



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**TEORÍA DE PERCOLACIÓN Y SUS APLICACIONES EN
INGENIERÍA EN ALIMENTOS**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO EN ALIMENTOS
P R E S E N T A :
MARIBEL BALLESTEROS OLGUIN**

ASESOR: DRA. MARIA DEL CARMEN VALDERRAMA BRAVO

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

AGRADECIMIENTO

A Dios, por permitirme alcanzar una meta más en mi vida.

A la FESC-C1 UNAM por permitirme cursar mis estudios de ingeniería en alimentos y a cada uno de los profesores que me enseñaron durante mi estancia en la universidad. Gracias a todos.

Agradezco a mi asesor de Tesis, Dra. Ma. del Carmen Valderrama Bravo por su conocimientos, su orientación, su manera de trabajar, su persistencia, su paciencia y motivación, han sido fundamentales para mi formación como Ingeniera en alimentos. Así como sentirme en deuda con ella por todo el tiempo que ha durado esta Tesis.

A mis compañeros, amigos presentes y pasados quienes sin esperar nada a cambio compartieron sus conocimientos, alegrías y tristezas. A ti David[†] aunque ya no estas aquí estuviste a mi lado y querías que mi sueño se hiciera realidad.



DEDICATORIAS

Dedico esta tesis con todo mi amor y cariño a mis padres Sergio Ballesteros Sánchez y Benita Olguin Hernández, que siempre me han apoyado incondicionalmente en la parte moral y económica para poder llegar a ser una profesionista

A mi amada hija Itzia Yoali por ser mi fuente de motivación e inspiración para poder superarme cada día más y así poder luchar para que la vida nos depara un futuro mejor.

A mis hermanos YANET, ANA KAREN, IVAN BALLESTEROS OLGUIN, por el apoyo que siempre me brindaron día a día en el transcurso de cada año de mi carrera universitaria.



ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
OBJETIVOS	4
Capítulo I Teoría de percolación	5
1.1 Concepto de percolación	5
1.2 Factores que influyen en percolación	6
1.2.1 Dimensión	6
1.2.2 Geometría	7
1.2.3 Número de Coordinación (Z)	8
1.2.4 Tipos de percolación	9
1.2.5 Tipo de sistema	12
1.3 Umbrales de percolación	15
1.3.1 Exponentes críticos y leyes de escalamiento	16
1.4 Procesos de transporte y su relación con percolación	19
Capítulo II Aplicaciones en sistemas inorgánicos y orgánicos	21
2. Sistemas inorgánicos	21
2.1.1 Simulaciones y modelación	21
2.1.2 Semiconductores	22
2.1.3 Mecánica de rocas	23
2.1.4 Efecto de la percolación en las propiedades mecánicas de hule	23
2.1.5 Percolación y umbrales en películas de nanopartículas	27
2.2 Sistemas orgánicos	29
2.2.1 Cinética de liberación en fármacos	29
2.2.2 Propiedades mecánicas de tabletas farmacéuticas	32
2.2.3 Conductividad de percolación	37
Capítulo III Aplicaciones en ingeniería en alimentos	39
3.1 Percolación en el proceso de nixtamalización	39
3.2 Aplicación de la teoría de percolación a filtración de najayote	42
3.3 Obtención de extracto de café por percolación	48
3.4 Interacciones electrostáticas en la concentración de percolación crítica (C_p) de geles fibrilares de lactoglobulina β	51

3.5	Análisis sobre formación de geles a partir de percolación	55
	Capítulo IV Análisis de las aplicaciones de percolación	58
	CONCLUSIONES	64
	REFERENCIAS	65

NDICE DE FIGURAS

1.1	Sistemas en diferentes dimensiones a) 2D b) 3D c) Fractal	6
1.2	Modelos de redes regulares 2D: a) Red Bethe, b) Red panal, c) Red cuadrada, d) Red Kagomé y e) Red triangular	7
1.3	Modelos de redes irregulares en 2D. a) Queso suizo, b) Varonoi	8
1.4	Red panal de $Z=3$	8
1.5	Estructuras cúbicas. a) Centrada en el cuerpo del CsCl con $Z=8$ b) Centrada en las caras (Diamante) con $Z=4$	9
1.6	Red cuadrada 2D	9
1.7	Formación de clusters finitos	10
1.8	Formación de cluster infinito	10
1.9	Red cuadrada de enlaces rotos	11
1.10	Conjunto de clusters finitos formados por nodos a) 2 nodos, b) 7 nodos, c) 2 nodos, d) 9 nodos, e) 4 nodos, f) 8 nodos y g) 4 nodos.	11
1.11	Malla de nodos pares, impares.	12
1.12	Malla de nodos ocupados.	13
1.13	Malla de sistema desordenado.	13
1.14	Malla de un sistema ordenado que percola	14
1.15	Sistemas que percolan a diferentes parámetros de orden	15
2.1	Micrografía obtenida en SEM de la muestra extraída. a) 47.5/47.5/5. b) 40/40/20. c) 37.5/37.5/25. d)35/35/30.	25
2.2	Cambio de la pendiente en la extracción de hule.	26
2.3	Auto-ensamblaje de nanopartículas	27
2.4	Micrografía de la superficie de una de las caras de los comprimidos conteniendo 10% p/p de fármaco a 500X	31
2.5	Conductividad en el sistema de PEG 200/PEG 6000	33
2.6	Cepa <i>S. platensis</i> de Laporte en la dilución alta en nutrientes (microscopía de luz, bar 10 μm)	37
3.1	Calcio y absorción de agua como una función del tiempo de reposo a 72, 82 y 92°C a) Grano entero de maíz b) Pericarpio de maíz c) Ganancia de peso (contenido de humedad) en grano de maíz.	40
3.2	Imágenes de SEM de granos de maíz con tratamiento alcalino a-b) 7 h a 72°C, (400x, 1000x); c-d) 4 h a 82°C, (400x, 1000x); e-f) 3.5 h a 92°C, (400x,	42

	1000x).	
3.3	a) Volumen de filtración de nejayote en función del tiempo b) Tiempo total de filtración en función del espesor de precapa	44
3.4	Volumen de nejayote filtrado en función del tiempo de filtración a) Presión 63.77 kPa b) Presión 98.10 kPa c) Presión 132.44 kPa	45
3.5	a) Tiempo total de filtración en función de la presión b) Tiempo total de filtración en función de la dosificación c) Representación de rutas de percolación	47
3.6	G' esfuerzo para diversas concentraciones de β -lg y 0.01 M fuerza iónica	53
3.7	TEM micrografía de β -lg a pH2 y varias fuerzas ionicas: A) 0.01M; B) 0.02M; C) 0.03M; D) 0.04M; E) 0.05M; F) 0.06; G) 0.07M; H) 0.08M; I) 0.09M; J) 0.10M.	55
3.8	Hélice del colágeno hecha de tres moléculas entrelazado de gelatina.	56
3.9	Estructura de un gel.	57
3.10	Modelo de la formación de gel basado en la teoría de percolación	58

RESUMEN

Al paso de los años la teoría de percolación ha sido una herramienta para comprender fenómenos físicos y químicos con aplicaciones en ingeniería con base en el análisis de modelos matemáticos. Ejemplos donde la percolación está presente, son epidemias por contagio, propagación de fuegos, fractura de suelos, formación de geles.

En el presente trabajo se realizó una investigación documental en relación a la teoría de percolación y sus aplicaciones en sistemas inorgánicos, orgánicos y en alimentos.

Un modelo sencillo para la comprensión de la percolación se aplica en polímeros, en donde se describe cómo monómeros muy cercanos, considerados como sitios que reaccionan para formar enlaces químicos. A través de la formación de nuevos enlaces se forman moléculas de mayor tamaño que son llamados *clusters*, los cuales pueden formar islas o bien formar rutas o trayectorias de percolación, las cuales se manifiestan por un cambio drástico ya sea físico o químico. El punto crítico donde ocurren estos cambios se conoce como umbral de percolación.

La aplicación en sistemas inorgánicos comprende la simulación, modelación, semiconductores, mecánica de rocas, propiedades mecánicas de hule. En el sistema orgánico se consideran la cinética de liberación en fármacos, las propiedades mecánicas de tabletas farmacéuticas y conductividad de percolación.

En la aplicación de ingeniería en alimentos se identifican puntos críticos donde ocurren cambios drásticos que influyen en las condiciones y optimización de procesos. Se muestra la percolación en los procesos de nixtamalización, filtración de nejayote, extracción de café, interacción electrostática en la concentración de percolación crítica de geles fibrilares de lactoglobulina y en el análisis sobre formación de geles.

INTRODUCCIÓN

Los problemas estudiados por la teoría de percolación pertenecen a los llamados fenómenos críticos, caracterizados por un punto crítico en el cual las propiedades del sistema cambian abruptamente. En este punto crítico se determinan una serie de propiedades con arreglo a la geometría del desorden y, gracias a que esta geometría no depende de la estructura atómica de las sustancias, posee propiedades universales iguales para muchos sistemas completamente diferentes (Efros, 1987). La percolación es el modelo más sencillo para un número considerable de fenómenos físicos, en los cuales el desorden está presente (Stauffer & Aharony, 1994).

Ortiz et al. (2003) consideran que durante la percolación de un sistema, se presenta una colección de nodos o sitios distribuidos en el espacio. Estos sitios están ligados entre sí de manera aleatoria y pueden estar ocupados por sólidos o poros. Se da por hecho que a una composición específica, los sólidos o poros forman una trayectoria continua en el sistema, la cual está asociada con cambios en las propiedades físicas, químicas y mecánicas del sistema (Busignies et al., 2007). La teoría de percolación se está aplicando en comprimidos farmacéuticos con la finalidad de optimizar su proceso, determinando la influencia del tamaño de partícula sobre los umbrales de percolación, manifestados en los tiempos de liberación del fármaco y su influencia en el tipo de excipiente empleado (Melgoza, 2005.).

Una posible aplicación de la teoría de percolación en el área de los alimentos se referenció en el trabajo de Laria et al. (2007). En la nixtamalización estos investigadores relacionaron el transporte de calcio hacia el interior del grano durante el tiempo de reposo, con la apertura de nuevas trayectorias por donde se difunde el ion calcio.

Gutiérrez et al. (2007) evidenciaron que durante el proceso de nixtamalización tiene lugar la percolación de pericarpio del grano de maíz. Por su parte, Valderrama-Bravo et al. (2010) mostraron que durante el tiempo de reposo del proceso de nixtamalización existe un tiempo crítico en el cual la absorción de calcio en el pericarpio sufre un cambio drástico. Los análisis de microscopía electrónica de barrido tomados a 1 h de reposo ilustraron la formación de un *cluster* de calcio. La aparición de los micro agujeros mostraron que pueden pasar a través del pericarpio o formar una red interconectada para desarrollar una ruta de percolación. La formación de hoyos favorece la entrada de agua y calcio directamente a las capas más externas del endospermo.

En los últimos años la teoría de los procesos de percolación ha tenido gran interés. Esto es en parte debido a su aplicabilidad: la independencia en el modelo lo hace manejable y a pesar de ello es demasiado realista para modelar muchos medios aleatorios. Es uno de los modelos más sencillos que tiene una transición de fase, y por lo tanto es una herramienta importante para la mecánica estadística. También es importante para comparar con resultados de varios tipos de modelos dependientes y otros procesos sobre medios aleatorios (Faima, 2005).

OBJETIVOS

Objetivo general

Exponer alternativas de aplicación de la teoría de percolación a través de una investigación documental con la finalidad de identificar cambios críticos en sistemas orgánico, inorgánico y alimenticio.

Objetivo particular 1

Analizar la información de la teoría de percolación, describiendo su concepto y factores que influyen en sistemas ordenados y desordenado para la comprensión de estos fenómenos.

Objetivo particular 2

Clasificar las aplicaciones de la teoría de percolación en sistemas inorgánicos y orgánicos, para reconocer los puntos críticos donde ocurren cambios importantes (ejemplo, cambios de fase)

Objetivo particular 3

Determinar la aplicación de la teoría de percolación en ingeniería en alimentos a partir de identificar los puntos críticos donde ocurren cambios drásticos que influyen en las condiciones y optimización de diferentes procesos alimenticios.

1. TEORÍA DE PERCOLACIÓN

1.1 Concepto de percolación

La teoría de percolación es aplicada a diferentes disciplinas científicas, como por ejemplo, física, química, biología e ingeniería es la teoría de percolación (Stauffer y Aharony, 1994).

Efros (1987), realizó uno de los primeros estudios relacionados con la percolación. Este trabajo consistió en hacer pasar gas en un filtro de carbón, en donde se observó que la estructura del filtro de carbón está formada por poros que se unen formando una especie de laberinto. Cuando los poros son anchos y están enlazados entre sí, el gas penetra profundamente en el filtro de carbón. En caso contrario el gas no traspasa la superficie del filtro.

En 1957 la teoría de percolación, que en sus inicios estaba relacionada con la infiltración de un fluido a través de un medio, los científicos ingleses S.R. Broadbent y J.M. Hammersley realizaron investigaciones en el modelado de una piedra porosa a nivel microscópico, con el objetivo de analizar si el centro de la piedra se moja cuando se sumerge en un cubo de agua. Al paso de los años determinaron que la teoría de percolación es necesaria para comprender fenómenos físicos y químicos con aplicaciones en ingeniería (Rozas, 2002).

Una percepción inicial del concepto de percolación es tomado análogamente del efecto del paso del agua a través de un depósito de café en una cafetera percoladora. Los términos fluido y medio se propusieron de manera general: fluido puede ser líquido, vapor, flujo de calor, corriente eléctrica, infección, sistema solar o cualquier fluido que pueda moverse a través de un medio. El medio donde transita el fluido puede ser el espacio poroso de un suelo o de una torta compresible, los poros de un medio filtrante, o un arreglo de árboles (Sahimi, 1994).

La teoría de percolación aplicada a polímeros describe que monómeros muy cercanos (sitios) pueden reaccionar formando enlaces químicos. A través de la formación de nuevos enlaces se forman moléculas de mayor tamaño que son llamados *clusters* o monómeros interconectados. La mezcla de clusters y monómeros aislados representan la fase sol. Sin embargo, en un determinado número de enlaces, los clusters se conectan entre sí de manera abrupta para dar origen a una macromolécula. Esta macromolécula es conocida como gel (Sahimi, 1994).

Ortiz et al. (2003) consideran que durante la percolación de un sistema, se presenta una colección de nodos o sitios distribuidos en el espacio. Estos sitios están ligados entre sí de manera aleatoria y pueden estar ocupados por sólidos o poros. Se da por hecho una composición específica, los sólidos o poros forman una trayectoria continua en el sistema, la cual está asociada con cambios en las propiedades físicas, químicas y mecánicas del sistema (Busignies et al., 2007).

1.2 Factores que influyen en percolación

En la Figura 1.1, se muestra el número de dimensión en el que se puede presentar el fenómeno de percolación.

1.2.1 Dimensión

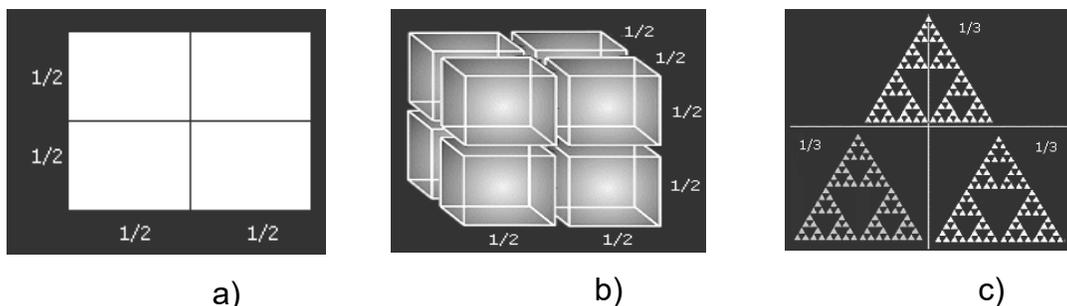


Figura 1.1 Sistemas en diferentes dimensiones a) 2D b) 3D c) Fractal (Pérez-Rea, 2005)

1.2.2 Geometría

La trayectoria o ruta de percolación se aplica a diferentes tipos de redes, ya sea de formas regulares o irregulares, como se muestra en las Figuras 1.2 y 1.3 y se toma la configuración que mejor represente al fenómeno que se va a modelar.

Redes regulares en dimensión 2D

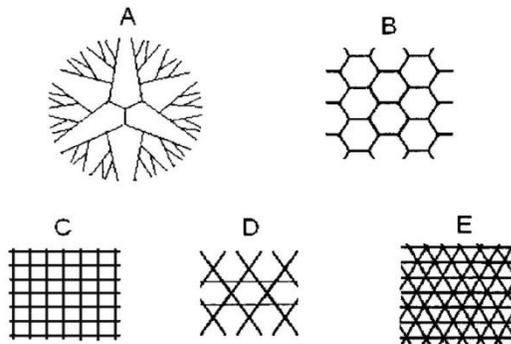


Figura 1.2 Modelos de redes regulares 2D: a) Red Bethe, b) Red panal, c) Red cuadrada, d) Red Kagomé y e) Red triangular (Pérez-Rea, 2005)

Redes regulares en dimensión 3D

Para análisis 3D son utilizadas formas volumétricas como tetraedros o cubos. La combinación de estas formas geométricas, así como la cantidad de nodos y las características de cada elemento finito permite modelar cualquier morfología de continuo, haciendo las mallas más refinadas donde se requiera conocer el comportamiento simulado con mayor detalle (Pérez-Rea, 2005).

