra el módulo de relajación de las soluciones con 0.65% de gelana.

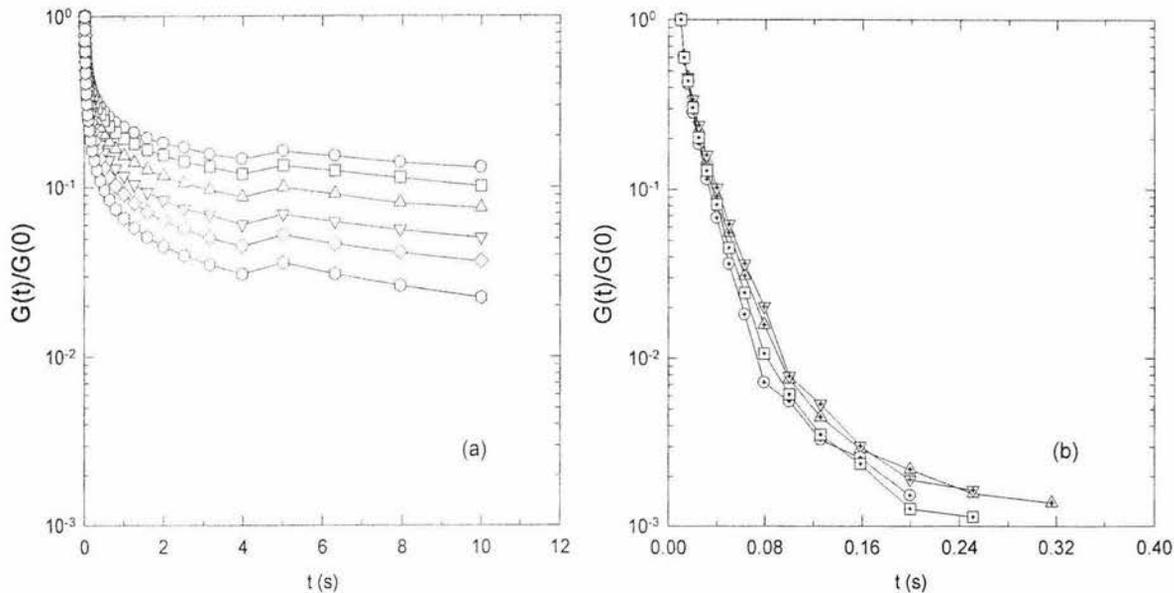


Figura 4.15 Módulo de relajación normalizado de soluciones con 0.65% de gelana a diferentes temperaturas: a) 1 °C (círculos), 5 °C (cuadros), 10 °C (triángulos), 15 °C (triángulos invertidos), 20 °C (diamantes) y 25 °C (hexágonos); b) 30 °C (círculos con cruz), 35 °C (cuadros con cruz), 40 °C (triángulos con cruz) y 45 °C (triángulos invertidos con cruz).

Con objeto de poder comparar el comportamiento a diferentes temperaturas, los módulos fueron normalizados con respecto a su valor inicial ( $t = 0$ ). Por ello, todos los módulos inician en 1. Al aumentar la temperatura,  $G(t)$  disminuye más rápidamente con el tiempo, es decir, hay una relajación más rápida al aumentar la temperatura. Vale la pena aclarar que en el caso de geles verdaderos, es decir, de materiales que forman estructuras que no se colapsan ante su propio peso,  $G(t)$  es prácticamente horizontal, es decir no depende del tiempo, ya que de acuerdo con la teoría un sólido elástico tiene un tiempo de relajación infinito. Por el contrario, los materiales que fluyen, tienen tiempos de relajación finitos y por ello es posible observar comportamientos como los mostrados en la Figura 4.15. Considerando esto podemos afirmar que entre 1 y 25 °C las soluciones de gelana tuvieron tiempos de relajación de entre 2 a 4 segundos, mientras que para temperaturas entre 30 y 45 °C, dichos tiempos fueron mucho más cortos; no mayores de 0.32 segundos. Esto sugiere que a mayores temperaturas las cadenas poliméricas dada su conformación de hebra aleatoria (random coil) relajan más rápido que a menor temperatura donde la formación de dobles hélices les confiere una menor flexibilidad y por lo tanto mayores tiempos de relajación. Por lo tanto la diferencia notable en el orden de magnitud de los tiempos de relajación podemos atribuirla a la presencia de la transición desorden-orden ya discutida anteriormente y no únicamente al cambio de la temperatura. El comportamiento mostrado en la Figura 4.15 también se observó para las otras concentraciones de gelana, aunque con una mayor dispersión conforme la concentración de gelana disminuyó.

La Figura 4.16 muestra los módulos de relajación a temperatura constante y diferentes concentraciones de gelana. A 1 °C, (a), el módulo de relajación disminuye rápidamente con el tiempo conforme la concentración de gelana disminuye. Esto significa que en las soluciones con 0.65% de gelana  $G(t)$  disminuyó menos rápido que en las soluciones con 0.1%, es decir, las cadenas relajaron más rápido cuando hubo menos gelana. Este comportamiento se observó también a 5, 10, y 15 °C (datos no mostrados). A 20 °C, (b), solamente las soluciones con 0.2% y 0.3% estuvieron por abajo de 0.1% (con 0.2% debajo de 0.3%), mientras que el resto estuvo por arriba de 0.1%. Sin embargo, la tendencia se invirtió para temperaturas superiores. Por ejemplo, a 45 °C (Figura 4.17), en las soluciones con menos gelana (0.1%)  $G(t)$  disminuyó más lentamente con el tiempo que en las soluciones con más gelana (0.65%). Lo mismo se observó a 20, 25, 30, 35 y 40 °C.

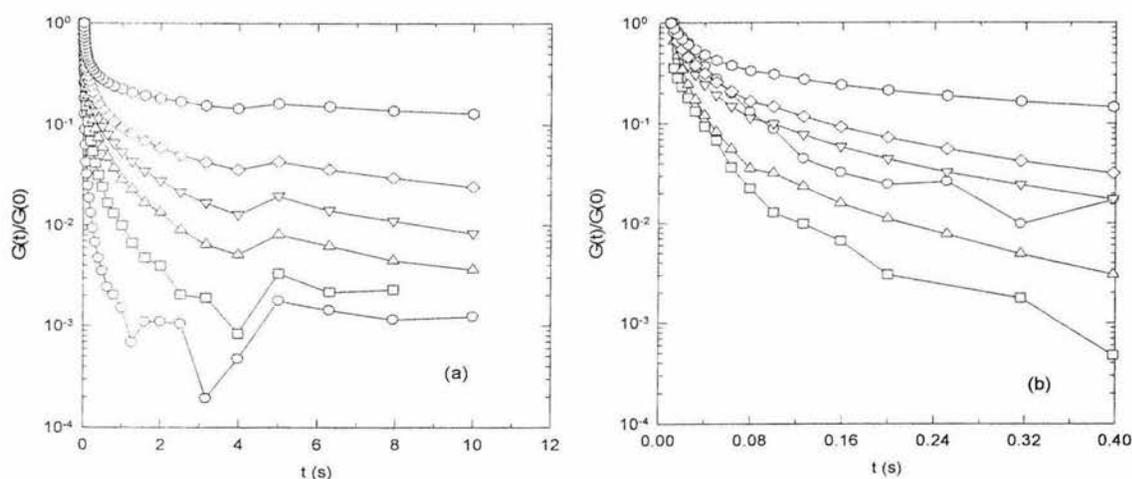


Figura 4.16 Módulo de relajación normalizado de soluciones con diferentes concentraciones de gelatina a  $1\text{ }^\circ\text{C}$  (a) y  $20\text{ }^\circ\text{C}$  (b). 0.1% (círculos), 0.2% (cuadros), 0.3% (triángulos), 0.4% (triángulos invertidos), 0.5% (diamantes) y 0.65% (hexágonos).

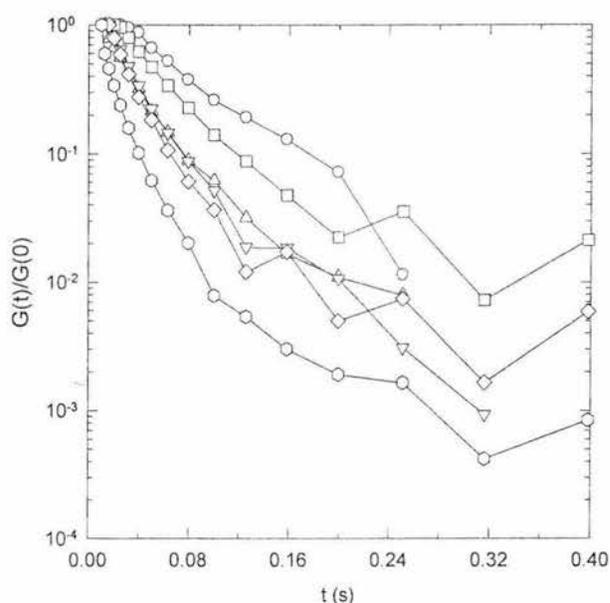


Figura 4.17 Módulo de relajación normalizado de soluciones con diferentes concentraciones de gelatina a  $45\text{ }^\circ\text{C}$ . 0.1% (círculos), 0.2% (cuadros), 0.3% (triángulos), 0.4% (triángulos invertidos), 0.5% (diamantes) y 0.65% (hexágonos).

Este comportamiento no es el esperado ya que a menor concentración se esperaba una mayor relajación a temperatura constante. Este comportamiento probablemente se debe a la aproximación usada. La única forma de comprobar estas tendencias es determinando experimentalmente el módulo de relajación. Por otro lado, debido a la dispersión mostrada por los datos y al hecho de que se trata de valores estimados y no experimentales, no se hizo ningún intento por correlacionar las variaciones con la ecuación (4.4).

## SOBREPOSICIÓN TIEMPO-TEMPERATURA

Para probar el procedimiento descrito en el Capítulo II (ecuaciones 2.5 y 2.6) se trabajó primero con los datos dinámicos de la solución de guar 0.5% ya que como se ha mencionado, este biopolímero no muestra ninguna transición desorden-orden. El principio de sobreposición se examinó sobre el módulo complejo  $G^*$  el cual se calculó a partir de los módulos  $G'$  y  $G''$ . La Figura 4.18 muestra la dependencia de  $G^*$  con la frecuencia a diferentes temperaturas para una solución de guar 0.5%. Para esta solución las curvas a diferentes temperaturas son paralelas y siguen una tendencia definida con el aumento de la temperatura. Aplicando el procedimiento de sobreposición se calculó el módulo complejo reducido ( $G^*_p = T_0\rho_0/T\rho$ ) y el desplazamiento horizontal  $a_T$  sobre la frecuencia. Para ello se seleccionó una temperatura de referencia,  $T_0$ , de 45 °C (318.2 K) y se supuso que el cociente  $\rho_0/\rho$  fue aproximadamente igual a 1 en el intervalo de temperaturas usado.

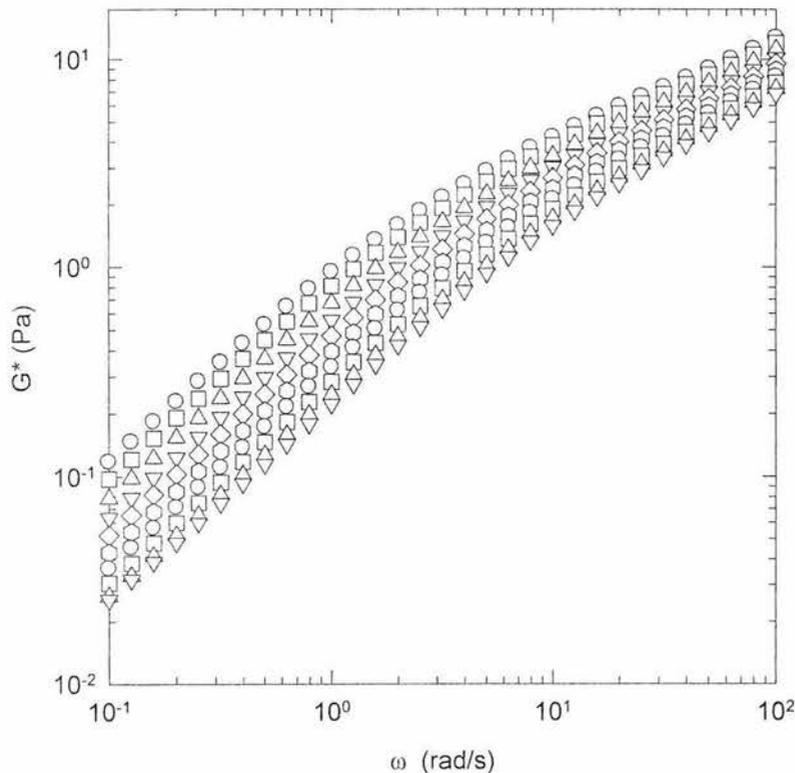


Figura 4.18 Variación de  $G^*$  con  $\omega$  para guar 0.5% a 1 (círculos), 5 (cuadros), 10 ( triángulos), 15 (triángulos invertidos), 20 (diamantes), 25 (hexágonos), 30 (círculos con punto), 35 (cuadros con punto), 40 (triángulos con punto) y 45 °C (triángulos invertidos con punto).

La Figura 4.19 muestra la curva maestra obtenida para la solución de guar 0.5%.