Redes irregulares

Cuando se habla de redes irregulares es muy importante la conectividad del sistema por que puede variar de un sitio a otro. La estructura del material no es obvia y redes de estructuras físicas similares a la estructura física del medio, no necesariamente representan el comportamiento del mismo. Uno de los métodos

llamado modelo de queso suizo se ha empleado para determinar la modelación de materiales compuestos de dos o más fases. Otro método conocido como el Poliedro de Varonoi (Figura 1.3) es aplicado a la modelación de percolación en sólidos amorfos y en un tercer método se distribuyen varas conductoras aleatorias, en el que se considera un tipo de desorden continuo, se ha empleado para modelar el flujo de agua a través de fracturas de rocas y predecir la conductividad hidráulica, en la Figura 2 se muestran modelos de redes irregulares 2D (Pérez-Rea, 2005).

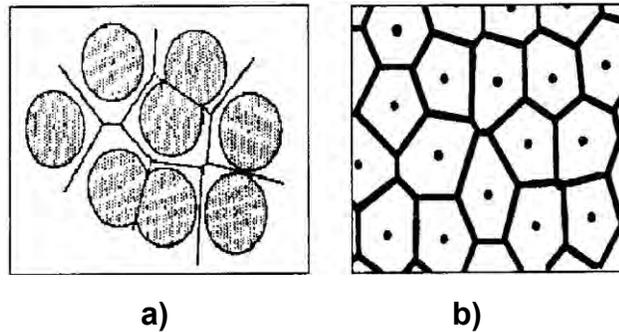


Figura 1.3 Modelos de redes irregulares en 2D. a) Queso suizo, b) Varonoi (Pérez-Rea, 2005)

1.2.3 Número de Coordinación (Z)

El número de coordinación se define como el número de átomos vecinos más próximos y dependiendo de la estructura del sólido va a ser el tipo de morfología que se forma en el sistema, por ejemplo en las Figuras 1.4 y 1.5 se muestran estructuras en dos y tres dimensiones en las que el número de coordinación varia respecto a la posición del átomo.

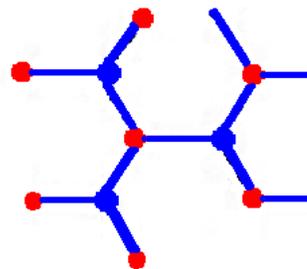
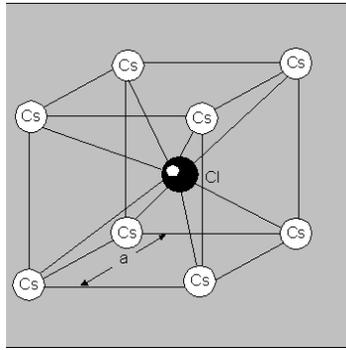
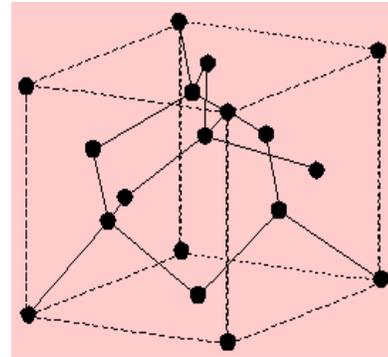


Figura 1.4 Red panal de Z=3



a)



b)

**Figura 1.5 Estructuras cúbicas. a) Centrada en el cuerpo del CsCl con $Z=8$
b) Centrada en las caras (Diamante) con $Z=4$ (Nettelbland, 2003)**

1.2.4 Tipos de percolación

Sitio

Considérese una red de un circuito conductor en un sistema 2D de tamaño $L \times L$ con un valor de " X_n " número de nodos. Cada nodo de la misma está ocupado " X " (se colorea de negro) o no. Si $X=0$, no hay nodos ocupados y por lo tanto no hay conducción entre la red, sin embargo a mayor valor de " X " se tienen más sitios ocupados y puede llegar hasta un valor crítico X_c , tal que el sistema comienza a conducir.

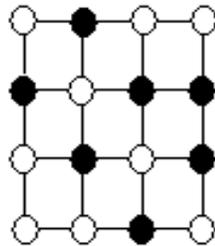


Figura 1.6 Red cuadrada 2D

En la red de la Figura 1.6 se tiene un determinado número de nodos " X ", entonces dos nodos que conducen se hallan enlazados entre sí, en el caso de que permanezcan con sus primeros vecinos nodos de lado situados uno al lado del otro, esto significa que los nodos que conducen más cercanos son los situados horizontalmente o verticalmente, pero no los dispuestos a lo largo de la diagonal,

sin embargo si un vecino de lado es nodo blanco no va conducir y por lo tanto la corriente no va a fluir.

Cuando en un sistema se tienen 1, 2, 3 o raramente 4 nodos que se encuentran enlazados se forman *clusters* finitos, los cuales no están comunicados entre sí. En la malla de la Figura 4 se forman 4 racimos de 1 nodo y 1 racimo de 3 nodos (Efros, 1897).

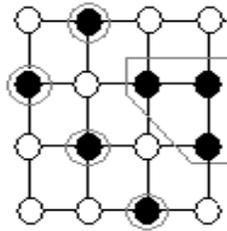


Figura 1.7 Formación de *clusters* finitos

Para que fluya la corriente por todo el sistema es necesario que el número de nodos “X” sea mayor, de tal forma que se llegue a un punto crítico “ X_c ”, en el cual exista una trayectoria que permita conectar los nodos vecinos de un extremo a otro de la malla, sea de forma horizontal o vertical. En el momento en que existe este tipo de conectividad entre los nodos vecinos se forma un único *cluster* infinito y el sistema comienza a percolar, como se muestra en la Figura 1.8.

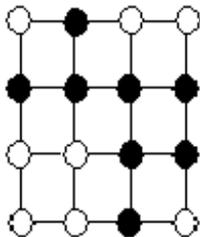


Figura 1.8 Formación de *cluster* infinito

Si $X \ll X_c$ se forman *clusters* finitos y la corriente no fluye

Si $X = X_c$ se forma *cluster* infinito

Si $X > X_c$ la corriente comienza a fluir por todo el sistema.

Enlace

Dos nodos están enlazados, si entre ellos existe un enlace entero o si los mismos permanecen unidos mediante una cadena continua de nudos inmediatos que tienen entre sí enlaces enteros. Si los nodos no forman un par enlazado, significa que el enlace entre ellos está roto. En la Figura 1.9 se muestran los *clusters* que se forman en la red de enlace.

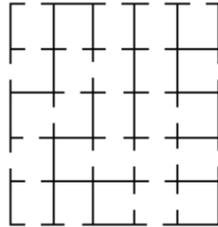


Figura 1.9 Red cuadrada de enlaces rotos

En el caso de la Figura 1.9, se considera “X” a la fracción de enlaces enteros y al igual que en la percolación de sitio, si el valor de “X” es muy pequeño, los enlaces enteros se hallan dispuestos de uno en uno y va a existir una mayor fracción de enlaces rotos, por lo que se van a formar un conjunto de nudos enlazados denominados *clusters* finitos que no van a estar conectados entre sí. En la Figura 1.10 se muestra los *clusters* que se forman en la red de enlace.

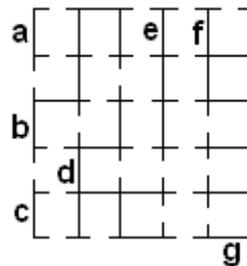


Figura 1.10 Conjunto de *clusters* finitos formados por nodos a) 2 nodos, b) 7 nodos, c) 2 nodos, d) 9 nodos, e) 4 nodos, f) 8 nodos y g) 4 nodos

Cuando el valor de “X” crece, se llega a un punto “ X_c ”, en el que la fracción de enlaces enteros aumenta, llegando a un valor crítico, tal que por arriba de este valor se forma el *cluster* infinito. Si $X=1$, a éste le pertenecen todos los nodos del sistema, es decir todos los enlaces son enteros y se encuentran comunicados en

toda la red, al disminuir “X se empiezan a desprender los nodos y los enlaces se rompen, de tal forma que al llegar al punto crítico “ X_c ” el cluster infinito desaparece por lo que se pierde la conectividad entre los extremos de la red, dando lugar a la formación de pequeños *clusters* finitos.

1.2.5 Tipo de sistema

Para comprender cuando un sistema se considera ordenado o desordenado en teoría de percolación, primero se parte de una malla cuadrada que ocupa nodos pares e impares únicamente y nodos que pueden ser pares o impares, como se muestra en la Figura 1.11.

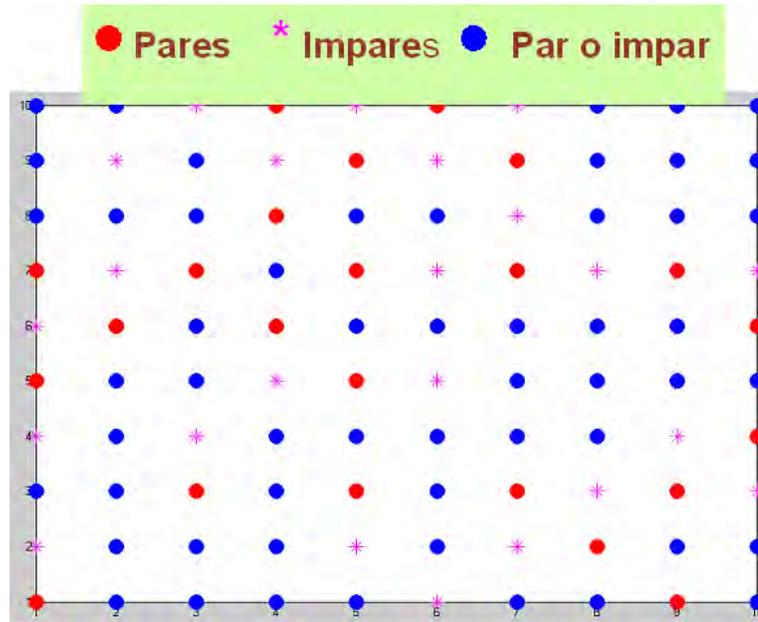


Figura 1.11 Malla de nodos pares, impares

En la malla de la Figura 1.11 se seleccionan los nodos que aleatoriamente son pares o impares y se calcula el porcentaje de nodos ocupados del total de la malla, como se muestra en la Figura 1.12.



Figura 1.12 Malla de nodos ocupados

Un sistema se considera desordenado cuando se forman pequeñas trayectorias sin que exista una conectividad en todo el sistema, como se muestra en la Figura 1.13.

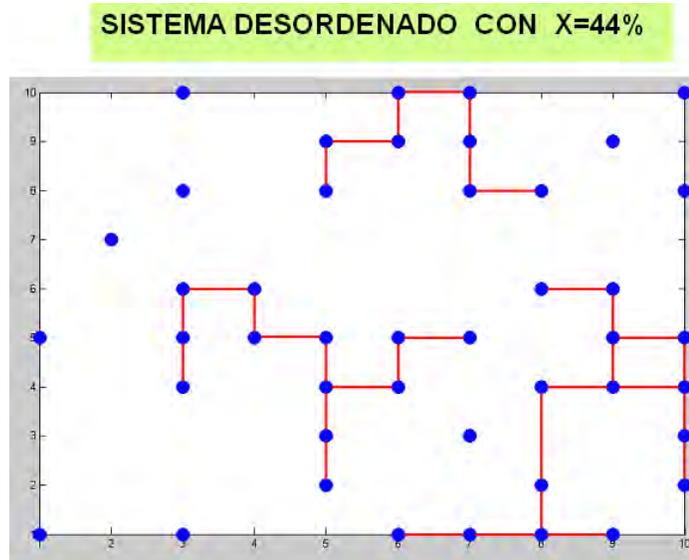


Figura 1.13 Malla de sistema desordenado

En el momento que existe la conectividad en todo el sistema se forma una trayectoria de izquierda a derecha o de la parte superior a inferior, presentándose

la percolación, es entonces cuando se considera al sistema ordenado (Figura 1.14).

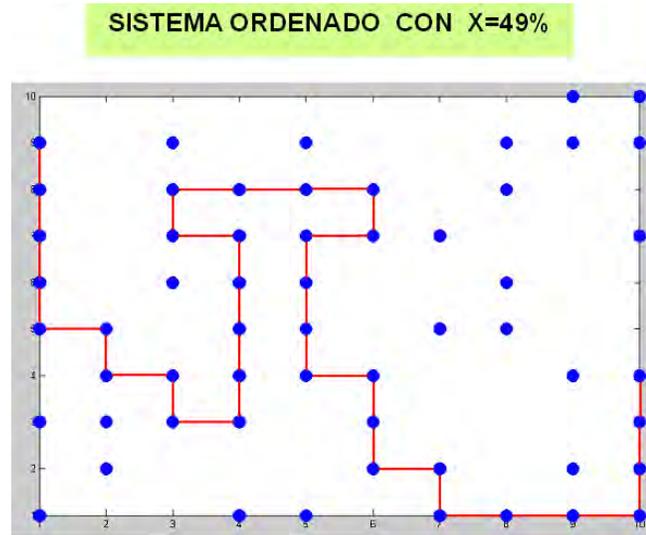


Figura 1.14 Malla de un sistema ordenado que percola

Cuando el sistema percola es importante establecer el parámetro de orden (P_0) que va a relacionar el número de nodos del racimo infinito respecto al total de nodos ocupados en toda la malla; es decir la fracción de nodos ocupados en el racimo que da la trayectoria de percolación al sistema.

$$P_0 = \frac{\text{Nodos del racimo infinito}}{\text{Total de nodos ocupados}}$$

Ec. 1.1

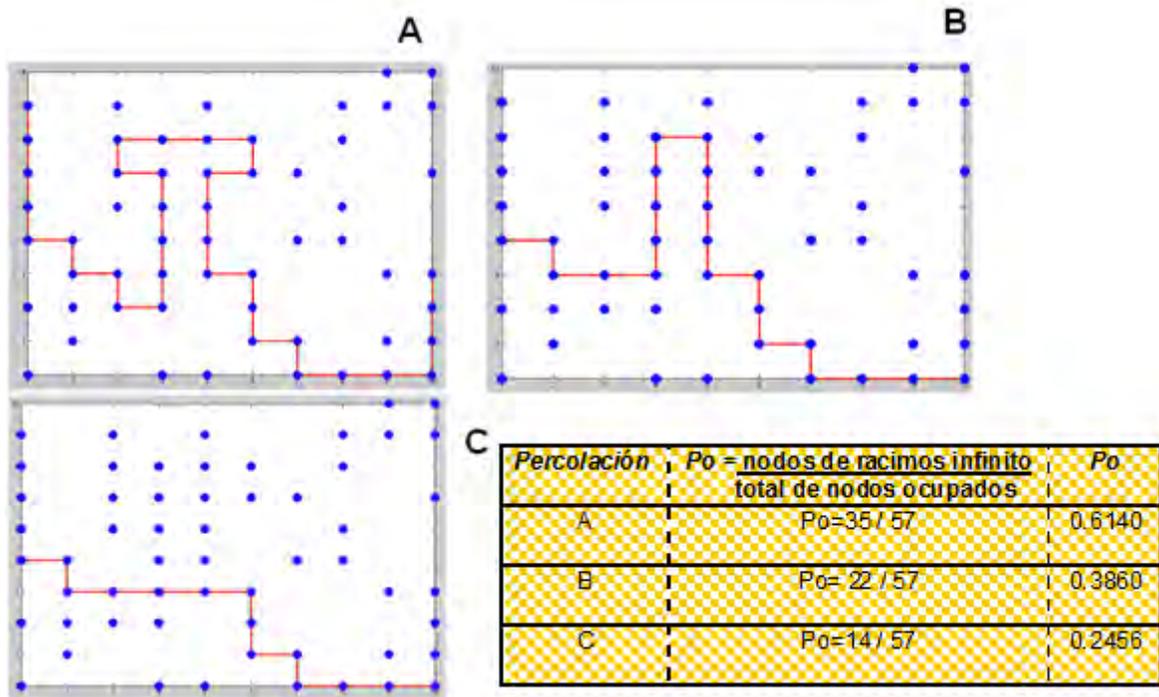


Figura 1.15 Sistemas que percolan a diferentes parámetros de orden

Como se observa en la Figura 1.15 las trayectorias de percolación para los sistemas A, B y C son diferentes y en cada una de ellas va a existir una morfología distinta aunque el porcentaje de nodos ocupados sea el mismo.

Al respecto se podría asumir que la teoría de percolación estudia las trayectorias de un sistema cuando cambia de ser ordenado a desordenado o viceversa modificando su morfología, considerándose la percolación un fenómeno crítico.

1.3 Umbrales de percolación

La teoría de percolación clásica se centra alrededor de dos problemas. En el problema de percolación enlazada (o consolidada), los lazos de la red están ocupados aleatoriamente e independientemente de los otros con probabilidad p (están abiertos al flujo, difusión y reacción, son elementos conductores microscópicos de un compuesto, etc.), o están vacantes (están cerrados al flujo o corriente, o han sido desconectados, son elementos aislantes de un compuesto,

etc.) con probabilidad $1-p$. Para una red grande, estas asignaciones son equivalentes a remover una fracción $1-p$ para todas las ligas al azar. Dos sitios se llaman “conectados” si existe al menos una trayectoria entre ellos consistente únicamente de ligas ocupadas. Un conjunto de sitios ocupados, enlazados por ligas se conoce como “racimo”. Si la red es muy grande, y si p es suficientemente pequeño, el tamaño de cualquier racimo conectado es pequeño. Pero, si p es cercano a 1, la red debería estar completamente conectada, independientemente de la existencia de pequeños agujeros ocasionales. A algunos valores de p bien definidos, existe una transición en la estructura topológica de la red aleatoria a partir de una estructura macroscópicamente desconectada a una conectada; este valor se llama “umbral de percolación enlazada (o consolidada) (Stauffer, 1994).

1.3.1 Exponentes críticos y leyes de escalamiento

Hay dos tipos de exponentes críticos que se pueden distinguir. En el primer grupo de la lista son llamados los exponentes topológicos. Principalmente describen el número, estructura o tamaño de los clústeres. Estos exponentes son completamente universales, que son independientes del tipo de percolación, el tipo de red o los detalles microscópicos del sistema y depende sólo de la dimensión del sistema.

Las leyes de escalamiento son las siguientes:

$$P(p) \propto (p - p_c)^{\beta_p}$$

$$X^A(p) \propto (p - p_c)^{\beta_\mu}$$

$$X^B(p) \propto (p - p_c)^{\beta_\theta}$$

$$\xi_p(p) \propto |p - p_c|^{-\nu}$$

$$S_p(p) \propto |p - p_c|^{-\gamma}$$

$$g_c(p) \propto (p - p_c)^\mu$$

$$G(p) \propto (p - p_c)^f$$

Probabilidad de percolación $P(p)$. Esto es, la probabilidad de que cuando una fracción de ligas ocupadas es p , un sitio dado pertenezca al racimo (percolante) infinito de ligas ocupadas.

Fracción accesible $X^A(p)$. Esto es, la fracción de ligas ocupadas pertenecientes al racimo infinito.

Fracción de soporte $X^B(p)$ Esto es, la fracción de ligas ocupadas en el racimo infinito, el cual lleva el flujo o la corriente. El soporte de un sistema de percolación juega un papel fundamental en sus propiedades de transporte, porque la tortuosidad de las trayectorias del transporte se controla por la estructura del soporte.

Longitud de correlación $\xi(p)$. Esto es, el radio típico de los racimos conectados para $p < p_c$, y la escala de longitud sobre la que la red aleatoria es macroscópicamente homogénea (e.g., la escala de la longitud sobre la cual las propiedades del sistema son independientes de su tamaño lineal L) para $p > p_c$. Entonces, en cualquier simulación Monte Carlo¹ de percolación se debería tener $L \gg \xi p$ para que el resultado sea independiente de L .

Número promedio de clusters de tamaño s , $n_s(p)$. A partir de n_s , existe la probabilidad que un sitio dado sea parte de un s -cluster, un tamaño de agregado principal $S_p(p)$, se puede definir por:

$$S_p(p) = \frac{\sum_s s^2 n_s}{\sum_s s n_s}$$

Ec. 1.2

El otro grupo son las propiedades de transporte, como:

¹ Métodos de Monte Carlo abarcan una colección de técnicas que permiten obtener soluciones de problemas matemáticos o físicos por medio de pruebas aleatorias repetidas. En la práctica, las pruebas aleatorias se sustituyen por resultados de ciertos cálculos realizados con números aleatorios.

Conductividad eléctrica efectiva g_c . Esto es, la conductividad eléctrica de una red de resistencia aleatoria en la cual una fracción p de ligas es conductora y el resto son aislantes. Análogamente, si una red representa el espacio del poro en un medio poroso en el cual una fracción p de los poros está abierta al flujo o la fusión, una difusividad efectiva D_e y una permeabilidad hidrodinámica k se pueden definir.

Módulo elástico efectivo G . Esto es, el módulo elástico de la red en el cual una fracción p de las ligas son elementos elásticos (e.g., resortes), mientras que el resto no tienen rigidez alguna (están cortados) (Sahimi, 1995).

Las propiedades topológicas tales como la fracción accesible o de apoyo se calculan normalmente por simulaciones Monte Carlo. Por ejemplo, Stauffer *et al.* (1982) proporcionan un programa de computadora para calcular $X^A(p)$, mientras Liem y Jan (1988) discuten un método para calcular $X^B(p)$. Las propiedades de transporte, tales como la conductividad efectiva o el módulo elástico, se pueden calcular por simulaciones Monte Carlo o por aproximaciones analíticas.

En las propiedades de transporte existen exponentes que son también en gran medida universales. En algunos casos, sin embargo, dependerá no sólo de la dimensión del sistema, sino también del tipo de percolación.

El valor numérico de cada cantidad de percolación para una p , depende del detalle microscópico del sistema, así como de su número de coordinación. Sin embargo, cerca del umbral de percolación de enlace o sitio, muchas cantidades de percolación obedecen leyes de escalamiento que son en gran medida insensibles a la estructura de la red y de sus detalles microscópicos.

Los exponentes topológicos, que son llamados exponentes críticos, son universales y dependen de la dimensión euclidiana en el espacio y no del tipo de red o de la clase de problema de percolación; por esta razón se les llama también

“universales”. Los exponentes críticos se obtienen de las leyes de potencia que definen el comportamiento de las propiedades de las redes. En la mayoría de los casos y utilizando las ecuaciones anteriores, sólo dos de ellos se calculan a partir de los principios básicos.

1.4 Procesos de transporte y su relación con percolación

Un aislante puro no conduce la corriente eléctrica. La adición de una pequeña cantidad de material conductor no cambia nada, ya que sólo una cierta concentración de material conductor formará un conjunto infinito, que permitirá al material aislante ser conductor, o bien un cambio en su estructura física puede modificar el comportamiento del sistema en aislante a conductor o viceversa. Por ejemplo, la mayoría de los polímeros orgánicos saturados, como el cloruro de polivinilo o polietileno, tienen una conductividad específica muy baja de $\approx 10^{-18}$ s/cm, los cuales se clasifican como aislantes. Los polímeros insaturados o los polímeros con estructura compleja podrían tener mayor conductividad de $\approx 10^{-3}$ - 10^{-2} s/cm y se clasifican como conductores. Los polietilenglicoles están saturados de polímeros, sin embargo, su conductividad en el aire es relativamente alta en el orden de $\approx 10^{-10}$ s/cm. La alta conductividad se explica por un proceso iónico, donde los protones están disponibles y transportados a lo largo de la cadena polimérica. Las condiciones para este proceso son los átomos que aceptan protones (por ejemplo, átomos de oxígeno) y/o temperatura de punto de fusión bajo (flexibilidad de la cadena). La evidencia de la flexibilidad de la cadena también se puede reconocer por el hecho de que polietilenglicoles en estado líquido conducen la electricidad mejor que en el estado sólido.

La difusión y la conductividad son muy similares ya que ambos describen los procesos de transporte. En el caso de las moléculas de difusión, estas son transportadas, en el caso de la conductividad la carga eléctrica es transportada. En este aspecto se plantea la cuestión, de la conductividad se debe solamente a los electrones que se transportan o si los iones pueden ser transportados. A

medida que el sistema se compone de un sólido y un componente líquido de transporte iónico, el sistema de líquido debe jugar también un papel importante. En el caso de transporte iónico la relación de los dos términos se muestra en la ecuación 1.3.

$$\gamma = \frac{1}{kT} e^2 n D_{eff}$$

Ec. 1.3

Donde: γ representa la conductividad específica, k la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, e la carga del portador eléctrica, n la concentración del portador eléctrica y D_{eff} el coeficiente de difusión efectiva.

Debido a la proporcionalidad entre γ y D_{eff} los exponentes críticos de la conductividad y el coeficiente de difusión efectiva D_{eff} son para n constante e igual.

Partiendo de la ley de escalamiento de conductividad eléctrica efectiva, la difusividad efectiva también se puede representar como la ecuación 1.4.

$$\gamma(p) \propto (p - p_c)^\mu \propto D_{eff}$$

Ec. 1.4

Del mismo modo, cerca de P_c , la permeabilidad P_m de una red de percolación obedece a la ley de escalamiento siguiente

$$P_m(p) \propto (p - p_c)^\mu$$

Ec. 1.5

De acuerdo con la ley de Fick, el flux J de la velocidad de disolución intrínseca en condiciones bajas es proporcional a P_m . Por lo que se supone que las escalas de flujo J como γ , cumplen la siguiente ley de escalamiento:

$$J \propto P_m(p) \propto (p - p_c)^\mu$$

Ec. 1.6

El exponente μ es en gran medida universal. Sin embargo, para la percolación continua el exponente crítico puede ser diferente (Tarabishi, 1995).

2. APLICACIONES EN SISTEMAS INORGÁNICOS Y ORGÁNICOS

2.1 Sistemas inorgánicos

2.1.1 Simulaciones y modelación

Tsang et al. (2000), emplearon el método de Montecarlo para realizar simulaciones sobre el número de *clusters* y su tamaño en retículas cuadradas ocupadas aleatoriamente.

Por su parte, Sukop et al. (2001), aplicaron la teoría de percolación y modelación fractal a medios porosos. Estimaron el valor crítico de percolación en el espacio del poro de prefractales homogéneos en dos dimensiones como una función de la escala fractal. Determinaron, por simulaciones, que la percolación en prefractales ocurre a través de poros grandes conectados con pequeños poros. Los resultados permiten la predicción del inicio de la percolación en modelos de prefractales en medios porosos para el modelado de enlaces de esfuerzo.

Lebrecht et al. (2002), aplicaron un método probabilístico basado en distribuciones polinomiales para obtener una función asociada a la percolación de enlace de redes hexagonales, cuadradas y triangulares, así como las redes de topología mixta como son la red de kagomé y la red estrella de cinco puntas. Para ambos casos, se obtiene la función de percolación y el parámetro crítico de percolación.

El efecto que tienen las partículas en el comportamiento de la percolación de partículas en camas empacadas fue estudiado por Zhu et al. (2009). Ellos analizaron el comportamiento de la percolación en términos de velocidad de percolación y dispersión radial de una capa de pequeñas partículas, pasando a través de una cama empacada de partículas por efecto de la gravedad, aplicando

el método de elemento discreto. Los investigadores encontraron que, al disminuir la relación del diámetro entre las partículas percolantes y las partículas empacadas, se podría incrementar la velocidad de percolación. Consecuentemente, propusieron una ecuación que describe la dependencia de velocidad de percolación y las fuerzas de interacción entre partículas percolantes y partículas empacadas, sobre la relación de diámetros de estas partículas.

Deckmyn et al. (1995), simularon patrones formados por celdas de vecinos cercanos bloqueados y ocupados en un proceso de filtración, así como los racimos formados en un proceso de percolación. Se discuten para detectar a qué probabilidad de nodos ocupados ocurre la formación del *cluster* infinito. Se han escrito para desarrollar mallas de Varonoi modificadas como un modelo de membranas de filtros; creando información para producir racimos y calcular la dimensión fractal. También realizaron modificaciones al programa para determinar cómo se deteriora la membrana del filtro.

Dentro de los estudios realizados determinaron las propiedades de los *clusters* cerca del valor crítico de percolación en diferentes retículas (cuadrada, triangular y Varonoi). Estas propiedades son el área y perímetro del racimo más grande, el total del perímetro de la retícula, la desviación estándar en el área media y el tamaño del *clúster* más grande, menos el promedio del tamaño del *clúster*. Asimismo, discutieron las diferencias entre los procesos de percolación y filtración. En éste último proceso, el valor crítico de percolación fue a una alta obstrucción de probabilidad, siendo menor el perímetro de la malla, y el tamaño del *clúster* fue más bajo que la probabilidad de ocupación.

2.1.2 Semiconductores.

Rodríguez et al. (1998), estudiaron el transporte eléctrico de materiales inorgánicos. Estos autores encontraron que, a una concentración crítica de Teluro (semimetal) mezclado con un Cadmio-Teluro (semiconductor), la resistividad

eléctrica disminuye abruptamente. A un valor crítico de T_e , el sistema presenta una trayectoria eléctrica, en la que, por arriba del valor, el sistema es semiconductor, y por debajo, es un conductor. El valor crítico lo obtuvieron ajustando matemáticamente los datos experimentales de la resistividad eléctrica, en función de la fracción peso de Teluro.

2.1.3 Mecánica de rocas

Pérez-Rea (2005), explica que los modelos de percolación han sido ampliamente utilizados en la mecánica de rocas para estimar la conductividad hidráulica en rocas fracturadas, para propósitos de explotación de acuíferos o de mantos petrolíferos. La autora menciona que las propiedades elásticas de muchos otros materiales se han estudiado mediante redes elásticas percolantes y se pueden predecir las propiedades elásticas en suelos. Observó que el modelo de celdas proporciona una descripción correcta del comportamiento elástico de materiales compuestos no homogéneos macroscópicamente, construidos con regiones localmente rígidas (sólidas) y regiones localmente suaves (vacíos), determinando que, cerca de la probabilidad crítica, la rigidez macroscópica del material estará determinada por la elasticidad de largos y tortuosos canales de material rígido, el cual está contenido en el esqueleto principal del racimo percolante.

2.1.4 Efecto de la percolación en las propiedades mecánicas de hule.

Hernández et al. (2004), evaluaron el efecto de la conectividad de un elastómero en la mezcla binaria compuesta de polietileno de alta densidad (HDPE) y polipropileno (PP). El hule natural (NR) fue elegido como el elastómero, debido a su capacidad de ser extraído de la mezcla. De esta manera se obtuvo información sobre la distribución de hule en la mezcla que se relaciona con el comportamiento mecánico de mezclas que contengan NR. Además de la extracción del hule natural, se presentan propiedades mecánicas iniciales y finales de HDPE / PP que contiene mezclas de NR.

A medida que la concentración de partículas de hule aumenta, los aglomerados de partículas pequeñas se forman por primera vez en el sistema. En cierta concentración de las partículas de hule, conocido como el umbral de percolación, se forman puentes de goma a través de los *clusters*. Estos puentes pueden estar compuestos por partículas individuales o de sus agregados. Por lo tanto, los grupos aislados originalmente se combinan en un grupo grande, de conexión. En este momento, el sistema no conectado se transforma en un estado de conexión de una manera alto.

Es bien sabido que las propiedades mecánicas de las mezclas son muy sensibles a la morfología. Cuando un elastómero se añade a una mezcla binaria, la distribución de la mezcla muestra efectos en las propiedades mecánicas. La determinación del contenido de elastómero en el que la conectividad de elastómero se produce es de fundamental importancia. Una forma de determinar este contenido es por la extracción del elastómero con disolventes para la goma, pero que no afectan a los otros componentes en la mezcla.

Los resultados de los experimentos sobre la cinética de la extracción NR realizado con mezclas que contengan 10% de elastómero durante 24 h mostraron una alta tasa de extracción. Se observó que al aumentar el contenido de hule las curvas de extracción difieren de un caso ideal desde el principio hasta la fracción de peso de 0.2, esto indica que a partir de un fracción de 0.2 de NR se percuela en la matriz forman por las poliolefinas. No es posible extraer todo el hule de la mezcla ya que hay un dominio que permanece aislado en la matriz, aunque el fenómeno de percolación se produce (Figura 2.1).

Los resultados mostraron que después del umbral de percolación existen cavidades y regiones conectadas, donde se extrajo la gran cantidad de NR, como se observa en la Figura 2.1.

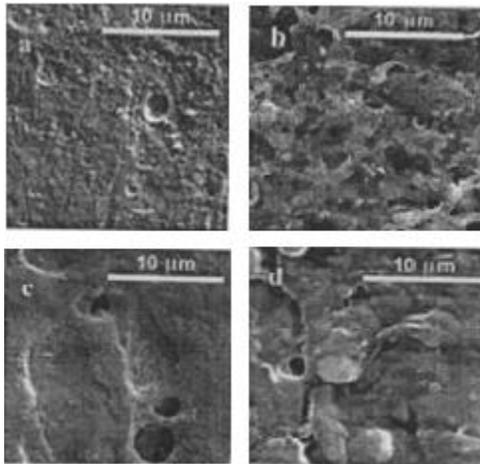


Figura 2.1 Micrografía obtenida en SEM de la muestra extraída. a) 47.5/47.5/5. b) 40/40/20. c) 37.5/37.5/25. d) 35/35/30

El cambio en la morfología del sistema se mostró en el módulo elástico alrededor del 20%, este cambio se asocia al inicio de la percolación del elastómero, la tensión en la rotura también disminuye para los valores de peso de la mezcla del hule natural entre el 0% y el 20%.

D’Orazio et al. (1983), estudiaron la influencia de la adición de goma polímero de etileno-propileno sobre la morfología y propiedades mecánicas a la tracción de mezclas binaras de HDPE/PP. La relación de Módulo de Young en función del contenido de hule (NRex) , así como la relación entre el módulo y cristanilidad (WNR), en general mostraron un cambio de pendiente en torno al 25%, la aparición de este cambio es debido al fenómeno de percolación, como se observa en la figura 2.2.

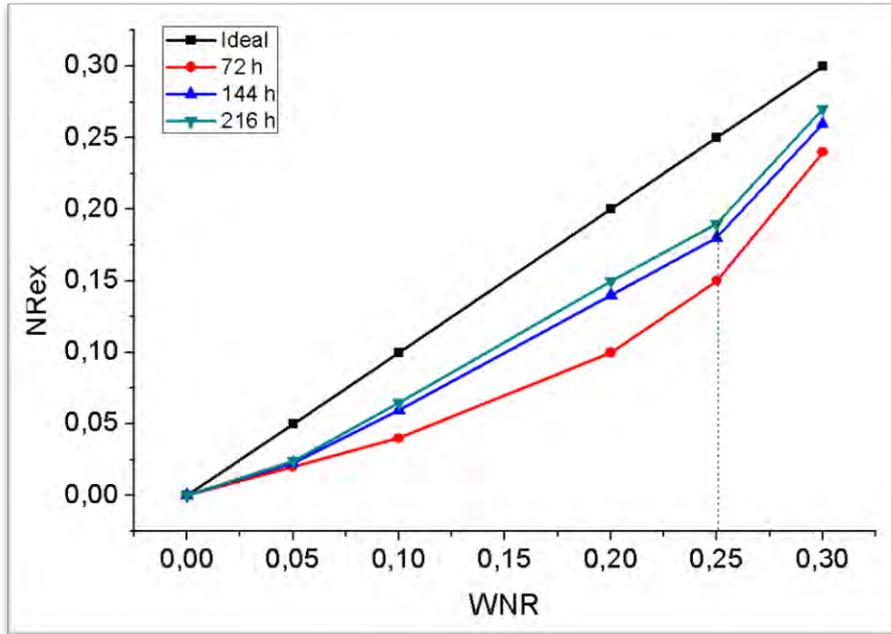


Figura 2.2 Cambio de la pendiente en la extracción de hule

En términos generales con el incremento del contenido del hule hay dos factores que compiten con la reducción del módulo inicial y la resistencia a la ruptura, 1) la incompatibilidad de los polímeros y 2) la cristalinidad y el tamaño general de la goma en la fase de dominio. Esta explicación fue propuesta para la mezcla de diferente composición de NR (hule natural) en el PP (polietileno) en una proporción de 1:1. El deterioro de estas propiedades mecánicas visto con un aumento en la concentración de la fase de la goma se asocia con el incremento del tamaño de dominio de la fase de la goma.