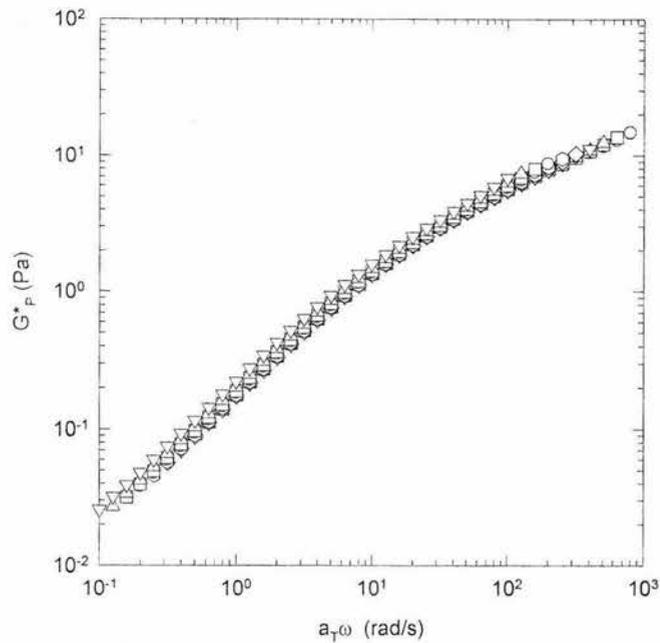


Figura 4.19 Curva maestra de los datos mostrados en la Figura 4.18 para guar 0.5%.

El principio de sobreposición puede considerarse aceptable y los datos a menores temperaturas se han desplazado hacia la derecha de tal forma que se ha extendido el intervalo de frecuencias en una década logarítmica. La Figura 4.20 muestra la variación del factor  $a_T$  con la temperatura.

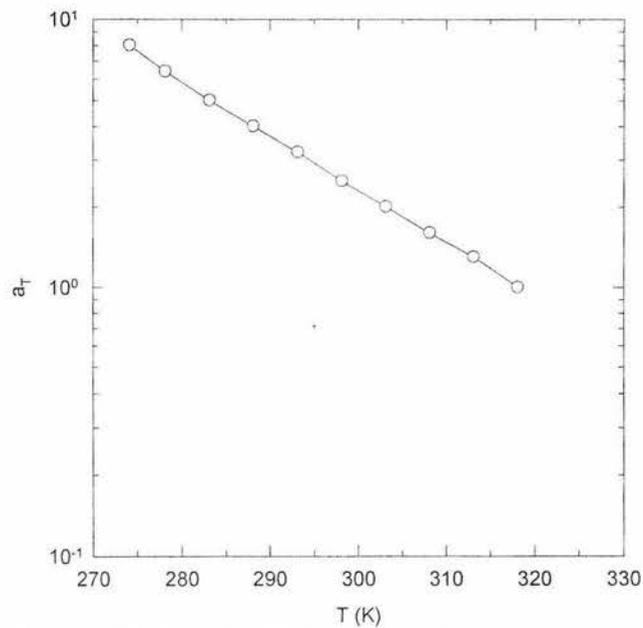


Figura 4.20 Variación del factor  $a_T$  con la temperatura para guar 0.5%.

En la literatura (Bird et al., 1987) la dependencia de  $a_T$  con la temperatura ha sido descrita por una ecuación “tipo Arrhenius”

$$a_T = \exp\left[\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (4.5)$$

donde  $\Delta H$  es la “energía de activación para flujo” y  $R$  es la constante de los gases, y por la ecuación WLF (Williams-Landel-Ferry) dada por:

$$\log a_T = \frac{-C_1^0(T - T_0)}{C_2^0 + (T - T_0)} \quad (4.6)$$

donde  $C_1$  y  $C_2$  son constantes características de cada polímero. Ambas ecuaciones pueden arreglarse para determinar tanto la energía de activación, en el caso de (4.5), como las constantes  $C$  en el caso de (4.6).

La ecuación (4.5) puede escribirse como

$$\ln a_T = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (4.7)$$

o

$$\log_{10} a_T = \frac{\Delta H}{2.303R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (4.8)$$

mientras que la ecuación (4.6) puede escribirse como

$$\frac{-(T - T_0)}{\log a_T} = \frac{(T - T_0)}{C_1^0} + \frac{C_2^0}{C_1^0} \quad (4.9)$$

De esta forma, si la dependencia de  $a_T$  con la temperatura está descrita por una relación “tipo Arrhenius”, al trazar la gráfica  $\log_{10} a_T$  vs  $1/T$  se obtendrá una recta cuya pendiente es igual a

$\Delta H/2.303R$  y cuya ordenada al origen es  $-(\Delta H/2.303R)1/T_0$ , mientras que si la dependencia está descrita por la ecuación WLF, la gráfica  $-(T-T_0)/\log_{10} a_T$  vs  $(T-T_0)$ , producirá una recta con pendiente igual a  $1/C_1$  y ordenada al origen igual a  $C_2/C_1$ .

Los datos mostrados en la Figura 4.20 fueron tratados usando las ecuaciones (4.8) y (4.9). La Figura 4.21 muestra que la dependencia de  $a_T$  con  $1/T$  en escalas semilogarítmicas está descrita por la ecuación (4.8). Por otro lado al graficar  $-(T-T_0)/\log_{10} a_T$  vs  $(T-T_0)$  (datos no mostrados) se obtuvo una recta horizontal con pendiente nula, lo cual fue interpretado como la no aplicación de la ecuación WLF a la solución de guar 0.5%.

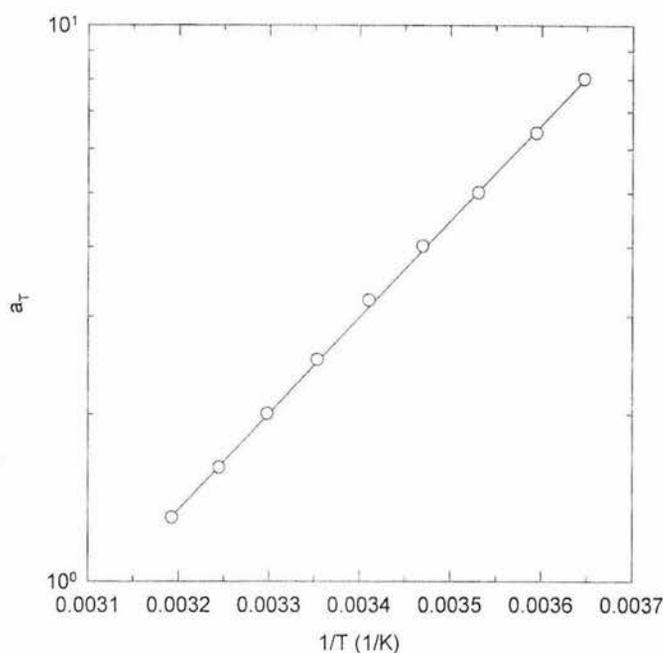


Figura 4.21 Gráfica de Arrhenius para los factores de desplazamiento de guar 0.5%. La línea continua es la regresión dada por la ecuación (4.8), con pendiente 1728, ordenada al origen  $-5.4$  y  $r = 0.9998$ .

De la pendiente (1728 K) de la recta de regresión de los datos mostrados en la Figura 4.21, se obtuvo  $\Delta H = 33083$  kJ/kmol,  $\Delta H/R = 3979$  K con  $R = 8.3144$  kJ/kmol K.

Una vez analizada la solución de guar 0.5% y habiéndose observado la aplicación del principio de superposición y la obtención de la dependencia de los factores de desplazamiento con la temperatura, se repitió el análisis para las soluciones de gelana. La Figura 4.22, muestra la variación del módulo complejo con la frecuencia para todas las soluciones de gelana a las diferentes temperaturas. A diferencia de la solución de guar 0.5%, las curvas de los módulos complejos a

diferentes temperaturas no son paralelas. Además, existe una clara separación entre los módulos a bajas y a altas temperaturas. En general para temperaturas inferiores de 20 °C los módulos son paralelos, mientras que para temperaturas superiores a 30 °C, para una misma frecuencia, los módulos son muy cercanos para temperaturas entre 30 a 45 °C. La separación es más clara conforme aumenta la concentración de gelana. Asimismo, la dispersión observada a bajas frecuencias ( $< 1$  rad/s) disminuye con el aumento de la concentración de gelana. Por esta razón se decidió usar  $G^*$  en lugar de  $G'$  y  $G''$  de manera individual, ya que además de reducir la cantidad de cálculos involucrados, el módulo complejo incluye la contribución de los módulos de almacenamiento y pérdida y además hace más tenue la dispersión de  $G'$  que se observa principalmente a altas temperaturas y bajas concentraciones de gelana. A partir de estos datos se calculó el módulo  $G^*_p$ , ( $G^*_p = T_0\rho_0/T\rho$ ) y el desplazamiento horizontal  $a_T$ . Como en el caso de la solución de guar 0.5%, se supuso que  $\rho_0/\rho$  es igual a uno en el intervalo de temperaturas usadas.

La Figura 4.23 muestra las curvas maestras para gelana obtenidas de los datos de la Figura 4.22. En general la sobreposición es parcial para todas las concentraciones y temperaturas. Para gelana 0.1% (Fig. 4.23a) los módulos para 1 y 5 °C se sobreponen, mientras que para 10 y 15 °C la sobreposición no es total, si bien es cierto que es mejor para  $a_T \omega > 10^3$  que para valores inferiores. Sin embargo, los valores para estas temperaturas no se sobreponen totalmente con los de 1 y 5 °C. Para 20 °C además de no haber sobreposición con las temperaturas precedentes hay un cambio en la tendencia, mientras que para 25 a 45 °C hay sobreposición con la misma tendencia que para 20 °C. Esta situación se debe en parte a la separación irregular de los datos mostrados en la Figura 4.22a. Para gelana 0.2% (Fig. 4.23b) el empalme tampoco es completo para todas las diferentes temperaturas. Para 1, 5 y 10 °C los módulos se ajustan, mientras que para 15 °C son inferiores y no se sobreponen. Sin embargo, los módulos para temperaturas de 20 a 45 °C muestran mayor empalme.

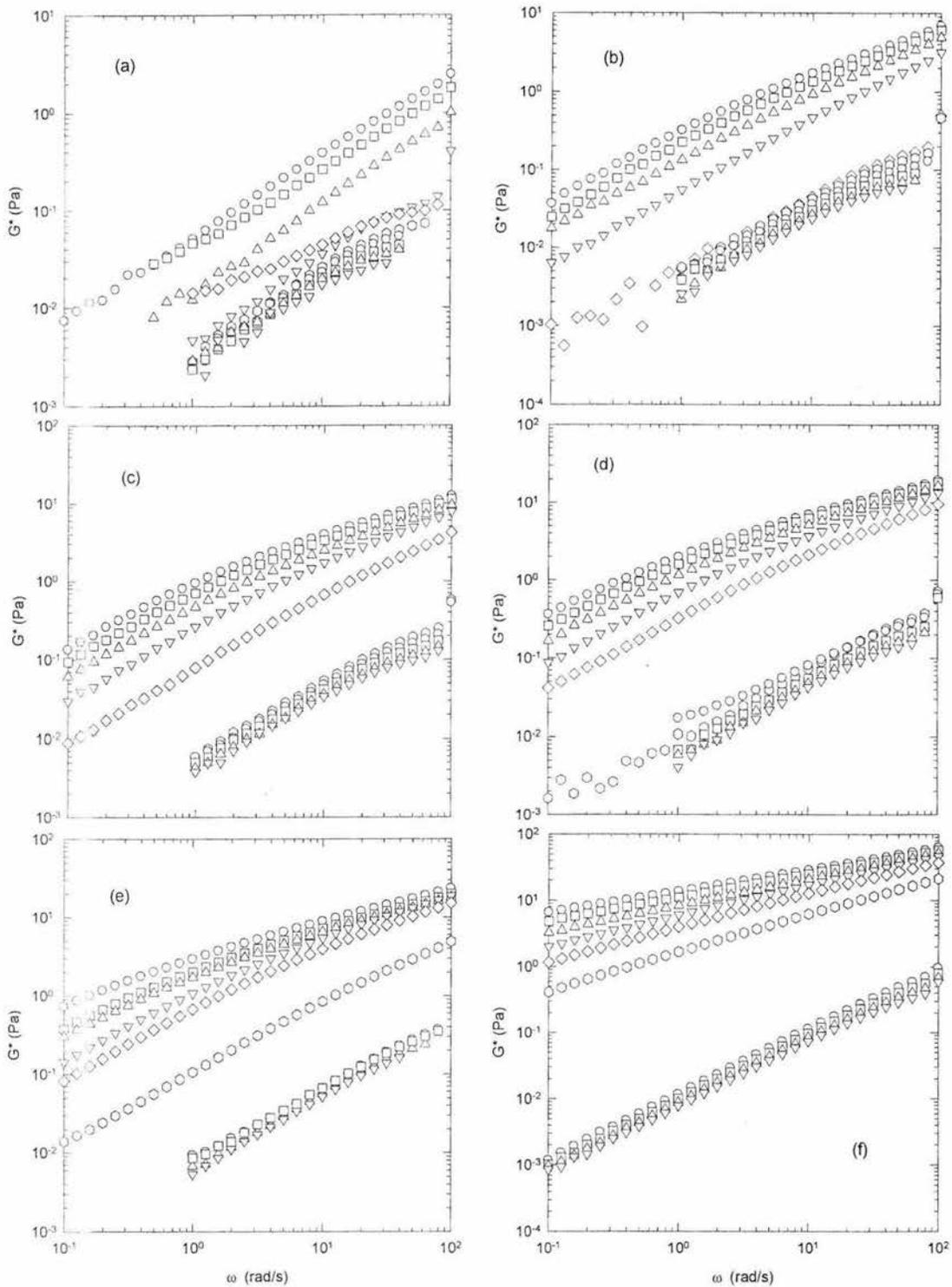


Figura 4.22 Variación de  $G^*$  con  $\omega$  para gelatina 0.1 (a), 0.2 (b), 0.3 (c), 0.4 (d), 0.5 (e) y 0.65% (f) a 1 (círculos), 5 (cuadros), 10 ( triángulos), 15 (triángulos invertidos), 20 (diamantes), 25 (hexágonos), 30 (círculos con punto), 35 (cuadros con punto), 40 (triángulos con punto) y 45 °C (triángulos invertidos con punto).