Los resultados obtenidos mostraron que a cantidades elevadas de hule extraído de la mezcla se obtienen cavidades y regiones conectadas. Al evaluar las propiedades mecánicas del material se infiere que la morfología del sistema no es simple y se observa un cambio en el comportamiento del módulo de elasticidad alrededor del 20% de NR extraído. El cambio en la propiedad mecánica se atribuye al comienzo de la percolación. El esfuerzo a la ruptura sólo decrece para valores de porcentaje de extracción de hule entre el 0% y el 20%.

2.1.5 Percolación y umbrales en películas de nanopartículas

Ching-Ling et al. (2007), estudiaron la compresión de auto-ensamblado² como una posibilidad de hacer nuevos materiales basados en una perspectiva de abajo hacia arriba. Un método convencional para construir el auto-ensamblaje en películas de nano partículas es usando la evaporación de los coloides.

Cuando una gota de la suspensión coloidal se coloca y se seca sobre una superficie plana, el agregado de nanopartículas forma patrones especiales, si las nanopartículas son más atractivas para fijar a las superficie de otras nanoestructuras de dos dimensiones en lugar de tres dimensiones el auto-ensamblado de nanoestructura se respeta en general. Este método se demostró como una forma práctica de preparar redes de nanopartículas bien ordenados. En algunos términos el auto-ensamblaje se utiliza para el estado de agregación, sin embargo en la definición generalizada de auto-ensamblaje hoy una variedad de patrones de orden/desorden, tales como las estructuras de nido de abeja, las redes de filtrado ó los agregados de tipo fractal. Estos fenómenos se reportan comúnmente pero sólo se comprende parcialmente. En la Figura 2.3 se muestra el autoensamble de nanopartículas.

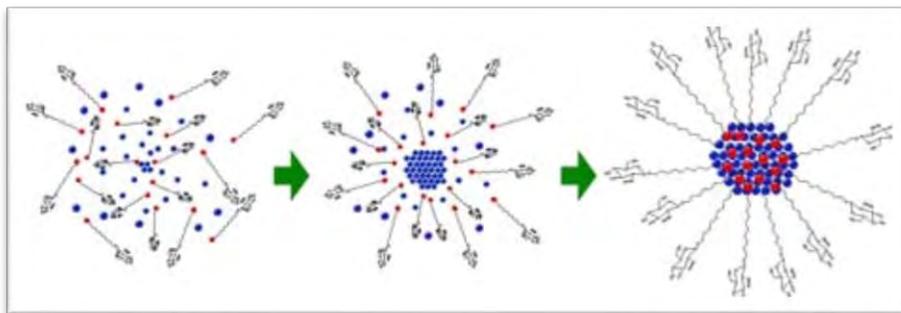


Figura 2.3. Auto-ensamblaje de nanopartículas

² Asociación espontánea de moléculas para conformar estructuras de gran tamaño, estas son a su vez una conexión entre las moléculas y las estructuras celulares.

En el enfoque tradicional de hidrodinámica, la fuerza capilar y el flujo de convección son considerados como los principales factores en el proceso de deshumectación de la gotita coloidal. Este enfoque puede ser aplicado no solo para partículas a nanoescala y a microescala. La interacción entre la fijación del disolvente-sustrato, la evaporación de la gotas a la superficie y el flujo pueden producir muchos patrones de depósitos diferentes.

Los umbrales de percolación son afectados por auto-ensamblaje por ser diferentes de los valores "clásicos". En la clásica teoría de la percolación, la percolación se discute generalmente bajo una distribución enteramente al azar de la ocupación del sitio o del enlace. Sin embargo, el auto-ensamblaje puede hacer que las nanopartículas tiendan a formar estructuras en forma de red, en lugar de una distribución aleatoria.

Ching-Ling et al. (2007), en el experimento de percolación del depósito de nanopartículas de oro coloidal sobre una superficie, observaron que el número de nanopartículas de oro es inferior a partir de la teoría clásica. Este fenómeno no es difícil de entender porque los parámetros como la red impulsada por el auto-ensamblaje pueden ayudar a la percolación. Los autores mostraron que el mecanismo de auto-ensamblaje de nanopartículas hace más fácil formar un grupo que abarca toda la película como una ruta de percolación cuando la evaporación de una gota coloidal en una superficie plana se utiliza para formar una película en 2D nanoestructurados. Esta investigación demuestra una mayor comprensión acerca de la aparición de la percolación bajo el efecto de auto-ensamblaje y proporciona indicios en el diseño de nanopartículas de las características eléctricas deseadas. La concentración de nanopartículas y la energía de interacción de los coloides resultan ser los factores dominantes en el auto-montaje.

2.2 Sistemas orgánicos

2.2.1 Cinéticas de liberación en fármacos

Melgoza et al. (2005), estudiaron el efecto que tiene el tamaño de partícula sobre el umbral de percolación de liberación en mezclas de comprimidos de bromohidrato de dextrometorfano y Eudragit, elaborados en prensa hidráulica y tableteadora excéntrica. Los autores realizaron experimentaciones en microscopía electrónica de barrido en la superficie plana y corte transversal, observando la interconexión de las partículas del fármaco a través de todo el comprimido, es decir, el momento en que existe la máxima probabilidad de formar un racimo infinito. Estos autores mencionan que de los métodos más simple para estimar el umbral de percolación consiste en la observación de los perfiles de liberación, donde se representa gráficamente la cantidad liberada de fármaco frente al tiempo. Se detectó cambios bruscos en la velocidad de liberación que son característicos en los umbrales de percolación. Los autores ajustaron los datos de los perfiles de liberación obtenidos a dos modelos cinéticos, con la finalidad de determinar la existencia de cambios bruscos en el mecanismo de liberación de las matrices, situación que indica el intervalo de las concentraciones del fármaco en el comprimido cercanas al umbral de percolación. Los autores observaron que en los dos modelos de cinética de liberación estudiados se apreció un cambio en la cinética de liberación entre los comprimidos elaborados con un 10 y 20% p/p de fármaco, confirmando el umbral de percolación de liberación del fármaco entre estos porcentajes. Y con respecto a la estimación del umbral de percolación del excipiente se observan cambios importantes entre el 80 y 90% p/p de fármaco.

El umbral de percolación del fármaco obtenido por medio de la porosidad crítica, se observaron cambios con un 10% p/p de fármaco, por lo que se puede decir que el umbral de percolación se localiza cercano a este porcentaje.

Melgoza et al. (2005), indican la influencia del excipiente en el umbral de percolación del fármaco, manteniendo constante el tamaño de partícula del

fármaco y cambiando el tamaño de partícula del excipiente, es concluido que cuanto mayor es el tamaño de partícula del excipiente, menor es el umbral de percolación del fármaco. Este comportamiento se explica en términos de fracción volumétrica efectiva de cada componente. Partiendo de un modelo de percolación reticular, cuando se utiliza una fracción granulométrica grande de un componente **A**, se puede considerar que cada partícula de **A** ocupa varios sitios de la red, mientras que el volumen de la celda unidad de la red puede ser identificado con el volumen medio de las partículas del componente de menor tamaño, **B**. Por lo tanto una partícula grande del componente **A**, puede ser considerada como un *cluster* de **S** posiciones de la red, el cual está ocupado con una densidad del 100%, es decir, en el interior de la partícula, la **S** posiciones del red están ocupadas por el componente **A**. La existencia de zonas de alta densidad implica la baja efectividad de este componente para percolar el sistema. De esta manera la distribución de un componente de densidad 100% (partículas grandes) provoca una baja efectividad del componente para percolar el sistema. Por lo tanto, el umbral de percolación del componente **A** (mayor tamaño de partícula) será superior al del componente **B** (menor tamaño de partícula). Además, de acuerdo a la teoría de la percolación, el efecto en la reducción del tamaño de partícula del fármaco, es similar a un incremento al tamaño de partícula de excipiente en un sistema binario. Sin embargo, es muy importante no olvidar, que si se trabaja con sustancias muy quebradizas el tamaño de partícula el fármaco como el excipiente puede cambiar durante la compresión.

La Figura 2.4 corresponde a los comprimidos donde las zonas en gris claro corresponden a las partículas del fármaco y las zonas en gris oscuro a las partículas del excipiente donde se muestra poco fragmentado, si se emplean sustancias frágiles, el tamaño de partícula del fármaco y/o excipiente puede cambiar debido a la fragmentación.

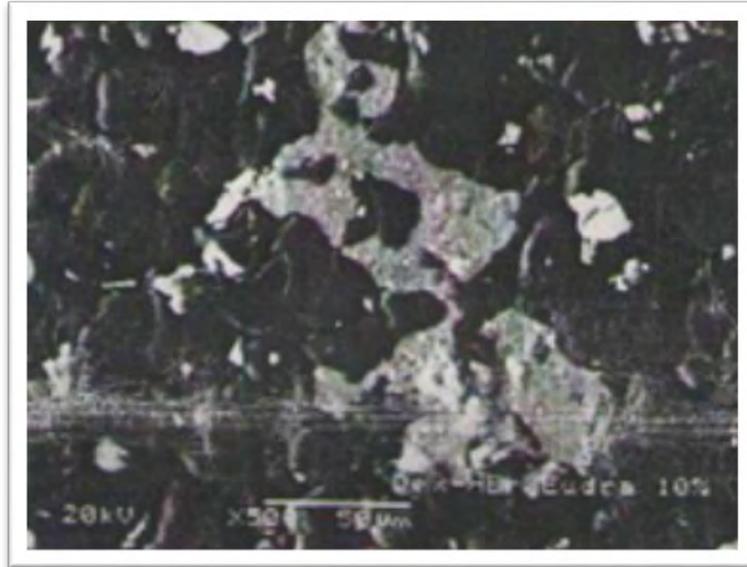


Figura 2.4. Micrografía de la superficie de una de las caras de los comprimidos conteniendo 10% p/p de fármaco a 500X

Los resultados obtenidos por Melgoza et al. (2005), pueden tener importantes consecuencias en el diseño de formas farmacéuticas sólidas de liberación controlada. Podría demostrarse que al aumentar el tamaño de partícula de cualquier fármaco, el umbral de percolación aumenta. Así mismo, se tiene la opción de variar el tamaño del excipiente y se presenta el efecto contrario, es decir, que al disminuir el tamaño de partícula del excipiente el umbral de percolación de liberación del fármaco aumenta.

Por su parte, Miranda et al. (2006), aplicaron la teoría de percolación para estudiar la liberación y la tasa de hidratación de matrices hidrófilas. Se estudió el comportamiento de los parámetros de liberación y la cinética de hidratación de las matrices, respecto a la fracción volumétrica de cada componente para obtener el umbral de percolación. De los resultados experimentales se concluye que el umbral de percolación del excipiente es determinante en el factor de liberación de las drogas.

2.2.2 Propiedades mecánicas de tabletas farmacéuticas

Siegmund et al. (1999), estudiaron las propiedades físicas de mezclas de Polietilenoglicol líquido PEG 200 y Polietilenoglicol sólido PEG 6000, cerca del umbral de percolación. En la Figura 2.5, se muestra la conductividad de PEG 200/PEG 6000, respecto a la concentración en volumen de PEG 200. De acuerdo con la teoría de la percolación, los valores comienzan en 0 al 15% en esta región indican que las moléculas de PEG 200 sólo se localizan en grupos finitos, mientras que PEG 6000 construye una red infinita. Los autores determinaron que el PEG líquido es el primer incrustado en un lugar muy especial entre las cadenas de PEG 6000. Las cadenas de PEG 6000 individuales se disponen en paralelo como en forma de placas laminares, en las cuales los grupos hidroxilo finales son rechazados en la superficie. Existen regiones verticales a las cadenas que constan de grupos terminales de hidroxilo, donde se encajan las primeras cadenas de PEG 200. Los autores pudieron observar que alrededor del umbral de percolación superior al 80-85%, la conductividad del PEG 200 influye cada vez más en la conductividad de la mezcla de todo el sistema.

Por encima del $\approx 85\%$ (V/V) del umbral de percolación de PEG 200, hay un ascenso lineal de la conductividad. En esta región sólo PEG 200 forma un *clúster* infinito, el cual es responsable de la conductividad de toda la mezcla. PEG 6000 forma *clusters* finitos pequeños y no tiene ninguna influencia sobre la conductividad de toda la mezcla.

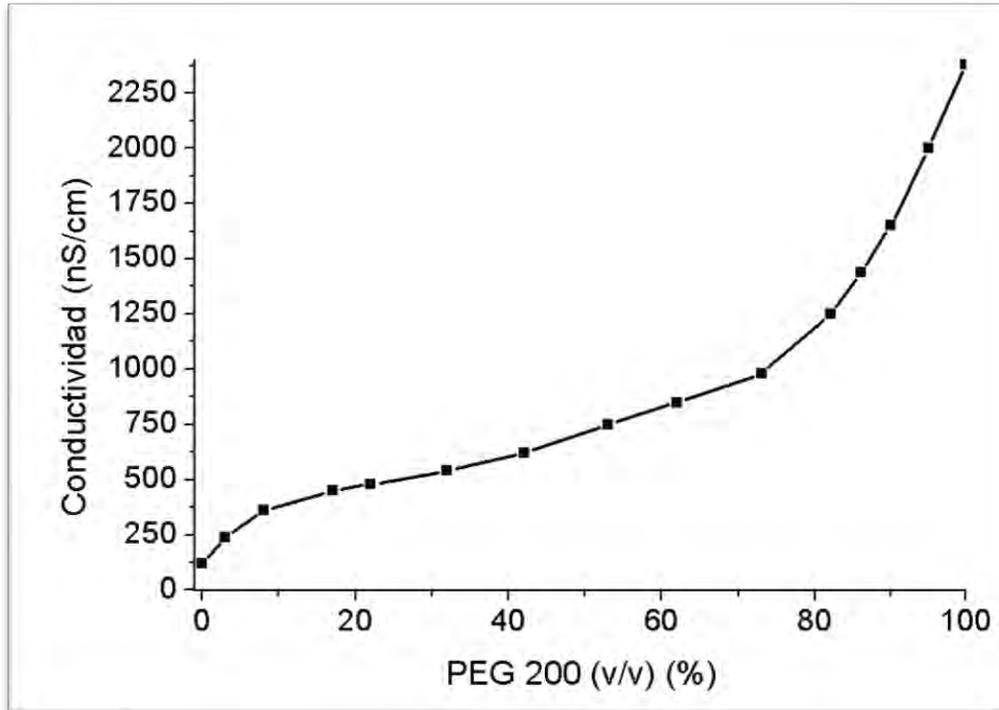


Figura 2.5 Conductividad en el sistema de PEG 200/PEG 6000

Los autores observaron que la consistencia de la mezcla PEG 200 y PEG 6000, a un determinado rango de volumen con respecto al volumen total, es semi-sólido a líquido, mientras que la consistencia del sistema por debajo del 80% (V/V) PEG 200 es sólido. Esto da una indicación, que el umbral de percolación superior se puede esperar a ~80% (V/V) PEG 200. De los resultados experimentales concluyeron que el umbral de percolación del excipiente es determinante en el factor de liberación de las drogas semi-sólidos con los conceptos de la teoría de la percolación de una manera rigurosa. Este enfoque ayuda a comprender y describir a estos sistemas de una mejor manera.

Por otra parte, Busignies, et al. (2007), aplicaron y relacionaron la teoría de percolación con las propiedades mecánicas de tabletas farmacéuticas. Asimismo, mencionan que la ley de escalamiento describe el cambio de las propiedades de la tableta con la densidad relativa. Ellos aplicaron el modelo de percolación para relacionar el esfuerzo de tensión, y al módulo reducido de elasticidad a la

densidad relativa en el valor crítico de percolación. Ante un determinado umbral de percolación, algunas propiedades de un sistema pueden cambiar drásticamente.