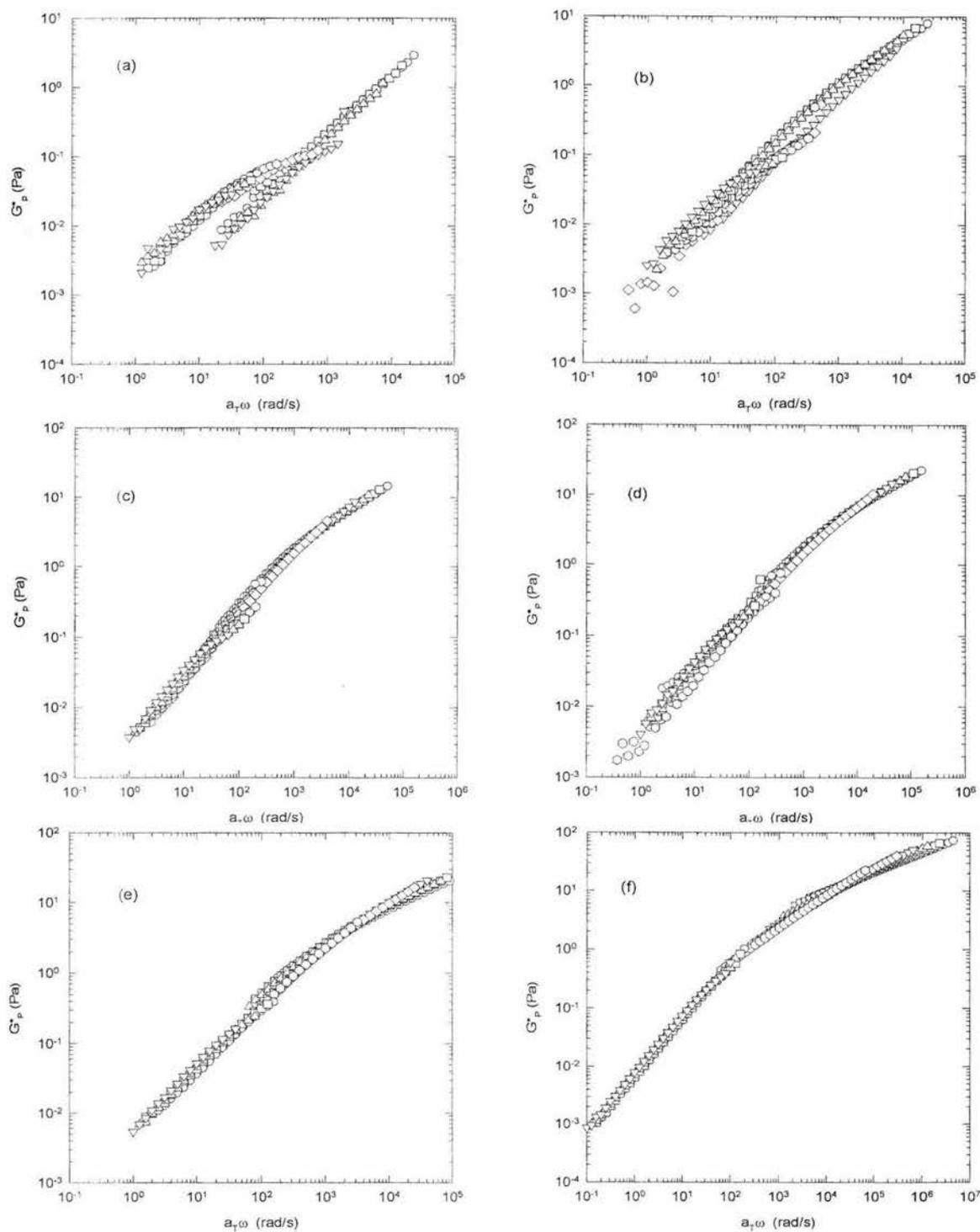


Figura 4.23 Curvas maestras para gelatina 0.1 (a), 0.2 (b), 0.3 (c), 0.4 (d), 0.5 (e) y 0.65% (f). Círculos: 1 °C, cuadros: 5 °C, triángulos: 10 °C, triángulos invertidos: 15 °C, diamantes: 20 °C, hexágonos: 25 °C, círculos con punto: 30 °C, cuadros con punto: 35 °C, triángulos con punto: 40 °C y triángulos invertidos con punto: 45 °C.

A diferencia de gelana 0.1%, no se observa un cambio drástico en la tendencia, pero sí se aprecia una traslape parcial. Un aumento en la concentración de gelana produce curvas más uniformes y con menor dispersión como se observa en la Figura 4.22. Para gelana 0.3%, la curva maestra, mostrada en la Figura 4.23c, muestra un mejor empalme, aunque los módulos para 20 y 25 °C no están completamente sobrepuestos con aquellos para 30 a 45 °C. En el caso de gelana 0.4% (Figura 4.23d) el mejor empalme ocurre entre 1 a 25 °C. Por arriba de esta temperatura y hasta 45 °C las curvas aunque se sobreponen, lo hacen con un ligero aumento en los valores del módulo  $G^*_p$ . La situación para gelana 0.5% (Figura 4.23e) muestra una curva maestra dividida en dos zonas. Una zona ocurre desde 1 a 20 °C y la otra desde 30 a 45 °C. La curva para los módulos a 25 °C no empalma completamente con ambas zonas. Para gelana 0.65% (Figura 4.23 f) este efecto se aprecia menos y parece haber un mejor empalme. Las curvas maestras dejan ver que ocurre un mejor empalme cuando la temperatura es superior a 30 °C. Por debajo de esta temperatura los módulos se empalman pero de una manera parcial ya que las curvas en lugar de sobreponerse siguiendo una misma tendencia muestran una mayor dependencia con  $a_T\omega$ .

La Figura 4.24 muestra la dependencia de los factores de desplazamiento horizontal con la temperatura para todas las concentraciones de gelana. El efecto comentado anteriormente para las curvas maestras puede apreciarse mejor en esta figura. Los factores de desplazamiento no muestran una variación uniforme con la temperatura. En todos los casos se distinguen claramente dos zonas para el factor de desplazamiento. La primera de 1 a 15 °C en la cual la relación es prácticamente lineal ( $r > 0.98$ ), y la segunda de 20 a 45 °C que muestra una menor dispersión. Entre 15 y 20 °C hay una disminución notable del factor de desplazamiento que no se explica por la falta de paralelismo entre las curvas de  $G^*$  ya que éstas son muy cercanas a ser paralelas como se observa en la Figura 4.22. Por lo tanto, podemos plantear que este descenso abrupto del factor de desplazamiento con la temperatura puede explicarse por la existencia de una transición. En el caso de gelana 0.1% el descenso es más suave, pero también es observable.

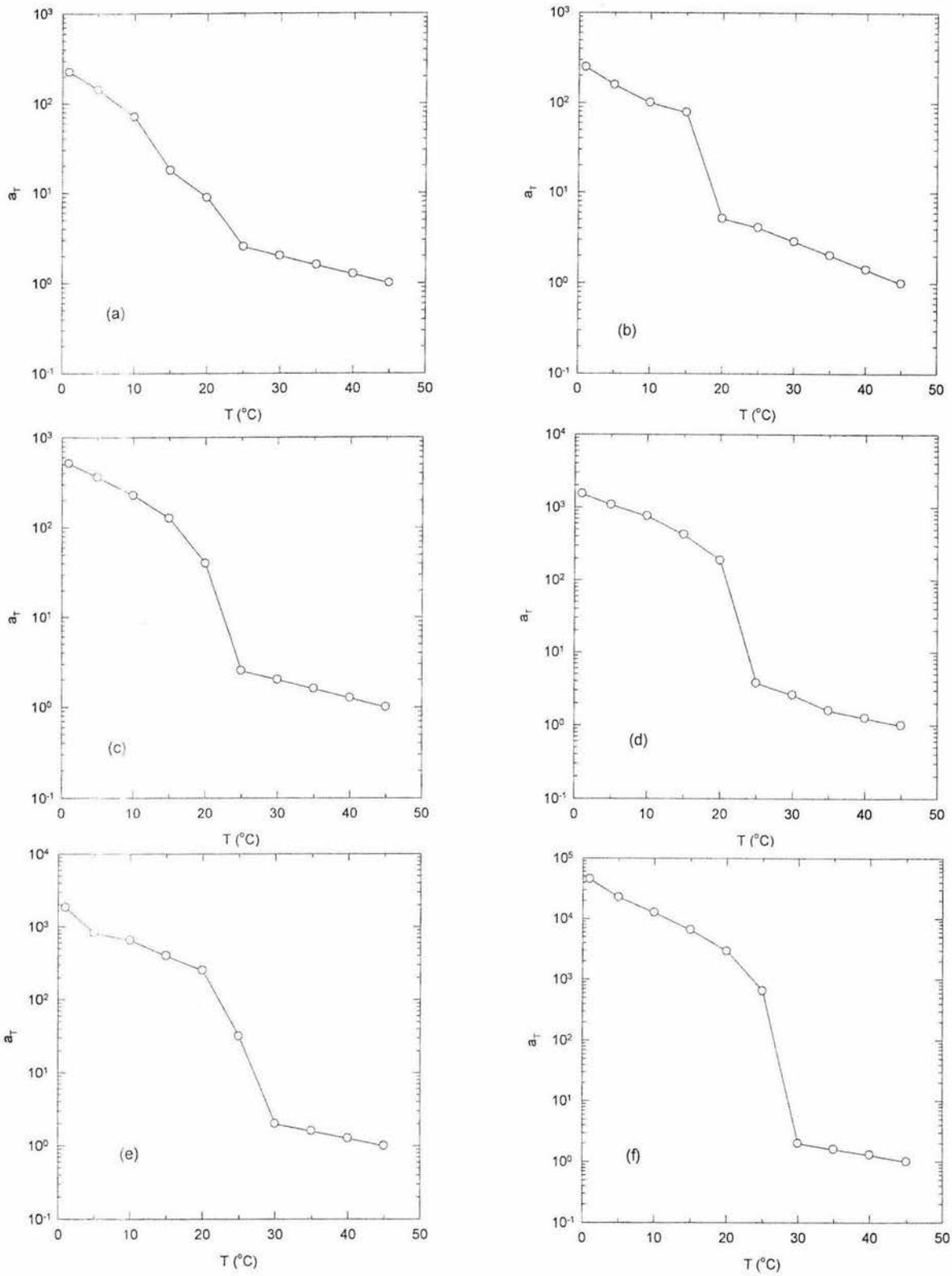


Figura 4.24 Variación del factor de desplazamiento horizontal con la temperatura para gelatina 0.1 (a), 0.2 (b), 0.3 (c), 0.4 (d), 0.5 (e) y 0.65% (f).

Para gelana 0.1% (Fig. 4.24a) se observa que para  $T \geq 25$  °C, la dependencia de  $a_T$  con  $T$  tiene una tendencia similar a la mostrada en la Figura 4.20. Este mismo comportamiento se observa para concentraciones de 0.2 (Fig. 4.24b), 0.3 (Fig. 4.24c), y 0.4% (Fig. 4.24d), mientras que para 0.5 (Fig. 4.24e) y 0.65% (Fig. 4.24f) el comportamiento se restringe a  $T \geq 30$  °C. Es en estas zonas donde se esperaría una dependencia de tipo Arrhenius para las diferentes concentraciones.

La Figura 4.25 muestra las gráficas de Arrhenius para los factores de desplazamiento de la Figura 4.24. La dependencia ocurre en dos zonas; una entre 1 a 10 y 15 °C para gelana 0.1% a 0.4% y 1 a 20 °C para gelana 0.5 y 0.65% y otra de 25 a 45 °C para gelana 0.1 a 0.4% y 30 a 45 °C para gelana 0.5 y 0.65%. En el intervalo de 10 a 25 °C, el cual puede ser más estrecho dependiendo de la concentración de gelana, es donde ocurre el cambio notable en los valores de  $a_T$ . Es en este intervalo en el cual ocurre la transición desorden-orden de acuerdo con los datos de los espectros dinámicos analizados previamente.

El Cuadro 4.1 resume las energías de activación para las dos zonas mostradas en la Figura 4.25, la zona de bajas temperaturas (ZBT) ubicada entre 1 a 20 °C aproximadamente y la de altas temperaturas (ZAT) ubicada entre 30 a 45 °C en la mayoría de los casos.

Cuadro 4.1 Energías de activación de flujo en las zonas de baja y alta temperatura.

Gelana (%)	$\Delta H$ (kJ/kmol)			
	ZBT	r	ZAT	r
0.10	82808	0.9980	36444	0.9998
0.20	65418	0.9985	55323	0.9998
0.30	65157	0.9967	36444	0.9998
0.40	50151	0.9985	37081	0.9999
0.50	65167	0.9810	37081	0.9999
0.65	93294	0.9972	36661	0.9982

En la zona de baja temperatura, en promedio, la energía de activación es de 70332 kJ/kmol, mientras que en la de alta es de 39839 kJ/kmol. Estos valores indican la cantidad de energía asociada con la movilidad de las cadenas poliméricas, la cual es claramente mayor a menores temperaturas.

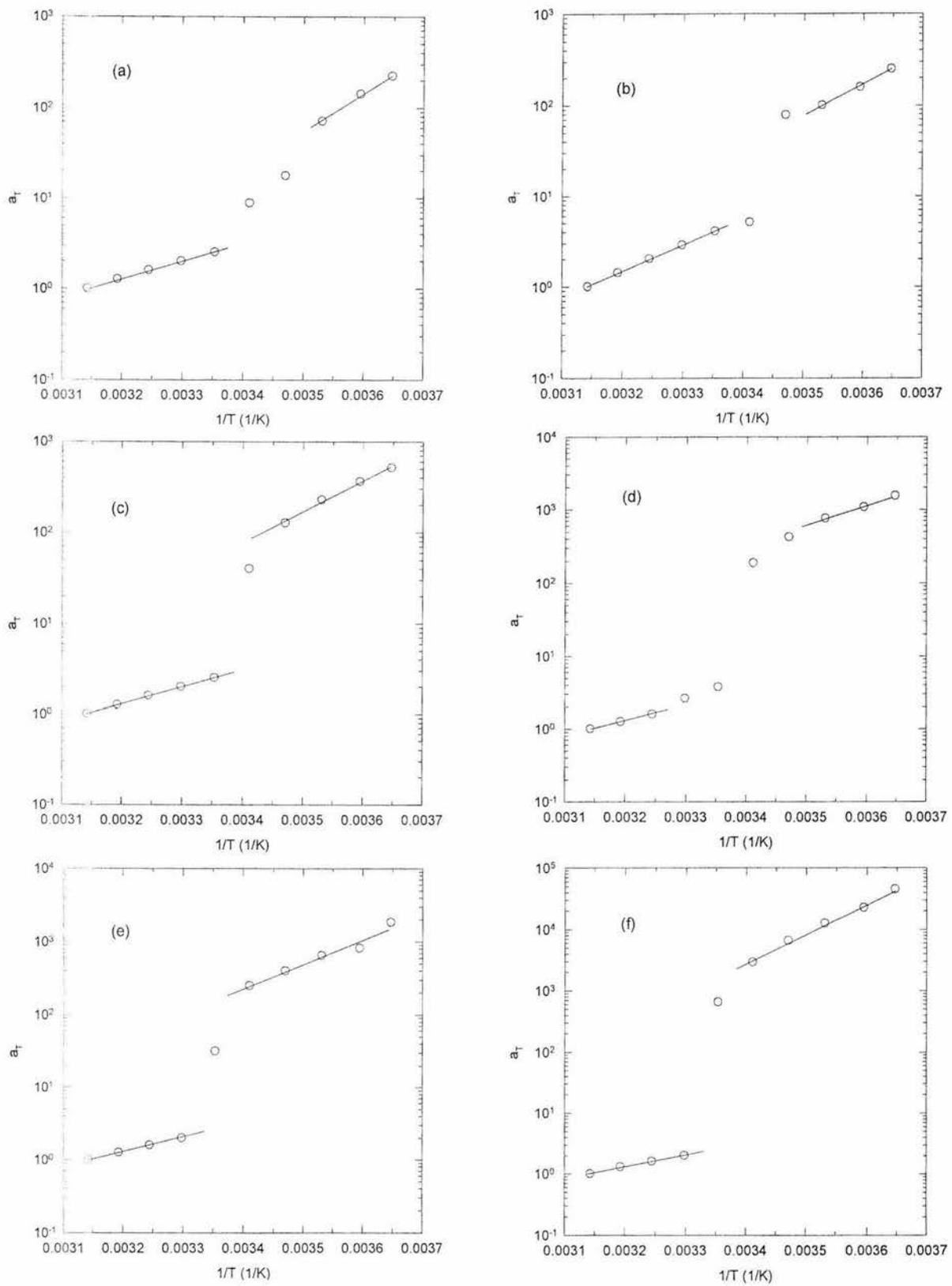


Figura 4.25 Gráficas de Arrhenius para gelana 0.1 (a), 0.2 (b), 0.3 (c), 0.4 (d), 0.5 (e) y 0.65% (f).

## CONCLUSIONES

El desplazamiento del punto de cruce de los módulos de almacenamiento y de pérdida en el espectro dinámico, permitió determinar la temperatura de transición desorden-orden de soluciones de gelana. Dicha temperatura pudo localizarse por el desplazamiento del punto donde  $\tan \delta = 1$ . La determinación fue más fácil a concentración constante que a temperatura constante. Sin embargo, la determinación es menos complicada para concentraciones mayores de gelana en las cuales es más evidente la presencia de la transición desorden-orden. Las temperaturas de transición obtenidas con este procedimiento de cruce de módulos aquí propuesto fueron corroboradas por microcalorimetría de barrido diferencial. Asimismo, se examinó la aplicación del método analizando el comportamiento de una solución de guar 0.5% y una de kappa carragenina 0.4% sin iones externos agregados.

La presencia de una transición también afectó el comportamiento del módulo de relajación determinado a partir de los datos dinámicos por medio de la aproximación de Ninomiya-Ferry. Sin embargo, en algunos casos se obtuvieron comportamientos inesperados, cuya presencia tendría que ser verificada a través de la determinación experimental del mencionado módulo.

El comportamiento dinámico de las soluciones de gelana fue adecuadamente correlacionado por el modelo de Maxwell generalizado usando entre dos y siete elementos dependiendo de la concentración y la temperatura.

Finalmente, el principio de sobreposición tiempo-temperatura fue aplicable en aquellas zonas de temperatura en las cuales no existió la transición y fue más evidente a concentraciones mayores de gelana y altas temperaturas.

El presente estudio muestra que existe una transición a doble hélice, que afecta notablemente el comportamiento viscoelástico de la gelana y que dicha transición puede ser evidenciada a través del análisis del comportamiento reológico de sus soluciones acuosas en ausencia de contraión externo.

## BIBLIOGRAFÍA

Amici, E., Clark, A.H., Normand, V. y Johnson, N.B. (2001). Interpenetrating network formation in agarose-sodium gellan gels composites. *Carbohydr. Polym.* 46, 383-391.

Attwood, P. T., Atkins, E. D. T., Upstill, C., Miles, M. J. y Morris, V. J. (1986). Gellan gum: An X-ray fiber diffraction study. En *Gums and Stabilizers for the Food Industry Vol. 3.* (G. O. Phillips, D. J. Wedlock y P. Williams, eds) Elsevier Applied Science Publishers. New York. pp. 135-145.

Badui, S. (1990). *Química de los Alimentos*, Segunda edición. Editorial Alhambra Mexicana, S.A. de C.V., México.

Bird, R.B., Armstrong, R.C. y Hassager, O. (1987). *Dynamics of Polymeric Liquids*, 2<sup>nd</sup> ed. Vol. 1: Fluid Mechanics. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Chandrasekaran, R., Millane, R.P. Arnott, S. y Atkins, E.D.T. (1988a). The crystal structure of gellan. *Carbohydr. Res.* 175, 1-15.

Chandrasekaran, R., Puigjaner, L.C., Joyce, K.L. y Arnott, S. (1988b). Cation interactions in gellan: An X-ray study of the potassium salt. *Carbohydr. Res.* 181, 23-40.

Chandrasekaran, R. y Radha, A. (1995). Molecular architectures and functional properties of gellan gum and related polysaccharides. *Trends Food Sci. Technol.* 6, 143-147.

Crescenzi, V., Dentini, M., Coviello, T. y Rizzo, R. (1986). Comparative analysis of the behavior of gellan gum (S-60) and wellan gum (S-130) in dilute aqueous solution. *Carbohydr. Res.* 149, 425-432.

Crescenzi, V., Dentini, M. y Dea, I.C.M. (1987). The influence of side-chains on the dilute-solution properties of three structurally related bacterial anionic polysaccharides. *Carbohydr. Res.* 160, 283-302.

Ferry, J.D., "Viscoelastic Properties of Polymers". New York Wiley, (1980).

Gunning, A.P., Kirby, A.R., Ridout, M.J., Brownsey, G.J. y Morris, V. (1996). Investigation of gellan networks and gels by atomic force microscopy. *Macromol.* 29, 6791-6796.

Horinaka, J., Kani, K., Honda, H., Uesaka, Y y Kawamura, T. (2004a). Local chain mobility of gellan in aqueous systems studied by fluorescence depolarization. *Macromol. Biosci.* 4, 714-720.

Horinaka, J., Kani, K., Itokawa, Y., Ogawa, E. y Shindo, Y. (2004b). Gelation of gellan gum aqueous solutions studied by polarization modulation spectroscopy. *Biopolym.* 75, 376-383.

- Horinaka, J., Kani, K., Itokawa, Y., Ogawa, E. y Shindo, Y. (2004c). Effect of pH on the conformation of gellan chains in aqueous systems. *Biophys. Chem.* 111, 223-227.
- Ikeda, S., Nitta, Y., Temsiripong, T., Pongsawatmanit, R. y Nishinari, K., (2004). Atomic force microscopy studies on cation-induced network formation of gellan. *Food Hydrocoll.*, 18, 727-735.
- Izumi, Y., Kikuta, N., Sakai, K. y Takezawa, H. (1996). Phase diagrams and molecular structures of sodium-salt-type gellan gum. *Carbohydr. Polym.* 30, 121-127.
- Jampen, S., Britt, I.J., y Tung, M.A. (2000). Gellan polymer solution properties: dilute and concentrated regimes. *Food Res. Int.* 33, 579-586.
- Kani, K., Horinaka, J. y Maeda, S. (2005). Effects of monovalent cation and anion species on the conformation of gellan chains in aqueous systems. *Carbohydr. Polym.* 61, 168-173.
- Kelco (1994). Gellan gum. Boletín Técnico.
- Mazen, F., Milas, M. y Rinaudo, M. (1999). Conformational transition of native and modified gellan. *Int. J. Biol. Macromol.* 26, 109-118.
- Milas, M., Shi, X. y Rinaudo, M. (1990). On the physicochemical properties of gellan gum. *Biopolym.* 30, 451-464.
- Milas, M. y Rinaudo, M. (1996). The gellan sol-gel transition. *Carbohydr. Polym.* 30, 177-184.
- Miyoshi, E., Takaya, T. y Nishinari, K. (1994a). Gel-sol transition in gellan gum solutions. I. Rheological studies on the effects of salts. *Food Hydrocoll.* 8(6), 505-527.
- Miyoshi, E., Takaya, T. y Nishinari, K. (1994b). Gel-sol transition in gellan gum solutions. II. DSC studies on the effects of salts. *Food Hydrocoll.* 8(6), 529-542.
- Miyoshi, E., Takaya, T. y Nishinari, K. (1996). Rheological and thermal studies of gel-sol transition in gellan gum aqueous solutions. *Carbohydr. Polym.* 30, 109-119.
- Moritaka, H., Fukuba, H., Kumeno, K., Nakahama, N. y Nishinari, K. (1991). Effect of monovalent and divalent cations on the rheological properties of gellan gels. *Food Hydrocoll.* 4(6), 495-507.
- Moritaka, H., Nishinari, K., Nakahama, N. y Fukuba, H. (1992). Effect of potassium chloride and sodium chloride on the thermal properties of gellan gum gels. *Biosci. Biotech. Biochem.* 56(4), 595-599.
- Moritaka, H., Nishinari, K., Taki, M. y Fukuba, H. (1995). Effects of pH, potassium chloride and sodium chloride on the thermal and rheological properties of gellan gum gels. *J. Agric. Food Chem.* 43, 1685 – 1689.