Leuenberger y Ineichen (1997), relacionaron indirectamente la densidad relativa de compactos de tabletas farmacéuticas. En el marco de la teoría de percolación, la densidad relativa representa la probabilidad (p) de ocupación de una retícula que ocupa el volumen de un sistema. Los sitios de la retícula que no son ocupados son los poros de la estructura del sistema. De acuerdo a la teoría de percolación, se muestra la ley de escalamiento Ec.2.1, que relaciona una determinada propiedad del sistema con el umbral de percolación (Stauffer y Aharony, 1994):

$$X = S (p - p_c)^q$$

Ec. 2.1

Donde:

X = Propiedad del sistema

p = Probabilidad de ocupación

p_c = Umbral de percolación

S = Factor de escalamiento

q = Exponente crítico

Los autores relacionaron la ecuación 2.1 con un problema de conductividad, en el que $q= 1.3$, para un sistema de dos dimensiones. Estos autores consideraron que la elasticidad se comporta similarmente a la conductividad. El esfuerzo y la electricidad en ambos casos se transmiten a través de puntos de contacto en las partículas. Ellos obtuvieron que el módulo de Young y el esfuerzo de tensión pueden describirse por la ley de escalamiento, para un amplio intervalo de densidades relativas (Stauffer y Aharony, 1994).

$$\frac{E}{E_{\max}} = S (p - p_c)^q$$

Ec. 2.2

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\max}} = S (p - p_c)^q$$

Ec. 2.3

Donde:

E = Módulo de Young modificado, ajustando a una línea recta con las densidades relativas

E_{\max} = Módulo de Young modificado máximo

σ = Esfuerzo de tensión modificado, ajustado a una línea recta con las densidades relativas

σ_{\max} = Esfuerzo de tensión modificado máximo

Leuenberger *et al.* (1999), estudiaron las propiedades de la tableta (conductividad de la mezcla binaria de los diferentes volúmenes del polietilenglicol a través del proceso de compactación) para formar un comprimido farmacéutico, en la cual observaron percolación de sitio y percolación de enlace. Los sitios no puede ser ocupados por las partículas o los huecos y los enlaces pueden existir entre las partículas vecinas. En una composición específica sólido/ huecos en las tabletas, cuando las partículas o huecos forman una red continua en el sistema, se observa un cambio repentino en las propiedades de la tabla. Esta relación particular, corresponde al umbral de percolación. En un sistema compacto que consta de partículas y huecos, la composición se expresa en términos de densidad relativa y diferentes umbrales de percolación se puede observar en función de la presión de compactación. En la práctica, el umbral de percolación de las partículas es el más estudiado. Sin embargo, el umbral de percolación de los huecos, es importante en el proceso de compactación, ya que corresponde a una presión que no debe superarse. Los autores mencionan que la compactación se da a presiones superiores a 80MPa que corresponde a una densidad relativa de la tableta superior 0.7-0.75. En el umbral de percolación, las dos caras del sistema están conectadas por una red de puntos de contacto pertinentes que abarca todo el

sistema. Entonces, cualquier propiedad mecánica se vuelve diferente de cero por encima de este umbral.

De acuerdo con la teoría de la percolación, X es una propiedad mecánica en estudio, que para esta investigación se estudiaron la resistencia a la tracción normalizada (σ_r/σ_{rmax}) y el módulo de elasticidad reducido normalizado $\frac{E^*}{E_{max}^*}$ de varias compresiones cerca del umbral de percolación de las partículas, las cuales obedecen la siguiente relación:

$$X = S(\rho_r - \rho_c)^q$$

Ec. 2.4

Donde: ρ_r la densidad relativa de la tableta, ρ_c a la densidad crítica relativa correspondiente al umbral de percolación, q el exponente crítico y S es una constante de proporcionalidad.

Leuenberger *et al.* (1987), coinciden en que el umbral de percolación (ρ_c) está comprendido en el volumen de la densidad real (ρ_{rb}) y la densidad relativa aparente (ρ_{rT}). El exponente, q , se espera que sea universal. Para la resistencia mecánica y la elasticidad de una estructura teórica, los valores teóricos son 2.7 y 3.9, respectivamente. De acuerdo con los estudios experimentales realizados por Kuentz *et al.* (1998), en comprimidos farmacéuticos compuesto por celulosas microcristalinas en diferentes muestras, los valores del exponente son 3.2 para la resistencia a la tracción y 3.95 para la reducción del módulo de elasticidad. Para el umbral de percolación ($\rho_r \geq \rho_c$), los mismos autores consideran una relación lineal entre una de las dos propiedades (resistencia a la tracción o módulo de reducción de la elasticidad) y la densidad relativa en referencia a la "aproximación de medio efectivo" (EMA). El máximo valor (X_{max}) se obtiene para una densidad relativa de 1.

Los autores mencionan que el modelo de percolación (Ec. 2.3) es el más empleado en el campo de la compactación del farmacéutico. En este trabajo, dicho modelo se aplicó a la resistencia a la tracción y al módulo de reducción de la elasticidad de tres excipientes farmacéuticos compactados. En estos casos particulares, este modelo presenta algunas limitaciones. De hecho, para una propiedad mecánica y en la proximidad de una densidad relativa crítica, el máximo exponente de la ley de percolación no parecen universales. Los mejores resultados se obtienen con la celulosa microcristalina y la lactosa (el más cercano a los valores teóricos q). Los resultados de la densidad crítica en relación a las dos propiedades mecánicas en estudio no siempre están de acuerdo con la densidad relativa esperada.

2.2.3 Conductividad de percolación

Sokolowska et al. (2007), estudiaron el fenómeno de la conductividad de percolación, observada en los niveles de hidratación en microalgas *S. platensis*.

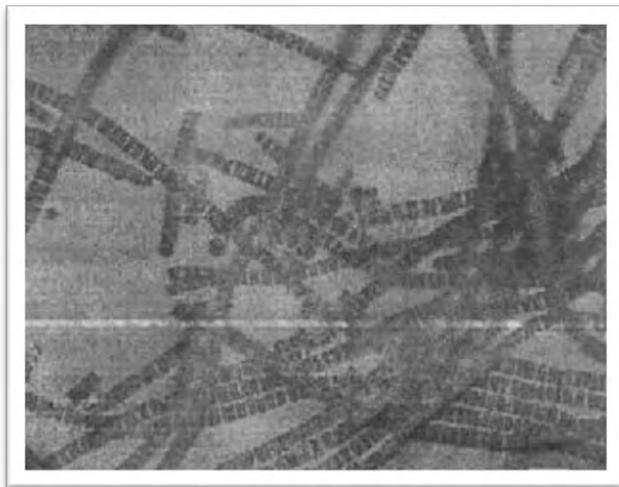


Figura 2.6 Cepa *S. platensis* de Laporte en la dilución alta en nutrientes (microscopía de luz, bar 10 μm)

La cepa de *S. platensis* se muestra en la Figura 2.6 en donde se compone de 5 μm de células de espacios y se alinearon uno al lado del otro. El filamento no tiene

forma de espiral en el entorno natural, sino que se convierte en forma de varilla (50-200 μ m de longitud) en cultivo artificial.

La hidratación de algas verde-azules forma un sistema heterogéneo, donde el espacio libre entre los filamentos de algas constituye una amplia red de distribución uniforme para conducir el agua intercelular.

Las algas hidratadas, al perder agua, el sistema uniforme se empieza a colapsar en las regiones de los filamentos de algas comprimidos y completamente libres de espacios. El material alcanza una estructura estable, porosa, bicontinua, mezcla de redes de filamentos *S.plantensis* y el agua. En esta estructura se seca el agua fuera del proceso a granel y en una fina película de varias capas de agua que cubre la superficie del medio biológico que permanece en el sistema. En la mayor deshidratación, incluso esta película debería comenzar a perforar y desaparecer con el tiempo a través del proceso de percolación. Este proceso final debe ser visible en la conductividad eléctrica de la película. Los autores determinaron el exponente crítico y el nivel de la hidratación del umbral característico por la transición natural protónica de la percolación en 2D. La comparación de los resultados actuales con los datos anteriores para *S. cerevisiae* muestra una gran sensibilidad de los parámetros de conductividad de percolación para la propiedad de humedad en la superficie de las algas *S.plantensis*. Conclusiones similares de la comparación con los resultados de otros materiales biológicos y biosimilares sugieren que las mediciones de conductividad son un método sencillo experimental para la caracterización de propiedades de humectación de la superficie de diferentes muestras biológicas in vivo.

3. APLICACIONES EN INGENIERÍA EN ALIMENTOS

3.1 Percolación en el proceso de nixtamalización

Valderrama et al. (2010), mostraron una posible aplicación de la teoría de percolación en el área de los alimentos que comprende la incorporación del calcio al grano de maíz durante el proceso de nixtamalización. Los autores describen que monómeros muy cercanos (sitios) pueden reaccionar formando enlaces químicos. A través de la formación de nuevos enlaces se forman moléculas de mayor tamaño que son llamados *clusters* o monómeros interconectados. Los sitios están ligados entre sí de manera aleatoria y pueden estar ocupados por sólidos o poros. Se da por hecho que a una composición específica, los sólidos o poros forman una trayectoria continua en el sistema, la cual está asociada con cambios en las propiedades físicas, químicas y mecánicas del mismo.

Se utilizó grano de maíz híbrido QPM H368-C que fue cosechado en mayo de 2008 en la estación experimental del Bajío, localizado en Celaya, Guanajuato, México. Las muestras fueron nixtamalizadas a tres temperaturas (72, 82 y 92°C) como eventos independientes. La determinación del contenido de calcio endógeno y de calcio residual en las muestras de harinas de maíz obtenidas por el proceso de nixtamalización tradicional, se realizó por espectrofotometría de absorción atómica. Las características estructurales en el grano nativo y los cambios morfológicos en los granos procesados se observaron con un microscopio electrónico de barrido a bajo vacío.

Los resultados de la Figura. 3.1a y 3.1b muestran el contenido de calcio para grano entero de maíz y pericarpio de maíz, respectivamente como una función del tiempo de reposo a 72, 82 y 92°C. De acuerdo a estas figuras para tiempos de reposo cortos, la absorción de calcio en pericarpio de maíz es significativamente mayor con respecto a grano de maíz. Este hecho implica que en las capas

externas del grano de maíz tiene un lugar el mecanismo de acumulación de calcio. El contenido total de calcio es resultado del mecanismo de difusión de ión calcio.

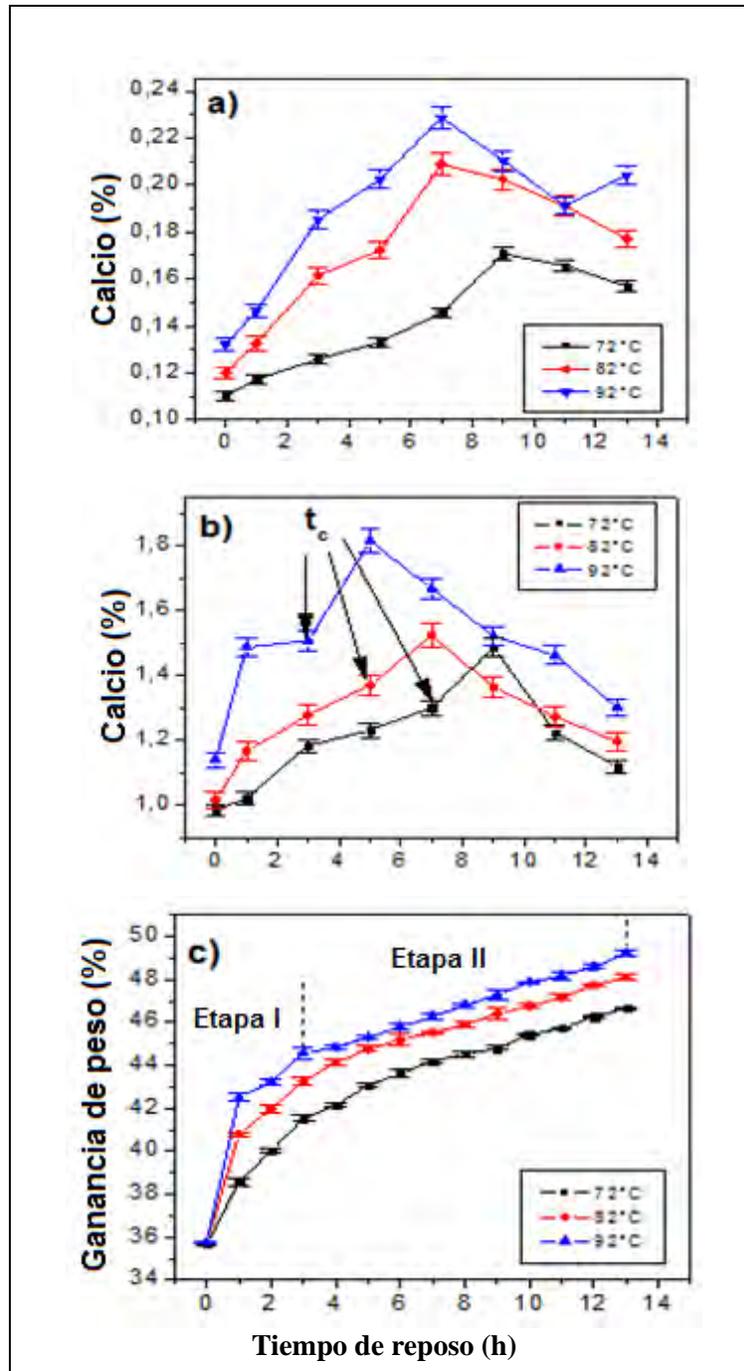


Figura 3.1 Calcio y absorción de agua como una función del tiempo de reposo a 72, 82 y 92°C a) Grano entero de maíz b) Pericarpio de maíz c) Ganancia de peso (contenido de humedad) en grano de maíz

En la Figura 3.1b se muestra que a un tiempo crítico (t_c) el contenido de calcio en pericarpio sufre un cambio drástico (ver flechas). En la Figura 1c se muestra la ganancia de peso de granos de maíz como una función del tiempo de reposo a las mismas temperaturas. En la etapa I se observa de 0 a 3 h una rápida absorción de agua. Este hecho se refleja en un incremento de porcentaje de humedad en granos de maíz de 14, 17 y 19% a 72, 82 y 92°C, respectivamente. En la etapa II se muestra un incremento más bajo en el contenido de agua en granos de maíz es mostrado con respecto al contenido de calcio. Durante estos tiempos de reposo, la solución de hidróxido de calcio hidroliza algunos componentes del pericarpio. Este hecho origina la apertura de nuevas rutas que promueve la difusión del ión calcio a través de las estructuras internas del grano de maíz, como por ejemplo endospermo, el cual constituye 80% de peso total del grano (Laria et al., 2005). En esta etapa II, la absorción de agua es baja y constante como resultado de la hidratación de los granos de almidón que promueven el fenómeno de gelatinización (Rojas-Molina et al., 2007).

Las Figuras 3.2a, b, c, d, e y f, muestran imágenes de SEM de granos de maíz procesados a diferentes temperaturas. La Figura 3.2a y b muestran la capa más externa del pericarpio a 7h y 72°C. Es importante denotar que la absorción de calcio se debe principalmente a la pérdida de pericarpio asociada con la hidrólisis y solubilización de los componentes del pericarpio. La Figura. 3.2c y d muestran las capas más internas del pericarpio a 4h y 82°C. Esta figura evidencia un *cluster* de 150nm de tamaño, que es más grande que el mostrado en la Figura 3.2a. Es importante notar la aparición de micro agujeros como un indicativo que otro mecanismo contribuye a la absorción de calcio. Estos micro hoyos pasan a través del pericarpio o forma una retícula interconectada para desarrollar una ruta de percolación.

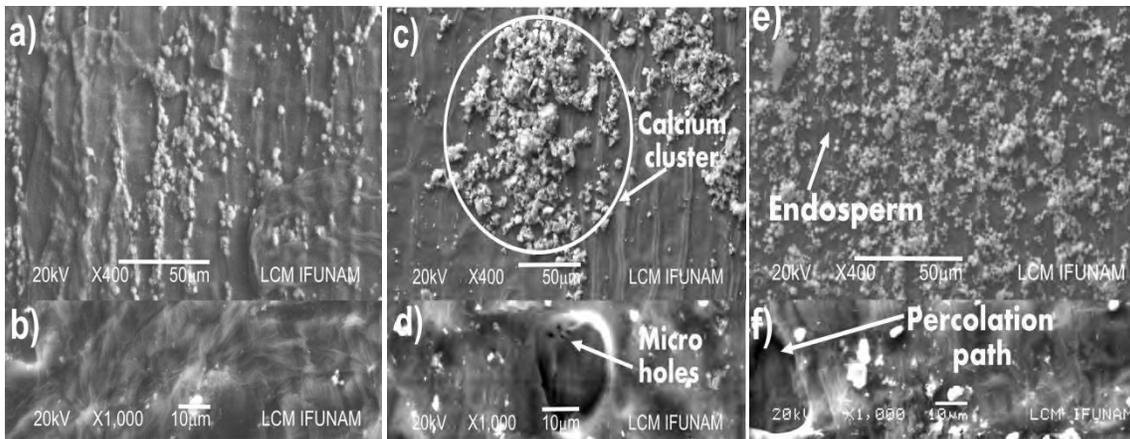


Figura 3.2 Imágenes de SEM de granos de maíz con tratamiento alcalino a-b) 7 h a 72°C, (400x, 1000x); c-d) 4 h a 82°C, (400x, 1000x); e-f) 3.5 h a 92°C, (400x, 1000x)

La figura 3.2 e y f muestran imágenes de SEM para 3.5 h a 92°C de las capas más internas del pericarpio y las capas más externas del endospermo. La figura 3.2f muestra la existencia de micro agujeros en el pericarpio, corroborando la existencia de una trayectoria continua y micro agujeros que podrían facilitar la difusión de calcio en granos de maíz.

Valderrama-Bravo et al. (2010), demostraron que en el proceso de nixtamalización la absorción de calcio ha sido explicada sólo en términos del proceso de difusión de ión calcio, pero otros mecanismos como la acumulación de calcio en las capas más externas del pericarpio y los cambios físicos en la estructura del pericarpio, relacionados al fenómeno de percolación contribuyen a la absorción de calcio. La difusión y acumulación de calcio en granos de maíz nixtamalizado están intrínsecamente relacionadas al fenómeno de percolación. Este hecho fue evidenciado por microporos y *clusters* de calcio sobre la superficie del pericarpio. Ambos factores son muy importantes para la apertura de nuevas trayectorias que faciliten la difusión de ión calcio en estructuras más internas del grano de maíz.

3.2 Aplicación de la teoría de percolación a filtración de nejayote

Valderrama-Bravo et al. (2012), realizaron filtraciones de nejayote, que es agua de cocción proveniente del proceso de nixtamalización. El nejayote es agua de

desecho altamente contaminante que contiene altas concentraciones de sólidos solubles e insolubles.

Antes de filtrar el nejayote en una la celda de filtración, los autores realizaron pruebas preliminares en un embudo Buchnner para seleccionar el espesor de la precapa formada con tierra diatomea para facilitar la filtración y evitar que se obstruyan los canales del medio filtrante (sin precapa, 1.58, 3.27 y 4.76 mm).