- Nakamura, K., Harada, K. y Tanaka, Y. (1993) Viscoelastic properties of aqueous gellan solutions: The effects of concentration on gelation. *Food Hydrocoll.* 7 (5), 435– 447.
- Nakamura, K., Tanaka, Y. y Sakurai, M. (1996) Dynamic mechanical properties of aqueous gellan solutions in the sol-gel transition region. *Carbohydr. Polym.* 30, 101-108.
- Nickerson, M.T., Paulson, A.T. y Speers, R.A. (2003). Rheological properties of gellan solutions: effect of calcium ions and temperature on pre-gel formation. *Food Hydrocoll.* 17, 577-583.
- Nickerson, M.T., Paulson, A.T. y Speers, R.A. (2004a). Time-temperature studies of gellan polysaccharide gelation in the presence of low, intermediate and high levels of co-solutes. *Food Hydrocoll.* 18, 783-794.
- Nickerson, M.T., Paulson, A.T. y Speers, R.A. (2004b). A time-temperature rheological approach for examining food polymer gelation. *Trends Food Sci. Technol.* 15, 569-574.
- Ninomiya, K. y Ferry, J.D. (1959). Some approximate equations useful in the phenomenological treatment of linear viscoelastic data. *J. Coll. Sci.* 14, 36-48.
- Pettit, D. J. (1986). Recent developments – future trends. En *Gums and Stabilizers for the Food Industry Vol. 3.* (G. O. Phillips, D. J. Wedlock y P. Williams, eds). Elsevier Applied Science Publishers. New York. pp. 451-463.
- Rodríguez-Hernández, A.I., Durand, S., Garnier, C., Tecante, A. y Doublier, J.L. (2003). Rheology-structure properties of gellan systems: evidence of network formation at low gellan concentrations. *Food Hydrocoll.* 17, 621-628.
- Sakurai, M., Tanaka, Y y Nakamura, K. (1995). Viscosities, densities and sound velocities of dilute aqueous gellan solutions. *Food Hydrocoll.* 9(3), 189-194.
- Sanderson, G.R. (1990). Gellan gum. En *Food Gels.* Harris, P. (ed). Elsevier Applied Food Science. New York. pp. 201-232.
- Shi, X. (1990). Relation entre la conformation et les propriétés d'un polysaccharide bactérien, le gellane. Tesis, Université Joseph-Fourier, Grenoble, Francia.
- Tako, M., Sakae, A. y Nakamura, S. (1989) Rheological properties of gellan gum in aqueous media. *Agric. Biol. Chem.* 53(3), 771–776.
- Tanaka, Y., Sakurai, M y Nakamura, N (1993). Ultrasonic velocities in aqueous gellan solutions. *Food Hydrocoll.* 7(5), 407-415.

McIntire, T.M. y Brant, D. (1997). Imaging of individual biopolymers and supramolecular assemblies using noncontact atomic force microscopy. *Biopoly.* 42, 133-146.

Upstill, C., Atkins, E.D.T. y Attwood, P.T. (1986). Helical conformations of gellan gum. *Int. J. Biol. Macromol.* 8, 275-288.

Yuguchi, Y., Urakawa, H. y Kajiwara, K. (2002). The effect of potassium salt on the structural characteristics of gellan gum gel. *Food Hydrocoll.* 16, 191-195.

## ANEXO A

### PARÁMETROS DEL MODELO DE MAXWELL GENERALIZADO

Gelana 0.1%									
T (°C)	$\lambda_k$ (s)	$G_k$ (Pa)	varianza	r	T (°C)	$\lambda_k$ (s)	$G_k$ (Pa)	varianza	r
1		G' (Pa)			25		G' (Pa)		
	1.00E-02	4.05E+00	1.62E-02	9.96E-01		2.00E-02	1.16E-01	2.03E-04	9.92E-01
	1.00E-01	1.64E-01				7.94E-02	1.81E-02		
	1.00E+00	5.55E-03				3.16E-01	9.73E-05		
	1.00E+01	2.24E-03					G''(Pa)		
		G''(Pa)				3.98E-02	6.24E-02	3.09E-05	9.94E-01
	1.26E-02	2.03E+00	6.73E-04	9.97E-01		1.78E-01	3.01E-03		
	7.94E-02	2.42E-01				7.94E-01	6.99E-04		
	5.01E-01	5.71E-03			30		G' (Pa)		
	3.16E+00	9.97E-03				2.51E-02	5.54E-02	1.98E-04	9.98E-01
5		G' (Pa)				5.41E-02	2.88E-02		
	1.00E-02	3.32E+00	2.18E-02	9.95E-01		1.17E-01	1.47E-03		
	1.42E-01	3.21E-02				2.51E-01	1.10E-03		
	2.00E+00	1.23E-02					G''(Pa)		
		G''(Pa)				5.01E-02	5.03E-02	2.54E-05	9.85E-01
	1.59E-02	1.46E+00	3.35E-04	1.00E+00		1.12E-01	9.14E-04		
	1.78E-01	5.76E-02				2.51E-01	6.48E-04		
	2.00E+00	2.21E-02			35		G' (Pa)		
10		G' (Pa)				2.51E-02	5.34E-02	9.64E-05	9.93E-01
	1.00E-02	1.85E+00	9.30E-02	9.92E-01		7.08E-02	2.07E-02		
	8.93E-02	1.49E-02				2.00E-01	1.16E-03		
	7.96E-01	5.27E-04					G''(Pa)		
		G''(Pa)				5.01E-02	4.09E-02	2.37E-05	9.91E-01
	1.59E-02	7.13E-01	8.44E-04	9.93E-01		2.00E-01	1.73E-03		
	1.12E-01	1.21E-02				7.94E-01	1.24E-05		
	7.96E-01	2.36E-03			40		G' (Pa)		
15		G' (Pa)				2.51E-02	4.54E-02	9.61E-05	9.97E-01
	1.26E-02	1.44E-01	8.60E-04	9.99E-01		7.94E-02	1.92E-02		
	3.69E-02	7.01E-02				2.51E-01	3.36E-04		
	1.08E-01	5.41E-03					G''(Pa)		
	3.16E-01	7.79E-05				5.01E-02	3.72E-02	3.57E-05	9.93E-01
		G''(Pa)				2.24E-01	2.66E-03		
	3.16E-02	1.40E-02	6.43E-05	9.89E-01		1.00E+00	8.12E-04		
	1.00E-01	3.70E-02			45		G' (Pa)		
	3.16E-01	1.56E-02				2.51E-02	9.74E-03	3.40E-05	9.89E-01
20		G' (Pa)				6.31E-02	2.79E-02		
	1.26E-02	1.50E-01	5.12E-04	9.88E-01		1.58E-01	1.39E-03		
	5.62E-02	3.89E-02					G''(Pa)		

2.51E-01	8.62E-03				5.01E-02	2.33E-02	5.19E-05	8.76E-01
	G''(Pa)				1.12E-01	4.52E-03		
3.16E-02	1.05E-01	7.72E-05	9.92E-01		2.51E-01	4.35E-03		
1.78E-01	1.99E-02							
1.00E+00	1.21E-02							

### Gelana 0.2%

T (°C)	$\lambda_k$ (s)	$G_k$ (Pa)	varianza	r	T (°C)	$\lambda_k$ (s)	$G_k$ (Pa)	varianza	r
		G' (Pa)					G' (Pa)		
1	1.00E-02	6.37E+00	1.90E-03	9.98E-01	25	1.00E-02	2.27E+00	9.98E-04	9.95E-01
	3.16E-02	2.56E-01				3.98E-02	7.32E-02		
	1.00E-01	6.69E-01				1.58E-01	7.00E-02		
	3.16E-01	2.40E-01				6.31E-01	4.99E-02		
	1.00E+00	1.21E-01				2.51E+00	1.48E-02		
	3.16E+00	3.85E-02				1.00E+01	2.95E-02		
	1.00E+01	2.08E-02				G'' (Pa)			
		G'' (Pa)				1.26E-02	1.09E+00	4.95E-04	9.94E-01
	1.00E-02	4.47E+00	2.88E-04	1.00E+00		4.79E-02	2.13E-01		
	3.16E-02	6.97E-01				1.82E-01	4.51E-02		
	1.00E-01	6.04E-01				6.92E-01	5.18E-02		
	3.16E-01	2.42E-01				2.63E+00	2.18E-02		
	1.00E+00	1.33E-01				1.00E+01	1.81E-02		
	3.16E+00	3.96E-02			30	G' (Pa)			
	1.00E+01	1.24E-02				1.00E-02	1.68E+00	1.50E-03	9.97E-01
5		G' (Pa)				3.98E-02	9.65E-02		
	1.00E-02	6.26E+00	9.60E-03	9.98E-01		1.58E-01	3.92E-02		
	3.16E-02	1.40E-01				6.31E-01	3.21E-02		
	1.00E-01	6.40E-01				2.51E+00	7.10E-03		
	3.16E-01	1.47E-01				1.00E+01	1.60E-02		
	1.00E+00	1.01E-01				G'' (Pa)			
	3.16E+00	2.22E-02				1.59E-02	7.85E-01	4.33E-04	9.98E-01
	1.00E+01	6.36E-03				5.75E-02	9.73E-02		
		G'' (Pa)				2.09E-01	3.26E-02		
	1.00E-02	4.06E+00	4.57E-04	1.00E+00		7.59E-01	3.01E-02		
	3.98E-02	8.90E-01				2.75E+00	1.33E-02		
	1.58E-01	4.32E-01				1.00E+01	1.05E-02		
	6.31E-01	1.37E-01			35	G' (Pa)			
	2.51E+00	5.01E-02				1.26E-02	6.06E-01	1.00E-03	9.95E-01
	1.00E+01	6.22E-04				4.73E-02	8.35E-02		
10		G' (Pa)				1.78E-01	1.34E-02		
	1.00E-02	5.55E+00	2.16E-02	9.98E-01		6.68E-01	5.40E-03		
	3.16E-02	2.37E-01				2.51E+00	8.40E-03		
	1.00E-01	4.24E-01				G'' (Pa)			
	3.16E-01	1.33E-01				2.00E-02	3.04E-01	2.80E-04	9.91E-01
	1.00E+00	4.82E-02				6.68E-02	7.04E-02		



Gelana 0.3%

T (°C)	$\lambda_k$ (s)	$G_k$ (Pa)	varianza G' (Pa)	r	T (C)	$\lambda_k$ (s)	$G_k$ (Pa)	varianza G' (Pa)	r
1					25	1.26E-02	5.19E-01	1.50E-03	9.95E-01
	1.00E-02	1.03E+01	6.20E-03	9.99E-01		7.94E-02	1.24E-02		
	5.62E-02	3.43E+00				5.01E-01	1.46E-03		
	3.16E-01	1.50E+00						G" (Pa)	
	1.78E+00	2.91E-01				2.00E-02	2.49E-01	4.11E-04	9.86E-01
	1.00E+01	1.62E-02				5.01E-01	4.36E-03		
			G" (Pa)		30			G' (Pa)	
	1.00E-02	1.08E+01	2.40E-03	9.98E-01		1.26E-02	4.32E-01	1.10E-03	9.92E-01
	5.62E-02	3.20E+00				7.94E-02	1.70E-02		
	3.16E-01	1.58E+00				5.01E-01	5.06E-04		
	1.78E+00	2.81E-01						G" (Pa)	
	1.00E+01	1.18E-02				2.51E-02	1.89E-01	4.36E-05	9.99E-01
5			G' (Pa)			5.01E-01	2.14E-03		
	1.00E-02	9.90E+00	5.48E-02	9.99E-01	35			G' (Pa)	
	5.62E-02	3.15E+00				1.26E-02	3.66E-01	1.90E-03	9.82E-01
	3.16E-01	1.07E+00				7.94E-02	1.83E-02		
	1.78E+00	1.77E-01				5.01E-01	1.66E-03		
	1.00E+01	4.06E-04						G" (Pa)	
			G" (Pa)			3.16E-02	1.38E-01	2.54E-05	9.99E-01
	1.00E-02	1.02E+01	1.90E-03	9.98E-01		5.01E-01	1.03E-03		
	5.62E-02	2.88E+00			40			G' (Pa)	
	3.16E-01	1.18E+00				1.26E-02	1.43E-01	1.79E-04	1.00E+00
	1.78E+00	1.40E-01				3.42E-02	7.90E-02		
	1.00E+01	1.28E-02				9.26E-02	4.07E-03		
10			G' (Pa)			2.51E-01	2.91E-04		
	1.00E-02	9.35E+00	1.30E-02	9.99E-01				G" (Pa)	
	5.62E-02	2.30E+00				3.98E-02	1.00E-01	1.86E-04	9.93E-01
	3.16E-01	6.87E-01				1.00E+00	6.13E-05		
	1.78E+00	5.30E-02			45			G' (Pa)	
	1.00E+01	7.44E-03				3.16E-02	1.29E-01	2.88E-04	9.99E-01
			G" (Pa)			3.98E-01	3.90E-05		
	1.00E-02	8.96E+00	1.10E-03	9.99E-01				G" (Pa)	
	5.62E-02	2.29E+00				3.16E-02	1.02E-01	4.97E-05	9.90E-01
	3.16E-01	7.19E-01				3.16E-01	3.72E-03		
	1.78E+00	7.39E-02							
	1.00E+01	7.07E-03							
15			G' (Pa)						
	1.00E-02	8.36E+00	9.84E-02	9.98E-01					
	5.62E-02	1.59E+00							
	3.16E-01	2.89E-01							
	1.78E+00	8.87E-03							
	1.00E+01	1.56E-03							

G" (Pa)				
	1.00E-02	7.95E+00	1.20E-03	9.99E-01
	5.62E-02	1.56E+00		
	3.16E-01	3.13E-01		
	1.78E+00	9.37E-03		
	1.00E+01	3.81E-03		
20	G' (Pa)			
	1.00E-02	5.60E+00	1.24E-01	9.94E-01
	7.94E-02	3.57E-01		
	6.31E-01	2.56E-03		
	5.01E+00	5.98E-04		
G" (Pa)				
	1.00E-02	4.44E+00	7.54E-04	9.99E-01
	6.31E-02	4.63E-01		
	3.98E-01	1.31E-02		
	2.51E+00	1.69E-03		