En la Figura 3.3a se muestra el volumen de filtrado de nejayote como una función del tiempo de filtración, cuando un ayudafiltro es usado a diferentes espesores de precapa y la figura 3.3b muestra el tiempo total de filtración como una función del espesor de la precapa. En la Figura 3.3 es evidente que la relación entre el espesor de precapa y tiempo de filtración no es lineal. Con un espesor de precapa de 3.17 mm, el tiempo total de filtración disminuye drásticamente (ver figura 3.3b). En términos de la operación de filtración, el tiempo más largo sin precapa es debido a la rápida saturación de los poros del medio filtrante por el tamaño más grande de partículas. En otro aspecto, la formación de una capa delgada no mejora la filtración de este sistema, porque los canales de percolación del medio filtrante están saturados ahora por partículas con las mismas dimensiones de los canales. Sin embargo, con un espesor de precapa de 3.17 mm, permite el flujo continuo a través de la precapa y medio filtrante sin la saturación de los canales de percolación, resultando en la reducción del tiempo total de filtración. Finalmente, en el caso de 4.27 mm de espesor de precapa, la resistencia del medio filtrante resulta en un tiempo de filtración más largo.

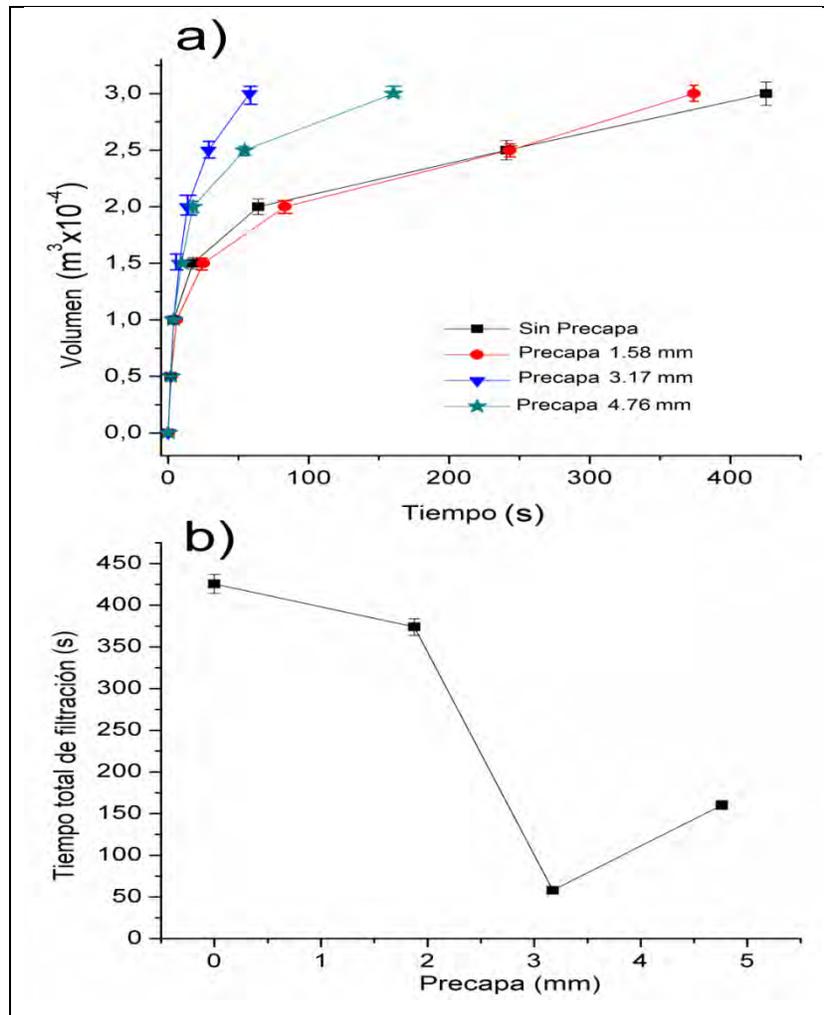


Figura 3.3 a) Volumen de filtración de nejayote en función del tiempo b) Tiempo total de filtración en función del espesor de precapa

Determinado el espesor de la precapa, se realizaron las filtraciones de nejayote en la celda de filtración intermitente a tres presiones (63.77, 98.10 y 132.44 kPa) y tres medios filtrantes (Tela poliéster, papel y nylon).

Con los resultados obtenidos los autores realizaron un análisis del comportamiento de volumen de nejayote filtrado, en función del tiempo de filtración para el medio filtrante de tela poliéster, porque fue el que mostró los tiempos de filtración menores.

La Figura 3.4a, b y c, muestra el volumen de filtración de nejayote como una función del tiempo de filtración, para tres diferentes dosificaciones 1:0.25, 1:0.5 y 1:0.75 nejayote/tierra diatomea y para tres diferentes caídas de presión 63.77, 98.10 y 132.44 kPa.

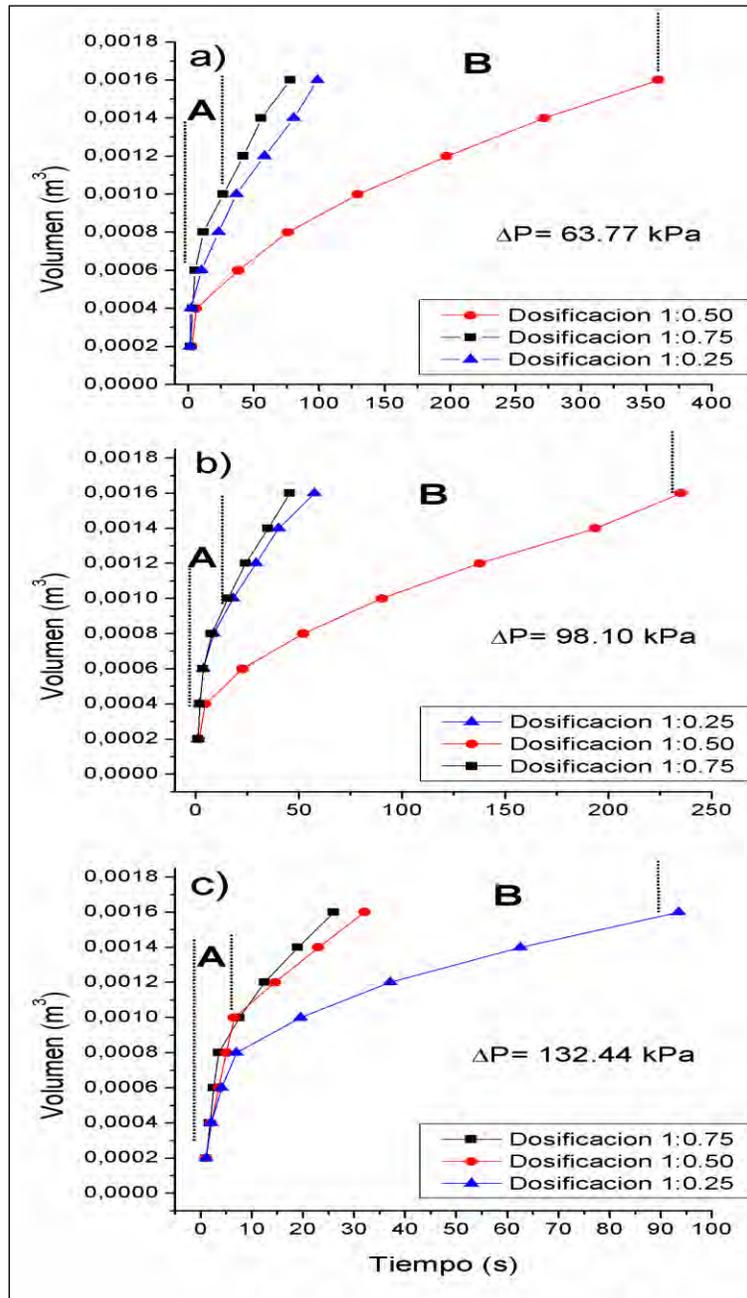


Figura 3.4 Volumen de nejayote filtrado en función del tiempo de filtración a) Presión 63.77 kPa b) Presión 98.10 kPa c) Presión 132.44 kPa

La Figura 3.4 soporta la idea de que el volumen de filtrado de nejayote usando una celda de filtración tiene una dependencia compleja con la dosificación y la presión. Es importante reconocer que no existe una relación directa entre la dosificación y tiempo total de filtración, como puede verse en esta figura. Esto sugiere que otros factores influyen en la dinámica de la operación de filtración y formación de la torta de filtración. Los autores dividieron la Figura 3.4 en dos regiones. En la región A el volumen de filtración se incrementa rápidamente, esto es porque en esta etapa la cama empacada de partículas (torta de nejayote) tiene menos resistencia al flujo y la torta de nejayote está comenzándose a formar. Consecuentemente, las partículas pueden ir a través de las rutas percolantes. En la región B, el volumen de filtración disminuye significativamente, la disminución puede ser debido a cambios que toman lugar durante la formación de la torta, tal como incremento en espesor de la torta y al bloqueo de algunas rutas de percolación. La dosificación de la tierra diatomea es importante con la finalidad de prevenir la obstrucción en las rutas de percolación formadas en el interior de la torta, pero también la dinámica de formación de la torta puede afectar el volumen filtrado, dando como resultado cambios en el tiempo total de filtración (Valderrama-Bravo et. al., 2012).

El ayudafiltro (diatomea) tiene una estructura porosa y cuando este es usado como dosificación la porosidad de la torta cambia durante la filtración. Sin embargo, las partículas de nejayote (almidón, agregados de carbonato de calcio y fibras) tienen diferentes estructuras y formas y algunas de estas pueden ir a través de la torta y medio filtrante mientras que otras son retenidas para formar (junto con diatomea) la torta.

Durante la formación de la torta las partículas de diatomea y nejayote pueden exhibir diferentes arreglos; consecuentemente, estos arreglos tienen un acomodo aleatorio en el interior de la torta durante la filtración. Esto podría deberse a la relación que existe entre la relación de diámetros de partículas percolantes y partículas empacadas. Zhu et al. (2009) mostraron que un incremento en la relación de diámetro de partículas percolantes/partículas empacadas disminuye la

velocidad de filtración, alternativamente, un incremento en la dispersión radial es posible. Desde un punto de vista microscópico, incrementando el diámetro de las partículas incrementa el número de colisiones entre ellas. A su vez, estas colisiones evitan el flujo continuo de partículas percolantes en dirección vertical unidireccional. Por lo tanto, más colisiones pueden causar incremento en la dispersión radial. Esto sugiere que la filtración depende de otros factores, como diámetro de partículas (diatomea y sólidos de nejayote), dosificación y morfología de la cama empacada de partículas (torta de nejayote).

La Figura 3.5a y b muestra el tiempo total de filtración como una función de la presión y dosificación, respectivamente y la figura 6c muestra una representación esquemática de las rutas de percolación (diatomea) para dosificaciones de 1:0.25, 1:0.5 y 1:0.75 n/td.

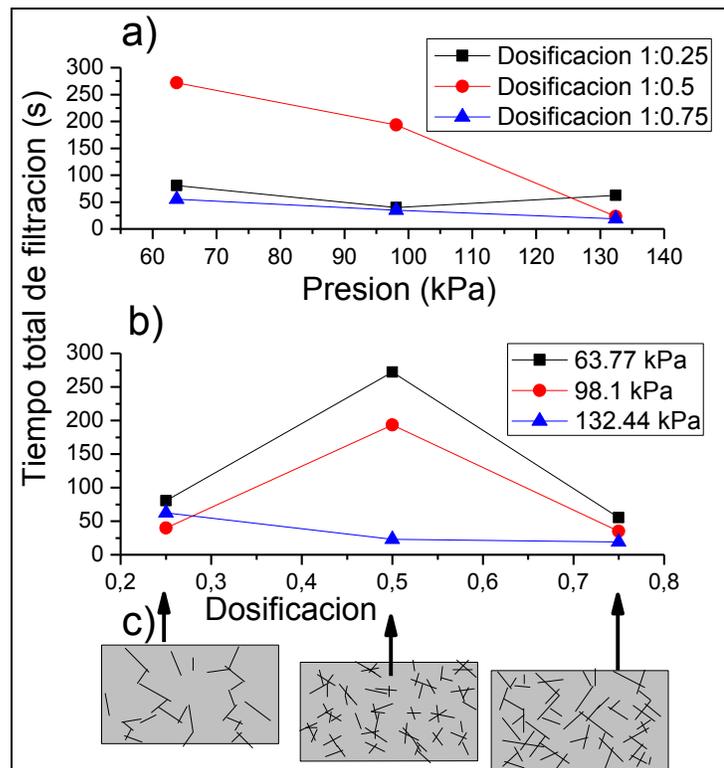


Figura 3.5 a) Tiempo total de filtración en función de la presión b) Tiempo total de filtración en función de la dosificación c) Representación de rutas de percolación

Para una dosificación de 1:0.5 n/td, en la Figura 3.5 se muestra el efecto de la morfología de la torta. Para una relación de 1:0.25 n/td de dosificación, los poros formados en la torta por diatomea desarrollan rutas de ríos de percolación en dirección vertical a través de la cama empacada, permitiendo el flujo de nejayote filtrado. Pequeñas partículas en la torta corresponden a un sistema empacado aleatorio, en el cual el umbral de percolación es alrededor de 17% (Rodríguez et al. 1998), permitiendo la formación en diatomea de rutas de ríos de percolación por filtración.

Un incremento en la dosificación (1:0.5 n/td, ver figura 3.5b) afecta el flujo de nejayote filtrado. Esta observación puede ser asociada a la formación de la torta. A pesar de que la dosis de diatomea está por encima del umbral de percolación, la morfología de la torta final afecta la operación de filtración. Este comportamiento es explicado como sigue: las partículas sólidas de nejayote cubren la diatomea resultando en la formación de *clusters*. Esto reduce la formación de las rutas en la dirección vertical y la eficiencia de filtración disminuye (ver figura 3.5c). La morfología de la torta puede ser gobernada por dos diferentes eventos: el primero es que las partículas forman solamente rutas de ríos, y la segunda es que las partículas forman rutas de ríos y *clusters* de diatomea mezcladas con materia de nejayote simultáneamente.

Para una presión de 132.44 kPa, la filtración incrementa proporcionalmente con la relación de dosificación. La figura 3.5b muestra que el tiempo de filtración menor fue obtenido a dosificaciones de 1:0.25 y 1:0.75 n/td. Naturalmente, a esta última dosificación la concentración de diatomea es alta, y es posible tener rutas de ríos y *clusters* que permiten el flujo rápido de nejayote.

3.3 Obtención de extracto de café por percolación

Ortega et al. (2008), determinaron las mejores condiciones de proceso para elaborar un extracto de café por percolación a partir del café Arábigo, con las

siguientes características: grano tostado, color pardo oscuro y humedad 4%, utilizando como disolvente una mezcla hidroalcohólica a 40%.

En el proceso de percolación se realizó un diseño experimental donde se estudió el efecto del factor tamaño de partícula expresado en valores medio, según los siguientes niveles: 1.7 mm; comprende un tamaño de partículas entre 1.5 y 1.9 mm; 2.2 mm, comprende partículas entre 2.0, 2.4 mm y 2.7 mm, dado por partículas de un tamaño entre 2.5 y 2.9 mm y el factor de flujo de extracción expresado en cantidad de extracto obtenido mL entre el tiempo de extracción (h).

Las variables de respuesta fueron acidez total (mg/mL), sólidos totales (%), e intensidad del sabor a café. Para el mismo se desarrolló un diseño factorial 2x3, con 8 pruebas de forma aleatoria con cinco réplicas en el punto central.

Los percolados de café se obtuvieron a escala de laboratorio a temperaturas de extracción en el interior del percolador de $70 \pm 3^{\circ}\text{C}$. El percolador estuvo conformado por una columna de vidrio de 32 cm de altura, diámetro interno 2.5 cm y capacidad en volumen de 120 mL. Los extremos de la columna fueron recubiertos con gasa y malla fina de 1 mm de diámetro. La columna fue recubierta con una resistencia de calentamiento y aislada del exterior con una cinta de amianto. En el extremo inferior se acopló una bomba peristáltica, en donde se bombeó el disolvente a través del percolador.

El tiempo de extracción de cada experimento fue tomado a partir del momento en que se inició la salida del extracto en conjunto con el dióxido de carbono ocluido en el vegetal. El tiempo de humectación se mantuvo a 30 min, tiempo necesario para alcanzar entre 67 y 73°C en el interior del percolador. La temperatura de salida del producto fue entre 33 y 36°C .

El sabor de los extractos y del mejor extracto se evaluó mediante una comisión de 8 jueces adiestrados con una prueba de intensidad del sabor a café.

La mejor variante se caracterizó determinando rendimiento, dado por la relación volumen de extracto final/volumen de extracto inicial x 100, acidez total, sólidos totales, pH a través de un potenciómetro debidamente calibrado e intensidad del sabor café.

El polinomio final descodificado para acidez fue:

$$Acidez = -3.14 + 6.07T + 0.004723F - 1.41T^2$$

Donde:

T= Tamaño de partícula (mm)

F= Flujo de extracción (mL/h)

Para la variable acidez se observa diferencia significativa en el flujo de extracción y tamaño de partícula, al igual que para el cuadrado de este último.

El análisis del polinomio plantea que el factor de mayor incidencia en la acidez fue el flujo de extracción y en menor medida el tamaño de partícula, a medida que ambos factores disminuyeron la acidez se incrementó.

El polinomio final descodificado para sólidos totales fue:

$$Sólidos\ totales = 1.99 - 0.46T + 0.017F - 0.0001183F^2$$

El factor de mayor influencia en el polinomio resultó ser el tamaño de partícula, a medida que desciende su valor, fue mayor el contenido de sólidos. En menor magnitud se observa que al disminuir el flujo de extracción se favorece el contenido de sólidos.

El polinomio final descodificado para el sabor del café fue:

$$Sabor\ café = 12.17 - 10.28T + 0.058F + 2.59 T^2 - 0.020TF$$

Para el sabor del café resultaron significativos todos los factores excepto el cuadrado del flujo de extracción. La ecuación refiere que la intensidad de la nota a café en los extractos está determinada fundamentalmente por el tamaño de partícula. A medida que este factor disminuyó, se apreció un aumento de la intensidad del sabor a café.

El flujo de extracción también presentó una relación directa con la intensidad del sabor, pero su influencia resultó menor.

Para la optimización del diseño se establecieron las restricciones siguientes: tamaño de partícula y flujo de extracción se mantuvieron en el rango estudiado, acidez entre 1.4 y 2.8 mg/mL (maximizar), sólidos totales entre 2.0 y 3.3 % (maximizar) y sabor a café intensidad entre 2.9 y 5.3 (maximizar la puntuación promedio). Se determinó que las mejores condiciones para la percolación del café son un tamaño de partícula promedio de 1.7 mm (entre 1.5 y 1.9 mm) y un flujo de extracción de 102 mL/h. El mejor extracto presentó un sabor a café de intensidad moderada, un mayor porcentaje de sólidos totales, así como un rendimiento de 79.2 %. El análisis del diseño mostró que la variable acidez está determinada por la velocidad de extracción y en menor medida el tamaño de partícula; a medida que ambos factores disminuyen, la acidez se incrementa. Para el contenido de sólidos totales se observó que al disminuir el tamaño de partícula, es mayor el contenido de sólidos y la intensidad del sabor a café está determinada fundamentalmente por el tamaño de partícula. A medida que este factor disminuye, aumenta la intensidad del sabor.

3.4 Interacciones electrostáticas en la concentración de percolación crítica (C_p) de geles fibrilares de lactoglobulina β

Veerman et al. (2002), investigaron el efecto de la interacción electrostática en la concentración de percolación crítica (C_p) de geles fibrilares de lactoglobulina β a pH 2, mediante la proteína del suero que contiene principalmente alimentos, que a menudo se utilizan como ingredientes en los alimentos debido a sus propiedades

funcionales. Una propiedad importante, es su contribución a la consistencia de los alimentos mediante la formación de geles, los cuales son térmicamente inducidos.

La formación de geles se rige principalmente por el equilibrio entre las fuerzas atractivas entre las moléculas térmicamente desplegadas y las fuerzas repulsivas resultantes de la carga neta de la proteína. En bajo pH y baja fuerza iónica la proteína está altamente cargada (+20). La repulsión electrostática es alta, y los complementados filamentosos o fibrilar se forman. La repulsión electrostática disminuye al aumentar el pH y fuerza iónica y geles aleatorios de partículas se forman. Los análisis de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) confirmaron la formación de geles de partículas confusas en el régimen de pH 4-6. Por debajo y por encima de este régimen transparente formaron fina hebra de geles. A un pH < 4 se formaron hebras cortas rígidas, mientras que los geles finos trenzados formados a pH > 6 tenían más tiempo y líneas más flexibles.

Se cree estos factores que son responsables de las diferencias en las propiedades de los filamentos formados a pH <4 y pH > 6.

Aymard et al. (1999), realizaron un pequeño ángulo de dispersión de neutrones (SANS) y de rayos X de dispersión de experimentos a un pH bajo que mostró una fuerte disminución de la duración de la persistencia de las fibrillas, con aumento de la fuerza iónica (38 nm de 0,1 la fuerza iónica M y 600 nm de 0.013 M). La longitud a baja fuerza iónica no puede atribuirse exclusivamente a las interacciones electrostáticas a lo largo de la cadena, pero podría ser debido a la unión específica entre las proteínas. Kavanagh et al. (2000), examinaron experimentos de TEM y se observa una fuerte disminución en la longitud de contorno con el aumento de la fuerza iónica. La cinética de la agregación de β -lg a pH 2 y pH 2.5 también depende fuertemente de la fuerza iónica.

Para cuantificar el efecto del pH y fuerza iónica sobre la concentración de gel crítico, Renard et al. (1992), propone un modelo basado en los cambios en las fuerzas electrostática y de Van der Waals. Los resultados experimentales mostraron geles transparentes a pH 2 para todas las concentraciones de sal medidos (0.04-0.14 M NaCl). La concentración de gel crítico, determinado visualmente, disminuyó con el aumento de la fuerza iónica (de 70 g / L a 0.04 M a 25 g/L a 0.14 M de pH 2), excepto cerca del pH isoelectrico donde la concentración de gel crítico se mantuvo constante. Kavanagh et al. (2000) y Stading et al. (1990), realizaron mediciones reológicas para observar la gelificación β -lg en un rango de valores de pH y concentraciones de proteínas en baja fuerza iónica. Se observaron diferencias entre la concentración de gel crítico por debajo y por encima del punto isoelectrico. Los autores definen la concentración de gel crítico como el umbral de percolación crítica (C_p). De las mediciones reológicas se obtuvo el módulo de almacenamiento (G') como una función del esfuerzo de la cepa de β -lg, a pH 2, 0.01 M fuerza iónica, y diferentes concentraciones de proteína, las cuales se muestran en la Figura 3.6.

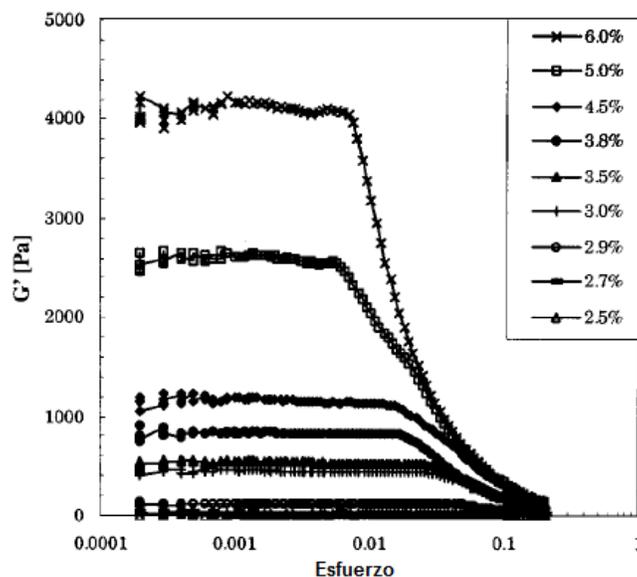


Figura 3.6 G' esfuerzo para diversas concentraciones de β -lg y 0.01 M fuerza iónica (Veerman, 2002)

Los mismos experimentos se realizaron para β -lg a pH 2 y fuerzas iónicas de 0.02, 0.03, 0.05, 0.07, y 0.09 M. G' se determina a partir del régimen lineal de la

curva para cada concentración de β -Ig. Estos valores se utilizaron para determinar la concentración de percolación (C_p) y el exponente de escala t usando el método descrito por Van der Linden y Sagis (2001). Este método es un método gráfico de $(G')^{1/t}$ en función de C_p y extrapola la curva cuando $(G')^{1/t} = 0$. Este procedimiento hace uso del hecho de que es independiente del valor de t , todas las curvas deben interceptar el eje de concentración en el mismo valor. Cuando el valor asumido por t es próximo al valor real, el comportamiento de la curva será lineal. Si t es demasiado pequeño o demasiado grande, la tendencia de la función muestra curvas. De los gráficos de $(G')^{1/t}$ vs C_p para varios t , se seleccionaron los valores de t que muestran valores que forman una recta. El valor de t fue aproximadamente 2, excepto por el valor correspondiente a 0.02 M. Este valor indica fuerza isotrópica de percolación y una red homogénea. El bajo valor de t en 0.02 M puede ser debido a la gran dispersión en las mediciones reológicas en esta condición.

Para observar el comportamiento de β -Ig a pH 2 y sus diversas fuerza iónicas de 0.01-0.05M, se utilizó la microscopía electrónica de transmisión (TEM), las fibrillas de alrededor de 2.7 μm (Figura 3.7 A-E micrografía tomada con una ampliación más pequeña) se alcanzó hasta una fuerza iónica de 0.08M de longitud y se fueron reduciendo lentamente (Figura 3.7 F-H). Las fibrillas cortas se observaron para 0.09 y 0.1M (Figura 3.7 I y J).

La combinación de todos los resultados, la disminución de la concentración de la percolación con la fuerza iónica creciente, puede explicarse en términos de la electrostática. Las micrográficas TEM mostraron que la longitud de las fibrillas era independiente de la fuerza iónica en el régimen de 0.01-0.08M, teniendo una longitud mucho más corta por encima de los 0.08M. En el régimen de (0.01-0.08M) fue aproximadamente igual. Este resultado implica, que la percolación decreció al aumentar la fuerza iónica, lo cual se debe a un cambio en las interacciones electrostáticas entre la cadena, ya que es difícil formar enlaces cruzados entre las fibrillas, lo que resulta una concentración alta de percolación y la repulsión

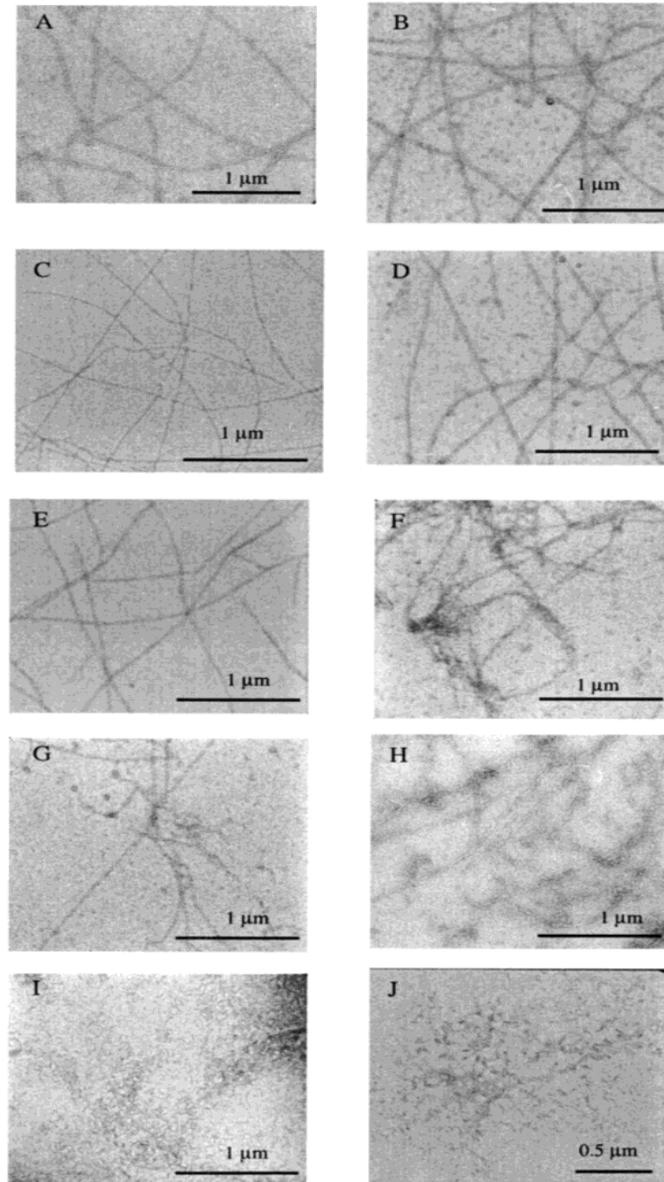


Figura 3.7. TEM micrografía de β -Ig a pH2 y varias fuerzas ionicas: A) 0.01M; B) 0.02M; C) 0.03M; D) 0.04M; E) 0.05M; F) 0.06; G) 0.07M; H) 0.08M; I) 0.09M; J) 0.10M

electrostática disminuye la fuerza electrostática vinculando entre ellos para formar más fácilmente una menor concentración de percolación.

3.5 Análisis sobre formación de geles a partir de percolación

Ogborn et al. (2004), estudiaron la materia blanda, relacionada con el comportamiento y la estructura de formas complejas de la materia. En la práctica se puede relacionar con el mejoramiento de la textura de productos alimenticios,

por ejemplo emulsiones, espumas, geles. La materia blanda con frecuencia responde a los cambios muy sutiles en la temperatura o la concentración, cambiando su forma, como por ejemplo las salsas.

En este análisis se mostró el comportamiento de las moléculas en un líquido a punto de solidificación, mediante soles y geles que se forman mediante la gelatina que proviene de colágeno, una sustancia elástica que es un componente de pieles de mamíferos. El colágeno es complicado, se puede modelar aproximadamente como una triple hélice de las moléculas de gelatina, con frecuentes enlaces cruzados (enlaces) entre las hebras de la hélice que se endurecen (ver figura 3.8). La gelatina se hace por tratamiento de colágeno con un álcali, rompiendo estos enlaces cruzados y permitiendo que las hebras de la hélice para separar en moléculas individuales de gelatina.

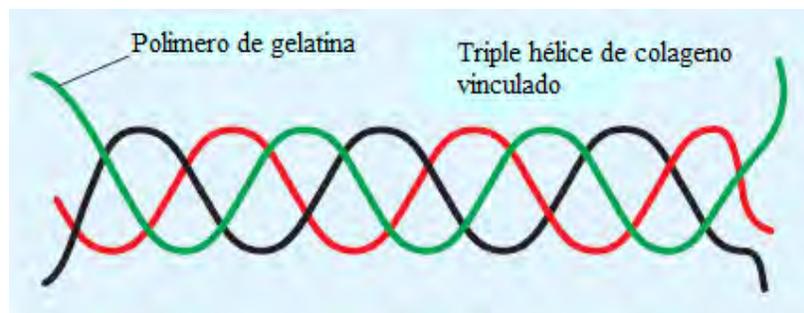


Figura 3.8 Hélice del colágeno hecha de tres moléculas entrelazado de gelatina

Para forma el gel, los sitios de reticulación de las moléculas adyacentes de gelatina estará lo suficientemente cerca para conectarse, pero estos enlaces serán de corta duración debido a la energía térmica de las moléculas. A medida que el sol se enfría, más y más regiones de unión, en la forma de cortos triples hélices, se forman entre las moléculas de gelatina. Una red tridimensional se desarrolla. Las primeras regiones de unión se forman en lugares al azar en el sol, y, siempre que el sol tiene una concentración suficiente, se enlazarán más y más moléculas de gelatina unos con otros. Finalmente, un punto crítico se alcanza cuando las hebras de gelatina forman una molécula infinita, que cubre todo el volumen del sol. En este punto, el sol ya no puede fluir como un líquido. Se ha convertido en un gel

(ver figura 3.9). Muy comprensiblemente, un gel recién formado es frágil, pero se vuelve más rígido a medida que más y más cadenas de gelatina están conectadas a la red.

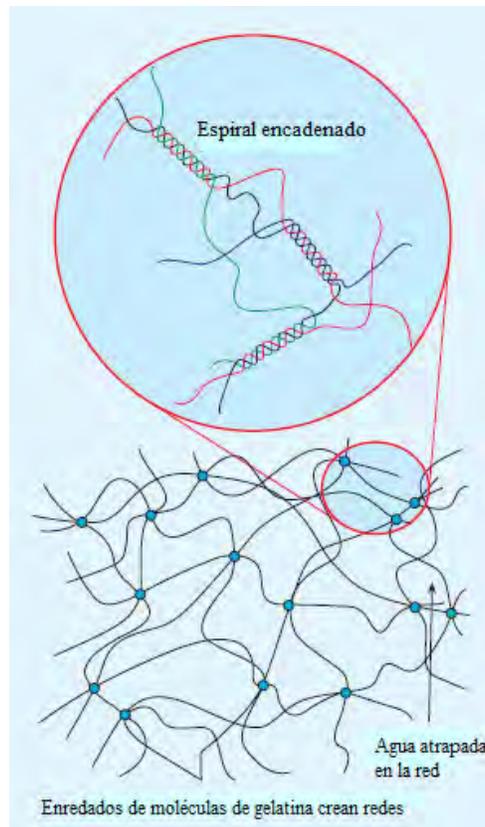


Fig. 3.9 Estructura de un gel

Para explicar el rápido aumento en el número de enlaces se usa el factor de Boltzmann, $\exp(-\varepsilon / kT)$ en donde los enlaces requieren un ε que es la energía para que se rompa, entonces la fracción de los enlaces que se rompen a la temperatura T es aproximadamente proporcional a $\exp(-\varepsilon/kT)$. A altas temperaturas ($kT > \varepsilon$) la mayoría de las moléculas tendrá suficiente energía térmica para romper los enlaces tan pronto como se forman. Sólo cuando $kT \ll \varepsilon$ los enlaces estables debido a que las moléculas va a ser muy poco probable que obtengan energía suficiente para romperlos.

En este estudio las condiciones para la formación de un gel puede ser entendido con la teoría de percolación. Esto implica el uso de modelos computacionales para estudiar cómo la temperatura y la concentración de una solución de gelatina afecta los geles en crecimiento. El modelo más simple de un gel en relación con la teoría de percolación es el que se muestra en la figura 3.10.