### Gelana 0.4%

T (°C)	$\lambda_k$ (s)	$G_k$ (Pa)	varianza	r	T (°C)	$\lambda_k$ (s)	$G_k$ (Pa)	varianza	r
1		G' (Pa)			25		G' (Pa)		
	1.00E-02	1.32E+01	3.80E-03	1.00E+00		1.26E-02	6.49E-01	3.90E-03	9.97E-01
	3.16E-02	3.44E+00				1.12E-01	7.25E-03		
	1.00E-01	3.47E+00				1.00E+00	4.15E-03		
	3.16E-01	1.83E+00				G" (Pa)			
	1.00E+00	8.75E-01				2.00E-02	3.46E-01	2.81E-05	1.00E+00
	3.16E+00	3.33E-01				1.41E-01	1.87E-02		
	1.00E+01	9.88E-02				1.00E+00	1.31E-02		
	G" (Pa)				30		G' (Pa)		
	1.00E-02	1.65E+01	3.80E-03	9.97E-01		1.00E-02	9.18E-01	1.25E-02	9.31E-01
	3.98E-02	3.47E+00				1.00E-01	1.07E-02		
	1.58E-01	3.66E+00				1.00E+00	4.10E-03		
	6.31E-01	1.33E+00				G" (Pa)			
	2.51E+00	5.32E-01				2.00E-02	3.46E-01	2.81E-05	1.00E+00
	1.00E+01	1.06E-01				1.41E-01	1.87E-02		
5		G' (Pa)			35		G' (Pa)		
	1.00E-02	1.65E+01	3.80E-03	9.97E-01		1.26E-02	5.31E-01	7.00E-03	9.94E-01
	3.98E-02	3.47E+00				8.91E-02	1.16E-02		
	1.58E-01	3.66E+00				6.31E-01	2.71E-04		
	6.31E-01	1.33E+00				G" (Pa)			
	2.51E+00	5.32E-01				3.16E-02	1.94E-01	3.36E-04	9.86E-01
	1.00E+01	1.06E-01				6.31E-01	6.31E-04		
	G" (Pa)				40		G' (Pa)		
	1.00E-02	1.59E+01	3.70E-03	9.97E-01		1.26E-02	4.46E-01	3.00E-03	9.91E-01
	3.98E-02	3.41E+00				7.08E-02	1.44E-02		
	1.58E-01	3.29E+00							

	6.31E-01	1.12E+00			3.98E-01	1.05E-03		
	2.51E+00	2.90E-01					G" (Pa)	
	1.00E+01	6.47E-02			2.51E-02	1.88E-01	1.47E-04	9.99E-01
10			G' (Pa)		1.58E-01	8.06E-05		
	1.00E-02	1.28E+01	4.67E-02	1.00E+00	1.00E+00	1.45E-03		
	3.16E-02	2.84E+00			45		G' (Pa)	
	1.00E-01	2.86E+00			1.59E-02	2.75E-01	3.07E-04	9.96E-01
	3.16E-01	1.10E+00			6.31E-02	2.07E-02		
	1.00E+00	4.22E-01			2.51E-01	4.74E-04		
	3.16E+00	8.62E-02					G" (Pa)	
	1.00E+01	1.29E-02			1.26E-01	8.15E-04	5.44E-04	8.92E-01
			G" (Pa)		1.00E+00	3.32E-03		
	1.00E-02	1.49E+01	3.60E-03	9.97E-01				
	3.98E-02	3.07E+00						
	1.58E-01	2.73E+00						
	6.31E-01	6.74E-01						
	2.51E+00	1.87E-01						
	1.00E+01	1.31E-02						
15			G' (Pa)					
	1.00E-02	1.14E+01	9.50E-03	9.99E-01				
	3.16E-02	2.33E+00						
	1.00E-01	1.96E+00						
	3.16E-01	6.10E-01						
	1.00E+00	1.62E-01						
	3.16E+00	2.11E-02						
	1.00E+01	6.01E-03						
			G" (Pa)					
	1.00E-02	1.31E+01	2.60E-03	9.98E-01				
	3.98E-02	2.53E+00						
	1.58E-01	1.76E+00						
	6.31E-01	3.09E-01						
	2.51E+00	5.25E-02						
	1.00E+01	3.76E-03						
20			G' (Pa)					
	1.00E-02	1.13E+01	5.08E-02	9.99E-01				
	1.00E-01	1.63E+00						
	1.00E+00	4.68E-02						
	1.00E+01	1.39E-02						
			G" (Pa)					
	1.00E-02	1.12E+01	2.50E-03	9.99E-01				
	1.00E-01	1.63E+00						
	1.00E+00	7.57E-02						
	1.00E+01	1.02E-02						

Gelana 0.5%

T (°C)	$\lambda_k$ (s)	$G_k$ (Pa)	varianza	r	T (°C)	$\lambda_k$ (s)	$G_k$ (Pa)	varianza	r
1		G' (Pa)			25		G' (Pa)		
	1.00E-02	1.60E+01	1.30E-03	1.00E+00		1.00E-02	6.92E+00	1.02E-02	9.97E-01
	5.62E-02	6.38E+00				1.00E-01	3.50E-01		
	3.16E-01	3.46E+00				1.00E+00	6.78E-03		
	1.78E+00	1.37E+00				1.00E+01	8.96E-03		
	1.00E+01	5.90E-01					G'' (Pa)		
		G'' (Pa)				1.00E-02	5.56E+00	9.98E-05	1.00E+00
	1.00E-02	2.07E+01	6.50E-03	9.96E-01		5.62E-02	5.90E-01		
	5.62E-02	5.66E+00				3.16E-01	5.07E-02		
	3.16E-01	3.67E+00				1.78E+00	4.57E-03		
	1.78E+00	1.40E+00				1.00E+01	2.40E-03		
	1.00E+01	5.07E-01			30		G' (Pa)		
5		G' (Pa)				1.26E-02	6.19E-01	4.00E-03	1.00E+00
	1.00E-02	1.60E+01	1.60E-03	1.00E+00		1.00E+00	6.82E-03		
	5.62E-02	6.29E+00					G'' (Pa)		
	3.16E-01	3.20E+00				1.26E-02	4.66E-01	2.90E-03	9.62E-01
	1.78E+00	1.09E+00				1.00E+00	2.81E-03		
	1.00E+01	3.33E-01			35		G' (Pa)		
		G'' (Pa)				1.26E-02	6.80E-01	1.80E-03	9.99E-01
	1.00E-02	2.00E+01	5.80E-03	9.96E-01		1.00E+00	7.91E-03		
	5.62E-02	5.66E+00					G'' (Pa)		
	3.16E-01	3.40E+00				1.26E-02	4.14E-01	7.20E-03	9.04E-01
	1.78E+00	1.11E+00				1.00E+00	3.43E-03		
	1.00E+01	3.18E-01			40		G' (Pa)		
10		G' (Pa)				1.59E-02	4.87E-01	8.10E-03	9.96E-01
	1.00E-02	1.25E+01	4.20E-03	1.00E+00		5.01E-01	5.36E-04		
	5.62E-02	5.70E+00					G'' (Pa)		
	3.16E-01	2.45E+00				2.51E-02	2.25E-01	4.61E-05	1.00E+00
	1.78E+00	6.43E-01				5.01E-01	1.50E-04		
	1.00E+01	9.53E-02			45		G' (Pa)		
		G'' (Pa)				1.26E-02	4.12E-01	4.43E-04	9.98E-01
	1.00E-02	1.59E+01	4.70E-03	9.96E-01		4.47E-02	3.52E-02		
	5.62E-02	5.11E+00				1.58E-01	2.90E-03		
	3.16E-01	2.71E+00					G'' (Pa)		
	1.78E+00	6.45E-01				2.00E-02	2.27E-01	3.60E-04	9.87E-01
	1.00E+01	1.03E-01				1.26E-01	5.72E-03		
15		G' (Pa)				7.94E-01	2.70E-03		
	1.00E-02	1.57E+01	3.20E-03	1.00E+00					
	5.62E-02	5.15E+00							
	3.16E-01	1.58E+00							
	1.78E+00	1.89E-01							
	1.00E+01	2.67E-02							
		G'' (Pa)							

	1.00E-02	1.95E+01	4.70E-03	9.97E-01
	5.62E-02	4.71E+00		
	3.16E-01	1.67E+00		
	1.78E+00	1.96E-01		
	1.00E+01	1.64E-02		
20		G' (Pa)		
	1.00E-02	1.34E+01	4.10E-03	1.00E+00
	5.62E-02	3.74E+00		
	3.16E-01	8.52E-01		
	1.78E+00	5.87E-02		
	1.00E+01	1.35E-02		
		G'' (Pa)		
	1.00E-02	1.68E+01	4.70E-03	9.97E-01
	5.62E-02	3.43E+00		
	3.16E-01	9.48E-01		
	1.78E+00	5.83E-02		
	1.00E+01	1.06E-02		

#### Gelana 0.65%

T (°C)	$\lambda_k$ (s)	$G_k$ (Pa)	varianza	r	T (°C)	$\lambda_k$ (s)	$G_k$ (Pa)	varianza	r
1		G' (Pa)			25		G' (Pa)		
	1.00E-02	4.23E+01	6.58E-02	9.99E-01		1.00E-02	2.02E+01	1.08E-02	9.99E-01
	1.00E-01	1.88E+01				1.00E-01	4.75E+00		
	1.00E+00	3.61E+00				1.00E+00	1.14E+00		
	1.00E+01	9.00E+00				1.00E+01	4.77E-01		
		G'' (Pa)					G'' (Pa)		
	1.00E-02	5.64E+01	3.43E-02	9.96E-01		1.00E-02	2.47E+01	1.06E-02	9.97E-01
	1.00E-01	1.69E+01				1.00E-01	4.57E+00		
	1.00E+00	8.56E+00				1.00E+00	1.20E+00		
	1.00E+01	4.17E+00				1.00E+01	2.79E-01		
5		G' (Pa)			30		G' (Pa)		
	1.00E-02	4.09E+01	4.95E-02	9.99E-01		1.00E-02	1.51E+00	1.02E-02	9.87E-01
	1.00E-01	1.73E+01				5.01E-02	1.39E-02		
	1.00E+00	5.87E+00				2.51E-01	6.09E-04		
	1.00E+01	6.62E+00				1.26E+00	6.53E-05		
		G'' (Pa)					G'' (Pa)		
	1.00E-02	5.39E+01	3.15E-02	9.96E-01		1.59E-02	7.43E-01	2.61E-04	9.98E-01
	1.00E-01	1.58E+01				1.00E+01	3.06E-05		
	1.00E+00	7.45E+00			35		G' (Pa)		
	1.00E+01	3.32E+00				1.00E-02	1.41E+00	4.30E-03	9.89E-01
10		G' (Pa)				1.00E-01	5.91E-03		
	1.00E-02	4.00E+01	3.33E-02	9.99E-01		1.00E+00	1.03E-04		
	1.00E-01	1.54E+01					G'' (Pa)		
	1.00E+00	5.02E+00				1.59E-02	6.20E-01	1.10E-04	1.00E+00

	1.00E+01	4.22E+00			1.00E+01	5.03E-05		
		G" (Pa)		40		G' (Pa)		
	1.00E-02	5.12E+01	2.86E-02	9.96E-01	1.00E-02	1.25E+00	2.40E-03	9.91E-01
	1.00E-01	1.43E+01			1.00E-01	9.11E-03		
	1.00E+00	6.07E+00			1.00E+00	1.05E-04		
	1.00E+01	2.39E+00				G" (Pa)		
15		G' (Pa)			1.26E-02	5.85E-01	8.90E-03	9.28E-01
	1.00E-02	3.87E+01	3.04E-02	9.99E-01	1.00E+01	4.90E-04		
	1.00E-01	1.34E+01			45	G' (Pa)		
	1.00E+00	3.96E+00			1.00E-02	9.59E-01	2.10E-03	9.88E-01
	1.00E+01	2.49E+00			4.30E-01	4.33E-02		
		G" (Pa)			1.85E-01	3.64E-04		
	1.00E-02	4.77E+01	2.73E-02	9.97E-01	7.94E-01	1.69E-04		
	1.00E-01	1.28E+01				G" (Pa)		
	1.00E+00	4.50E+00			1.59E-02	4.43E-01	2.40E-03	9.73E-01
	1.00E+01	1.51E+00			1.00E+01	2.49E-04		
20		G' (Pa)						
	1.00E-02	3.24E+01	2.43E-02	9.99E-01				
	1.00E-01	1.04E+01						
	1.00E+00	2.62E+00						
	1.00E+01	1.40E+00						
		G" (Pa)						
	1.00E-02	3.98E+01	1.74E-02	9.97E-01				
	1.00E-01	9.86E+00						
	1.00E+00	2.92E+00						
	1.00E+01	8.23E-01						

## ANEXO B

### LA APROXIMACIÓN DE NINOMIYA – FERRY

Considerando la teoría de la viscoelasticidad lineal se han desarrollado métodos para calcular el espectro de relajación,  $H$ , y el espectro de retardación,  $L$ , a partir de datos dinámicos. Hasta antes de la publicación del método propuesto por Ninomiya y Ferry (1959) todos los métodos consistían en obtener las derivadas de las curvas de las funciones viscoelásticas, módulo de almacenamiento y módulo de pérdida. El método de Ninomiya y Ferry es una alternativa a estos métodos que hacen uso de derivadas de datos experimentales y permite calcular  $H$  y  $L$  sin necesidad de dichas derivadas. El método se basa en la obtención de funciones de aproximación a partir de funciones de intensidad y de combinación que a su vez están relacionadas entre sí por aproximación de las primeras a la función delta de Dirac. Una condición del método es que los datos experimentales estén igualmente espaciados en la escala logarítmica de frecuencia. Se trata de un método que permite obtener funciones de estado no estacionario a partir de funciones dinámicas. En este anexo sólo se discute la aproximación para obtener el espectro de relajación y el módulo de relajación a partir de los módulos dinámicos. Para obtener el espectro de retardación a partir de dichos módulos se sugiere consultar la referencia original.

#### Fórmulas de aproximación para obtener $H$ a partir de $G''$

El espectro de relajación,  $H$ , y el módulo de pérdida,  $G''$ , están relacionados por la ecuación (B.1)

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega\lambda}{1 + \omega^2\lambda^2} H d \ln \lambda \quad (B.1)$$

en esta ecuación  $\lambda$  es el tiempo de relajación y  $\omega$  es la frecuencia. El kernel de la integral es llamado función de intensidad y está definido por

$$f'' = \frac{\omega\lambda}{1 + \omega^2\lambda^2} \quad (B.2)$$

La Figura B.1 muestra la forma de esta función para un intervalo de valores de  $\omega\lambda$ . La función es simétrica, tiene un máximo para  $\omega\lambda = 1$  y tiende a cero en ambos extremos cuando la abscisa está en escala logarítmica. Las combinaciones lineales de la ecuación (B.1) dadas por Ninomiya y Ferry son

$$C \left\{ \left( 1 + \frac{1}{a^2} \right) G''(\omega) - \frac{1}{a} \left[ G''(\omega) + G''\left(\frac{\omega}{a}\right) \right] \right\} = C \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(a^4 - 1)(a^2 - 1)\omega^3 \lambda^3}{a^4(a^{-2} + \omega^2 \lambda^2)(1 + \omega^2 \lambda^2)(a^2 + \omega^2 \lambda^2)} H d \ln \lambda \quad (B.3)$$

donde C y a son constantes con  $a > 1$ . Para simplificar el tratamiento la constante C se escoge de tal manera que sea posible normalizar el kernel de la ecuación (B.3), es decir, se escoge C tal que

$$C = \left( \frac{2}{\pi} \right) \left[ \frac{a}{a-1} \right]^2$$

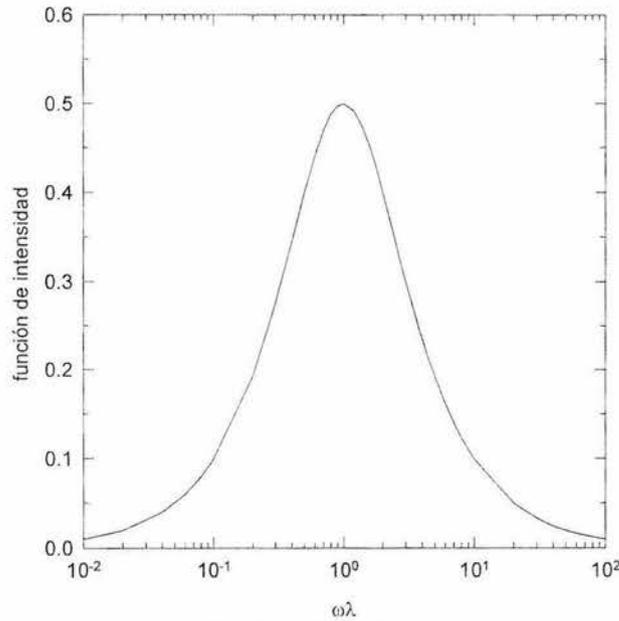


Figura B.1. Función intensidad de la ecuación (B.1).

de forma que

$$C \left[ \frac{(a^4 - 1)(a^2 - 1)}{a^4} \right] = \left( \frac{2}{\pi} \right) \left[ \frac{a}{a-1} \right]^2 \left[ \frac{(a^4 - 1)(a^2 - 1)}{a^4} \right]$$

$$C \left[ \frac{(a^4 - 1)(a^2 - 1)}{a^4} \right] = \left( \frac{2}{\pi} \right) \left[ \frac{(a^2 + 1)(a + 1)^2}{a^2} \right]$$

y por lo tanto la función intensidad normalizada es

$$f_1'' = \frac{2(1+a^2)(1+a)^2}{\pi a^2} \frac{\omega^3 \lambda^3}{(a^{-2} + \omega^2 \lambda^2)(1 + \omega^2 \lambda^2)(a^2 + \omega^2 \lambda^2)} \quad (\text{B.4})$$

y la función de combinación normalizada es

$$F_1'' = \frac{2}{\pi} \left\{ G''(\omega) - \frac{a}{(a-1)^2} \left[ G''(a\omega) + G''\left(\frac{\omega}{a}\right) - 2G''(\omega) \right] \right\} \quad (\text{B.5})$$

La Figura B.2 muestra la función intensidad normalizada para diferentes valores de la constante  $a$ . Independientemente del valor de  $a$ , todas las curvas son simétricas y tienen un máximo para  $\omega\lambda = 1$ . Las curvas de la Figura B.2 son más estrechas que la curva de la función original (Figura B.1) y la estrechez se hace mayor conforme  $a$  tiende a 1. De hecho las curvas se ensanchan y el máximo disminuye conforme  $a$  se aleja de la unidad. En los límites cuando  $a$  tiende tanto a 1 como a infinito, las funciones dadas por (B.4) y (B.5) son

$$f_1''(a=1) = \frac{2}{\pi} \frac{8\omega^3 \lambda^3}{(1 + \omega^2 \lambda^2)^3} \quad (\text{B.6})$$

$$f_1''(a=\infty) = \frac{2}{\pi} \frac{\omega\lambda}{(1 + \omega^2 \lambda^2)} \quad (\text{B.7})$$

$$F_1''(a=1) = \frac{2}{\pi} \left[ G''(\omega) - \frac{d^2 G''(\omega)}{d \ln \omega^2} \right] \quad (\text{B.8})$$

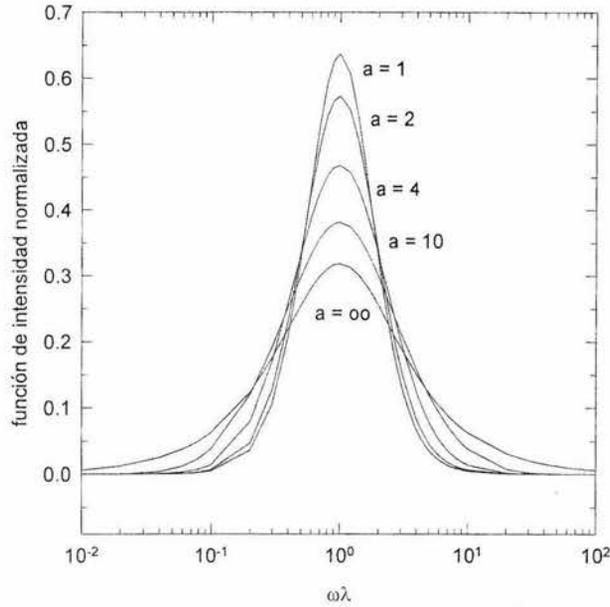


Figura B.2. Función intensidad normalizada de la ecuación (B.4).

$$F_1''(a = \infty) = \frac{2}{\pi} G''(\omega) \quad (\text{B.9})$$

Las ecuaciones (B.6) a (B.9) constituyen las primeras aproximaciones para obtener H. La segunda aproximación se obtiene considerando dos situaciones. La primera es que las constantes  $(1 + 1/a^2)$  y  $1/a$  que multiplican a  $G''$  del lado izquierdo de la igualdad de la ecuación (B.3) se escogen de tal modo que las asíntotas de las funciones intensidad correspondientes a los términos  $(1 + 1/a^2)G''(\omega)$  y  $(1/a)[G''(a\omega) + G''(\omega/a)]$  en dicha ecuación coincidan en ambos lados del eje de las abscisas. La segunda es que  $f_1''$  tiene dos asíntotas con pendientes  $+3$  y  $-3$  cuando la Figura B.2 se representa en escalas log-log. Por lo tanto considerando estas dos situaciones, las funciones intensidad que proporcionan la segunda aproximación para el espectro de relajación H son

$$f_2'' = \frac{2}{\pi} \frac{(1+a)^3(1+a^2)^2(1+a^3)(1+a^4)}{a^6(1+a+a^2)} \frac{\omega^5 \lambda^5}{(a^{-4} + \omega^2 \lambda^2)(a^{-2} + \omega^2 \lambda^2)(1 + \omega^2 \lambda^2)(a^2 + \omega^2 \lambda^2)(a^4 + \omega^2 \lambda^2)} \quad (\text{B.10})$$

$$F_2'' = \frac{a^6 + 1}{(a^3 - 1)^2} F_1''(\omega) - \frac{a^3}{(a^3 - 1)^2} \left[ F_1''(a\omega) + F_1''\left(\frac{\omega}{a}\right) \right] \quad (\text{B.11})$$

con  $F''_1(\omega)$  dado por la ecuación (B.5). En los límites cuando  $a$  tiende a 1 y a infinito, las funciones son

$$f''_2(a=1) = \frac{2}{\pi} \frac{128}{3} \frac{\omega^5 \lambda^5}{(1 + \omega^2 \lambda^2)^5} \quad (\text{B.12})$$

$$f''_2(a=\infty) = \frac{2}{\pi} \frac{\omega \lambda}{(1 + \omega^2 \lambda^2)} \quad (\text{B.13})$$

$$H''_2(a=1) = \frac{2}{\pi} \left[ G''(\omega) - \frac{10}{9} \frac{d^2 G''(\omega)}{d \ln \omega^2} + \frac{1}{9} \frac{d^4 G''(\omega)}{d \ln \omega^4} \right]_{\omega=1/\lambda} \quad (\text{B.14})$$

$$H''_2(a=\infty) = \frac{2}{\pi} G''(\omega) \Big|_{\omega=1/\lambda} \quad (\text{B.15})$$

Es posible obtener aproximaciones de mayor orden repitiendo el procedimiento.

### Fórmulas de aproximación para obtener H a partir de G'

El espectro de relajación, H, y el módulo de almacenamiento,  $G'$ , están relacionados por la ecuación (B.16)

$$G'(\omega) = G_0 + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} H d \ln \lambda \quad (\text{B.16})$$

en esta ecuación  $\lambda$  es el tiempo de relajación,  $\omega$  es la frecuencia y  $G_0$  es el módulo de equilibrio. El kernel de la integral es llamado función de intensidad y está definido por

$$f' = \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (\text{B.17})$$

Si se hacen combinaciones lineales de la ecuación (B.16) es posible obtener la siguiente relación.

$$C \left[ G'(a\omega) - G'\left(\frac{\omega}{a}\right) \right] = C \int_{-\infty}^{\infty} \frac{a^4 - 1}{a^2} \frac{\omega^2 \lambda^2}{(a^{-2} + \omega^2 \lambda^2)(a^2 + \omega^2 \lambda^2)} H d \ln \lambda \quad (\text{B.18})$$

Las funciones de intensidad y de combinación normalizadas para la primera aproximación se obtienen a partir de la ecuación (B.18). Dichas funciones son

$$f_1' = \frac{a^4 - 1}{2a^2 \ln a} \frac{\omega^2 \lambda^2}{(a^{-2} + \omega^2 \lambda^2)(a^2 + \omega^2 \lambda^2)} \quad (\text{B.19})$$

$$F_1' = \frac{1}{2 \ln a} \left[ G'(a\omega) - G'\left(\frac{\omega}{a}\right) \right] \quad (\text{B.20})$$

La Figura B.3 muestra el comportamiento de la ecuación (B.19) para diferentes valores de  $a$ . Cuando  $a = 1$  la función no está definida debido a la presencia de una función logarítmica en el denominador de la ecuación (B.19). Sin embargo, cuando  $a$  tiende a 1 se obtiene la curva con el máximo más grande. Por otro lado cuando  $a$  tiende a infinito la curva se aplana hasta un valor constante sin que haya un máximo. Para valores de  $a$  entre estos límites las curvas son simétricas y tienen un máximo para  $\omega\lambda = 1$ . Las curvas de la Figura B.3 son más estrechas conforme  $a$  tiende a 1. En el límite cuando  $a$  tiende a 1, las funciones dadas por (B.19) y (B.20) son

$$f_1'(a = 1) = \frac{2\omega^2 \lambda^2}{(1 + \omega^2 \lambda^2)^2} \quad (\text{B.21})$$

$$H_1'(a = 1) = \left. \frac{dG'(\omega)}{d \ln \omega} \right|_{\omega=1/\lambda} \quad (\text{B.22})$$

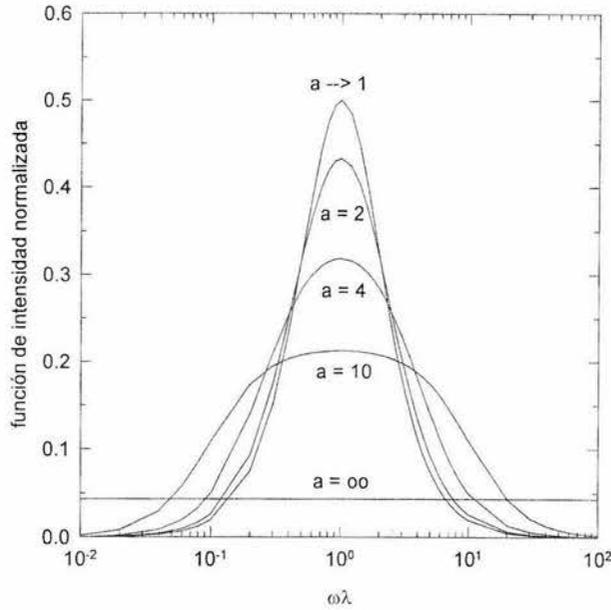


Figura B.3. Función intensidad normalizada de la ecuación (B.19).

Repitiendo el procedimiento es posible obtener la segunda aproximación. En este caso las funciones normalizadas son

$$f_2' = \frac{(a^6 - 1)(a^4 + 1)(a^2 + 1)}{2a^6 \ln a} \frac{\omega^4 \lambda^4}{(a^{-4} + \omega^2 \lambda^2)(a^{-2} + \omega^2 \lambda^2)(a^2 + \omega^2 \lambda^2)(a^4 + \omega^2 \lambda^2)} \quad (\text{B.23})$$

$$H_2' = \frac{G'(a\omega) - G'\left(\frac{\omega}{a}\right)}{2 \ln a} - \frac{a^2}{(a^2 - 1)^2} \left[ \frac{G'(a^2\omega) - G'\left(\frac{\omega}{a^2}\right)}{2 \ln a} - 2 \left[ G'(a\omega) - G'\left(\frac{\omega}{a}\right) \right] \right] \Bigg|_{\omega=1/\lambda} \quad (\text{B.24})$$

Las ecuaciones (B.14) y (B.24) son aproximaciones para el cálculo del espectro de relajación a partir de datos experimentales de  $G'$  y  $G''$  vs  $\omega$ . La incertidumbre en el cálculo del espectro de relajación depende del valor de la constante  $a$ . De acuerdo con el análisis de Ninomiya y Ferry, el intervalo de valores de  $a$  para el cual las aproximaciones anteriores pueden usarse con razonable confianza está entre 1.5 a 2.5, lo que significa que  $\log a$  se ubica entre 0.2 y 0.4.

## Fórmulas de aproximación para obtener el módulo de relajación a partir de datos dinámicos

La relación entre el módulo de almacenamiento,  $G'$ , el módulo de relajación,  $G(t)$ , y el espectro de relajación,  $H$ , está dada por la ecuación

$$G'(\omega) - G(t)|_{t=1/\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} - e^{-(1/\omega\lambda)} \right] H d \ln \lambda \quad (\text{B.25})$$

Como en las secciones anteriores en este caso es también posible definir las funciones intensidad para las diferentes aproximaciones. La función intensidad de la ecuación (B.25) es

$$K_D(\omega\lambda) = \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} - e^{-(1/\omega\lambda)} \quad (\text{B.26})$$

La Figura B.4 muestra la forma de esta función. El valor máximo de esta función es 0.194 y ocurre para  $\omega\lambda = 2.24$ . El área bajo la curva es igual a la constante de Euler, 0.5772. En el caso del módulo de pérdida la función intensidad está dada por

$$K_I(\omega\lambda) = \frac{\omega\lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (\text{B.27})$$

La forma de esta función se muestra en la Figura B.1. El valor máximo de esta función es 0.5 y ocurre para  $\omega\lambda = 1.0$ . El área bajo la curva es igual a  $\pi/2$ .

La Figura B.5 muestra las funciones intensidad dadas por las ecuaciones (B.26) y (B.27) en escalas logarítmicas. Las formas de estas funciones sugieren que es posible sobreponerlas a condición de desplazar alguna de ellas tanto vertical como horizontalmente. Por ejemplo, si se desplaza  $K_I$ , entonces es posible plantear que

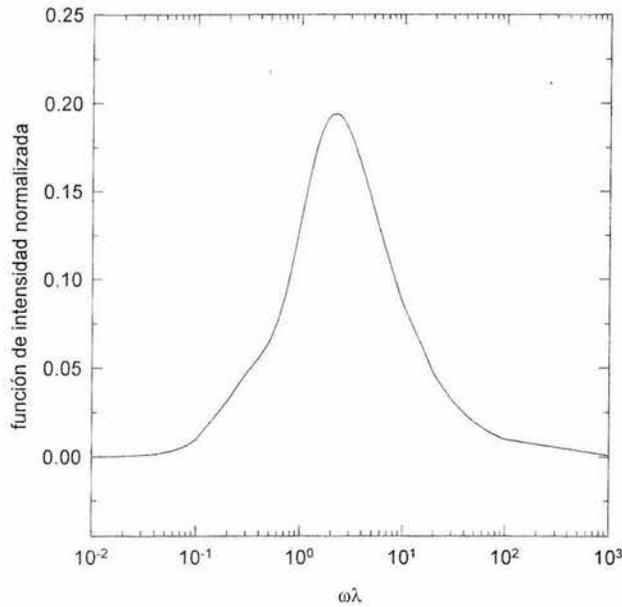


Figura B.4. Función intensidad normalizada de la ecuación (B.26).

$$K_D(\omega\lambda) \cong a_1 K_I(b_1 \omega\lambda) \quad (\text{B.28})$$

donde  $a_1$  es el desplazamiento vertical y  $b_1$  es el desplazamiento horizontal. El área bajo la curva de la función  $K_D$  dividida entre el área bajo la curva de la función  $K_I$  es 0.367 así que este valor podría ser asignado a la constante  $a$ , mientras que a  $b$  se le asignaría el valor 0.446 debido a que los máximos para  $K_D$  y  $K_I$  ocurren para valores de  $\omega\lambda$  de 2.24 y 1.00, respectivamente. Sin embargo, es deseable que ambas constantes tengan el mismo valor ya que ambas curvas en la Figura B.5 casi coinciden y tienen pendientes iguales a 1 para valores grandes de  $\omega\lambda$ . Bajo esta consideración

$$K_D(\omega\lambda) \cong a_1 K_I(a_1 \omega\lambda) \quad (\text{B.29})$$

con

$$0.367 < a_1 < 0.446$$

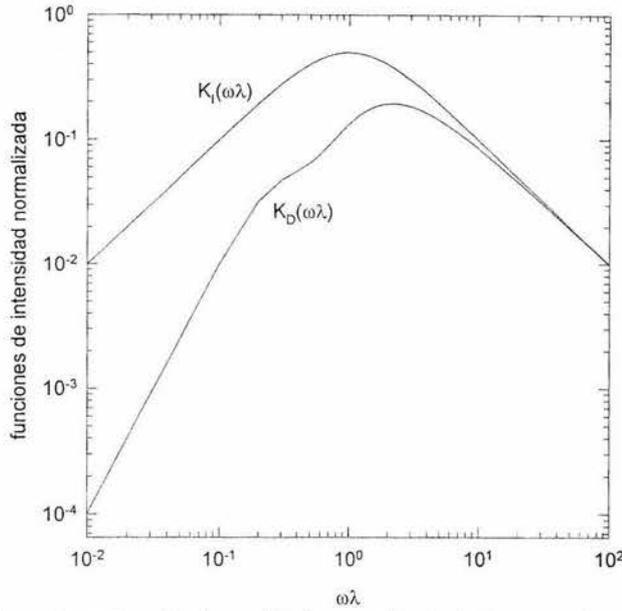


Figura B.5. Función intensidad normalizada de las ecuaciones (B.26) y (B.27).

Entonces la fórmula de aproximación para el módulo de relajación a partir de datos dinámicos quedaría expresada como

$$G'(\omega) - G(t)|_{t=1/\omega} \cong a_1 G''(a_1 \omega) \quad (B.30)$$

La exactitud de esta aproximación depende del valor de  $a_1$  y de la forma de  $H$  la cual no puede conocerse o suponerse *a priori*. Por ello es muy difícil determinar un único valor de  $a_1$  que minimice el error inherente de la aproximación. Sin embargo, es posible calcular el valor de  $a_1$  que minimiza el valor absoluto de la diferencia entre  $K_D(\omega\lambda)$  y  $a_1 K_I(a_1 \omega\lambda)$ . Dicho valor es 0.384 (ver referencia original), pero para simplificar el análisis el valor se redondea a 0.40. La Figura B.6 muestra las gráficas de  $K_D(\omega\lambda)$  y  $0.40 K_I(0.40 \omega\lambda)$ . Notamos como para  $\omega\lambda > 0.1$  las funciones se empalman de manera casi total, mientras que para valores inferiores de 0.1 las funciones divergen. Para reducir esa divergencia las ecuaciones (B.29) y (B.30) se modifican introduciéndoles términos adicionales

$$K_D(\omega\lambda) \cong a_1 K_I(a_1 \omega\lambda) - \frac{a_2 b_2 \omega\lambda}{[1 + (b_2 \omega\lambda)^2]} \quad (B.31)$$

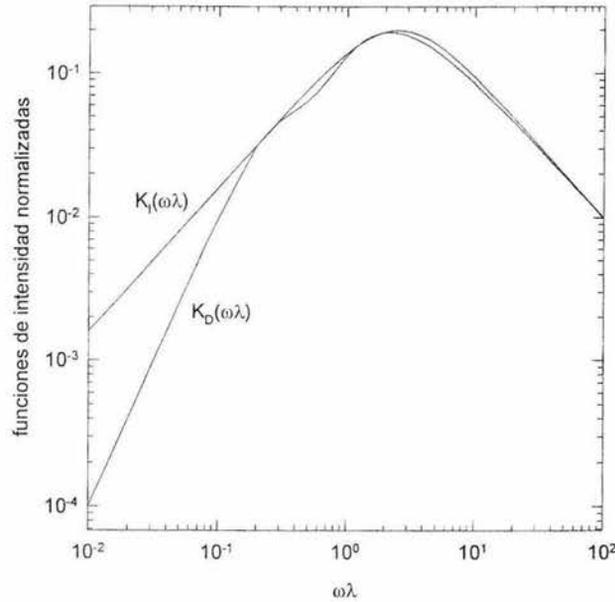


Figura B.6. Función intensidad normalizada de las ecuaciones (B.26) y (B.29).

$$G'(\omega) - G(t) \Big|_{t=1/\omega} \cong a_1 G''(a_1 \omega) - a_2 G''(b_2 \omega) \quad (B.32)$$

Esos términos contienen nuevas constantes  $a_2$  y  $b_2$  cuyos valores deben determinarse con el objeto de reducir la divergencia. Cuando  $b_2$  se hace arbitrariamente igual a 10 el valor de  $a_2$  es 0.014. En este caso ambas constantes no tienen el mismo valor, pero la contribución de los términos adicionales, que contienen a dichas constantes, a la divergencia de las funciones es despreciable para valores grandes de  $\omega\lambda$ , mientras que para valores pequeños su presencia reduce la divergencia entre las funciones. Por último, las formulas de aproximación son

$$K_D(\omega\lambda) \cong 0.40K_1(0.40\omega\lambda) - 0.014K_1(10\omega\lambda) \quad (B.33)$$

$$G'(\omega) - G(t) \Big|_{t=1/\omega} \cong 0.40G''(0.40\omega) - 0.014G''(10\omega) \quad (B.34)$$

La Figura B.7 muestra, además de las funciones mostradas en la Figura B.6, la función intensidad dada por la ecuación (B.33). La inclusión de un término adicional, tiene por efecto reducir la

divergencia ya comentada en la Figura B.6. La ecuación (B.34) puede entonces usarse para calcular el módulo de relajación a partir de los módulos dinámicos.

$$G(t) \Big|_{t=1/\omega} \cong G'(\omega\lambda) - 0.40G''(0.40\omega) + 0.014G''(10\omega) \quad (\text{B.35})$$

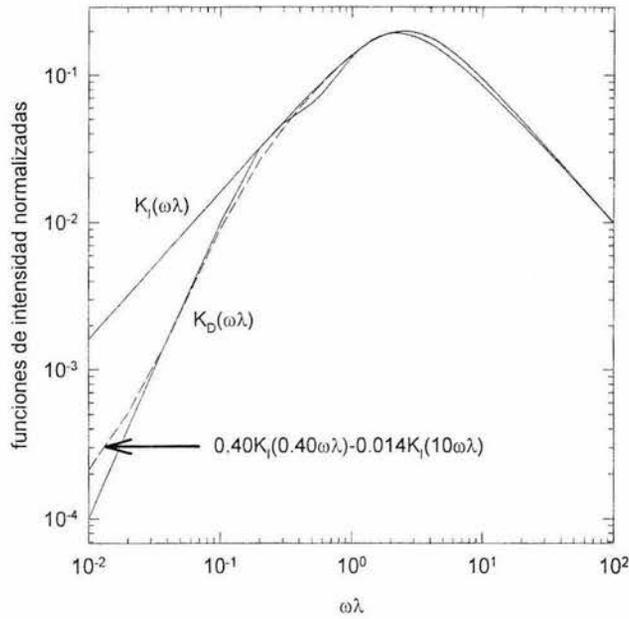


Figura B.7. Función intensidad normalizada de las ecuaciones (B.26), (B.29) y (B.33).