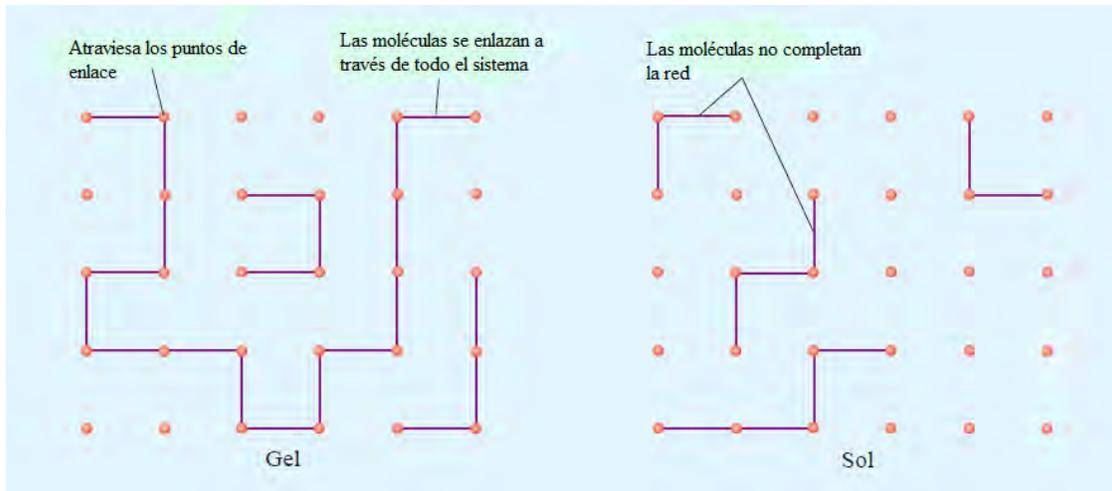


Figura 3.10 Modelo de la formación de gel basado en la teoría de percolación

El modelo muestra las moléculas del estado sol como puntos de la malla que se enlazan en forma aislada, dando origen a *clusters* finitos. Cuando existe un punto crítico, que puede ser tiempo o temperatura, el cambio del estado sol al gel se presenta, los *clusters* finitos se enlazan de un extremo a otro para formar una molécula de mayor tamaño, a la cual se le llama *cluster* infinito. Está *cluster* infinito es la red tridimensional característica de un gel donde se queda atrapada el agua y que puede ocurrir en algunos casos el fenómeno inverso, es decir pasar del estado gel al sol.

4. ANÁLISIS DE LAS APLICACIONES DE PERCOLACIÓN

En la tabla 4.1 se muestra un breve resumen y análisis de las aplicaciones de percolación a diversos sistemas.

Tabla 4.1 Resumen de las aplicaciones de percolación

SISTEMAS INORGANICOS		
APLICACIÓN	AUTOR	DISCUSIÓN
Simulación y Modelación	Tsang et al. (2000)	Emplearon el método de monte Carlo.
	Sukop et al. (2001)	Percolación y modelación fractal o medios porosos para el modelado de enlaces de esfuerzo.
	Lebrecht et al. (2002)	Modelo probabilístico basado en la distribución polinómica para obtener la percolación de enlaces de redes hexagonales cuadradas y triangulares, red kagomé, red de estrella de cinco puntas, para obtener el parámetro crítico de percolación.
	Deckmyn et al. (1995)	Ocuparon el proceso de filtración con el programa de Varoni en el cual se determinó lo siguiente: <ul style="list-style-type: none"> - Se determinó los cluster cerca del valor crítico. - Se discutió el proceso de filtración y percolación.
Semiconductores	Rodríguez et al. (1998)	Transporte eléctrico de materiales inorgánicos por resistividad eléctrica.
Mecánica de Rocas	Pérez Rea et al. (2005)	Se utilizó para estimar la conductividad hidráulica en rocas fracturada, por la elasticidad y tortuosos canales que está contenido en el esqueleto de racimo percolante.
Efecto de la percolación en las propiedades mecánica de hule	Hernández et al. (2004)	Conectividad de un elastómero de alta densidad por medio de los clusters.
	D´Orazio et al. (1983)	Se estudió el comportamiento del polímero sobre la morfología y propiedades mecánica por medio del módulo de Young y los cambios en la propiedad mecánica.
Percolación y umbrales en películas de nanopartículas	Ching-ling et al. (2007)	Con el método de auto-ensamblado de nanopartículas para preparar las redes de nano partículas ya que tienden a formar estructuras en forma de red.

SISTEMAS ORGANICOS		
APLICACIÓN	AUTOR	DISCUSIÓN
Cinética de liberación en fármacos	Melgoza et al. (2005)	Indico la influencia de percolación ya que cuanto mayor es el tamaño de partícula del excipiente menor es el umbral de percolación del fármaco.
	Miranda et al. (2006)	Aplico la teoría de percolación para estudiar la liberación y la tasa de hidratación de matrices hidrófilas para obtener el umbral de percolación y obtuvo que el umbral de percolación del excipiente es determinante en el factor de liberación del fármaco.
Propiedades mecánicas de tabletas farmacéuticas	Siegmund et al. (1999)	Estudian las propiedades físicas de mezclas del polietilenoglicol líquido PEG 200 y polietilenoglicol sólido PEG 6000 cerca del umbral de percolación por motivo de los valores en esa región indican que las moléculas PEG 200 solo se localizan en grupos finitos, mientras que PEG 6000 construyen una red infinita. Donde el umbral de percolación se da el 20% (v/v) PEG 200.
	Busignies et al. (2007)	Este método lo aplicaron para relacionar el esfuerzo de tensión y al módulo reducido de elasticidad a la densidad relativa en el valor crítico de percolación.
	Leuenberger y Ineichen et al. (1997)	Relacionaron indirectamente la densidad relativa de compacto de las tabletas farmacéuticas, en el cual se observaron percolación de sitios y percolación de enlaces en donde los autores relacionaron la ley de escalamiento con un problema de conductividad para un sistema de dos dimensiones y asumieron que la elasticidad se comportar similarmente a la conductividad relativa y ellos asumieron que el módulo de Young y el esfuerzo de tensión puede ser descrito por la ley de escalamiento para ampliar el rango de la densidad relativa.
	Leuenberger et al. (1999)	Estudio la percolación de la tableta a través del proceso de compactación para formar comprimidos farmacéuticos en los cuales observaron percolación de sitios y percolación de enlaces ya que el umbral de percolación de los huecos es importante en el proceso compactación ya que corresponde a una presión que no debe de superarse.
Conductividad de percolación	Sokolowska et al (2007)	Estudio el fenómeno de conductividad de percolación en la cepa <i>S. platenis</i> el cual determino que el exponente crítico y el nivel de hidratación del umbral característico por la transición natural protónica de la percolación en 2D.

APLICACIÓN EN INGENIERIA EN ALIMENTOS		
APLICACIÓN	AUTOR	DISCUSIÓN
Percolación en el proceso de nixtamalización	Valderrama et al. (2010)	<p>Mostro una posible aplicación de la teoría de percolación que comprende la incorporación de calcio al grano de maíz durante el proceso de nixtamalización.</p> <p>Por el proceso de difusión de calcio y otro mecanismo como la acumulación de calcio en las capas más extremas del pericarpio y los cambios físicos en la estructura del pericarpio relacionados al fenómeno de percolación. Fue evidenciado por microporos y clusters de calcio sobre la superficie del pericarpio.</p>
Aplicación de la teoría de percolación a filtración de nejayote	Valderrama-Bravo et al. (2012)	<p>Realizaron filtración de nejayote con varios espesores de la pre capa formada con tierra de diatomeas para facilitar la filtración. Logrando que el espesor de la pre capa de 3.17 mm permite el flujo continuo a través de la pre capa y el medio filtrante sin saturación de los canales de percolación. Para determinar el espesor se realizó las filtraciones de nejayote en la celda de filtración intermitente a tres presiones (63.77, 98.10 y 132.44 Kpa) con tres medios filtrantes (tela poliéster, papel y nylon), con tres tipos de dosificaciones de 1:025; 1:0.5; 1:0.75 nejayote/tierra de diatomea.</p> <p>La cual soporta la idea de que el volumen de filtrado de nejayote usando una celda de filtración tiene una dependencia compleja con la dosificación y la presión.</p> <p>Los autores sugieren que otro factores influyen la operación de filtración y formación de la torta de filtración utilizar el ayuda filtro estos pueden exhibir diferentes arreglos, esto tiende un acomodo aleatorio en el interior de la torta durante la filtración y se debe que existe entre la relación del diámetro de partícula percolante y partículas empacada.</p>
Obtención de extracto de café por percolación	Ortega et al. (2008)	<p>Determinaron las mejores condiciones de proceso para elaborar un extracto de café por percolación a partir del café Arábigo. Los percolados de café se obtuvieron a escala de laboratorio a temperaturas de extracción en el interior del percolante de 70 ± 3 con diferentes tamaños de partícula determinando la acidez, los sólidos totales y el sabor a café. Obteniendo las mejores condiciones para para la percolación promedio de 1.7 mm y un flujo de extracción de 102 ml. El mejor extracto presento un sabor a café de intensidad moderada un mayor porcentaje de sólidos totales así como un rendimiento de 79.2%.</p>

Interacciones electrostática en la concentración de percolación crítica (Cp) de geles fibrilares de lactoglobulina β	Veerman et al. (2009)	<p>Investigaron el efecto de la interacción electrostática en la concentración de percolación crítica (Cp) de geles fibrilares de lactoglobulina β a pH 2.</p> <p>La formación de geles se rige por el equilibrio entre las moléculas térmicamente desplegadas y las fuerzas repulsivas resultantes de la carga neta de la proteína.</p> <p>Mediante la repulsión electrostática es alta y los complementos filamentosos o fibrilar se forma a pH bajo, fuerza iónica baja por que las proteínas están altamente cargadas. En el análisis de microscopia electrónica de barrido y tensión confirma la formación de geles de partículas confusas en el régimen de pH 4-6 a un pH 4 se forman hebras rígidas y aun pH 6 forman geles finos trenzados.</p>
	Aymard et al. (1999)	<p>Realizo un pequeño ángulo de dispersión de neutrones y de rayos x a un pH bajo que mostro una fuerte disminución de la duración de las fibrillas con el aumento de fuerzas iónicas. La longitud a baja fuerza iónica puede atribuirse a las interacciones electrostáticas a lo largo de la cadena y podría deberse a la unión entre las proteínas.</p>
	Kavanagh et al. (2000)	<p>Examino experimentos de microscopia electrónica de transición y observo una fuerte disminución en la longitud de contorno con el aumento de la fuerza iónica con la β-lg a pH 2 y pH 2.5 son fuertemente dependientes de la fuerza iónica esto para cuantificar el efecto de pH y fuerzas iónicas sobre la concentración de gel crítico.</p>
	Renard et al. (1992)	<p>Propone el modelo basado en los cambios en las fuerzas electrostáticas y de Van der Waals.</p>
	Kavanagh et al. (2000) y stading el al. (1990)	<p>Realizaron mediciones reo lógica para observar la gelificación β-lg en un rango de valores de pH y concentraciones de proteínas en baja fuerza iónica. Estos observaron diferencia entre la concentración del gel crítico por debajo y por encima del punto isoeléctrico define la concentración del gel crítico como un umbral de percolación crítica.</p> <p>El experimento se realizó con β-lg a pH 2 y varias fuerzas iónicas y se utilizan para determinar la concentración de percolación (Cp) y el exponente t usando el método Van der Linden y Sagu (2001, es un método gráfico de $(G')^{1/t}$ en función de Cp y extropola la curva cuando $(G')^{1/t}=0$, el valor de t fue aproximadamente 2, excepto por el valor correspondiente a 0.02 M este valor indica fuerza isotrópica de percolación y una red homogénea.</p> <p>Para observar el comportamiento de β-lg a pH y sus fuerzas iónicas de 0.01 – 0.05 M se utilizó la microscopia electrónica de transmisión, La combinación de todo el resultado, la disminución de la concentración de la percolación con la fuerza iónica creciente se explica en términos de la electrostática. En régimen de (0.01 – 0.08M) este resultado implica que la percolación decreció al aumentar la fuerza iónica y se debe a un cambio en las</p>

		interacciones electrostáticas entre la cadena, lo que resulta una concentración alta de percolación y la repulsión electrostática disminuye la fuerza electrostática vinculado entre ellos para formar más fácilmente una menor concentración de percolación
Análisis sobre formación de geles a partir de percolación	Ogborn et al. (2009)	<p>Estudiaron la materia blanda relacionada con el comportamiento y estructura de formas complejas de la materia. Se mostró el comportamiento de las moléculas en un líquido a punto de solidificación mediante soles y geles que se forman mediante la gelatina que proviene de colágeno. Para explicar la gelificación se usa el factor de Boltzmann, $\exp(-\epsilon/kT)$ en donde los enlaces requieren un ϵ que es la energía para que se rompa, entonces la fracción de los enlaces que se rompen a la temperatura T es aproximadamente proporcional a $\exp(-\epsilon/kT)$ la mayoría de las moléculas tendrá suficiente energía térmica para romperse los enlaces tan pronto como se forma, solo cuando $kT \ll \epsilon$ los enlaces son estables debido a que las moléculas serán muy poco probable que obtengan energía suficiente para romperse.</p> <p>En el estudio las condiciones para la formación de un gel pueden entenderse con la teoría de percolación para el estudio de la temperatura y la concentración de una solución de gelatina afecta los geles en crecimiento. El modelo muestra como los puntos de la malla que enlazan en forma aislada dando origen a cluster finitos cuando existe un punto crítico, los cluster finitos se enlazan de un extremo a otro para formar una molécula de mayor tamaño este cluster es la red tridimensional característico de un gel.</p>

CONCLUSIONES

Al realizar el análisis documental e identificar los cambios críticos que surgen en los sistemas orgánico, inorgánicos y en alimentos, se encontró que la aplicación de la teoría de percolación se da principalmente a medios porosos.

La teoría de percolación puede tener un gran potencial en la ingeniería en el campo de semiconductores, nanopartículas, conductividad, ya que se demuestra que la percolación es muy acertada en los sistemas de 2D, por sitios o enlaces, ya que generan mejor solución a los problemas estudiados.

La teoría de percolación proporciona una herramienta para la interpretación de datos experimentales.

Los exponentes de las leyes de escalamiento no se pueden considerar universales, ya que los sistemas biológicos tienen estructuras complejas, sin embargo es posible determinar a partir del exponente “ q ” valores de percolación a diferentes condiciones de operación.

El conocer la morfología del sistema permite desarrollar modelos físicos y matemáticos por medio de métodos numéricos, en los cuales se pueden obtener valores críticos de percolación.

En el área de alimentos hay poca información de la aplicación de la teoría de percolación, sin embargo se pueden implementar métodos experimentales que permitan determinar valores críticos de percolación que ayuden a optimizar condiciones de proceso y con ellos reducir costos y tiempo de operación.

REFERENCIAS

1. Aymard, P., Nicolai, T., Durand, D. 1999. *Macromolecules* 32, 2542-2552.
2. Busignies, V., Leclere, B., Porion, P., Evesque, P., Couarraze, G., Tchoreloff, P., 2007. Application of percolation model to the tensile strength and reduced modulus of elasticity of three compacted pharmaceutical excipients. *European Journal Pharmaceutics Biopharmaceutics* 67, 507-514.
3. Ching-Ling h., Rong Yi. 2007. Self-Assembled Patterns and Percolation Thresholds of 2D Nanoparticle Films Formed by Colloidal Droplet Evaporation. *Chinese Journal of Physics* 686-692. Vol. 45.
4. D´Orazio, L., Greco, R., Martuscelli, E., Ragosta, G., Effect of the Addition of EPM Copolymers on the Properties of High Density Polyethylene/Isotactic Polypropylene Blends: II. 1983. Morphology and mechanical Properties of Extruded Sample. *Polymer. Engineering Science*, 23 (9), 489-497.
5. Deckmyn, P., Davies, G., 1995. Properties of percolating clusters on finite lattice applied to model filtration processes. *Butterworth Heinemann* 258-269.
6. Efros, A., 1987. *Física y geometría del desorden*. Mir Moscú, URSS.
7. Faima, N., 2005. Procesos de percolación: el número de clusters infinitos. Montevideo, Uruguay. Disponible en: <http://www.cmat.edu.uy/cmat/licenciatura/monografias/pdfs/nicolas.pdf>.
8. Gutiérrez, E., Rojas-Molina, I., Pons-Hernandez, J.L., Guzman, H., Aguas-Angel, B., Arenas, J., Fernández, P., Palacios-Fonseca, A., Herrera, G., Rodríguez, M.E., 2007. Study of calcium ion diffusion in nixtamalized quality protein maize as a function of cooking temperature. *Cereal Chemistry* 84 (2), 186–194.
9. Hernandez-Sánchez F., 2004. Effect of the Percolation of NR on Mechanical Properties of HDPE/PP/NR Blends. *Journal of macromolecular science*. Vol. 43, No. 6, 1183-1191.

10. Kavanagh, G. M., Clark, A. H., Ross-Murphy, S. B. 2000. Heat-induced gelation of globular proteins: Part 4. Gelation Kinetics of low pH β - lactoglobulin gels. *Langmuir*. 16, 9584-9594.
11. Kuentz, M., Leuenberg, H. 1998. Modified Young's modulus of microcrystalline cellulose tablets and directed continuum percolation model. *Pharmaceutical Development and Technology* 3, 13-19.
12. Laria, J., Meza, E., Peña, J.L., 2007. Water and calcium uptake by corn kernel during alkaline treatment with different temperature profiles. *Journal of Food Engineering* 78, 288–295.
13. Lebrecht, W., Valdés, J.F. y Vogel, E. E. 2000. Percolación de enlaces en redes de topología mixta. Universidad de la Frontera, Temuco, Chile, ().
14. Leuenberger, H. 1987. Percolation theory - a novel approach to solid dosage form design. *International Journal of Pharmaceutics*. No. 38, 109-115.
15. Leuenberger, H., Ineichen, L. 1997. Percolation theory and physics of compression. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 44, 269-272.
16. Liem, C., Jan, N., 1988. Fractal properties of the percolating backbone in three dimensions. *Journal of Physics A, Mathematical and General* 21, 243-245.
17. Melgoza, L.M., 2005. Influencia del tamaño de partícula en la estimación del umbral de percolación en comprimidos matriciales inertes elaborados en prensa hidráulica y tabletadora excéntrica. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 36 (4), 5-10.
18. Miranda, A., Millan, M., Caraballo, I. 2006. Study of the critical points of HPMC hydrophilic matrices for controlled drug delivery. *Revista Internacional Journal of Pharmaceutics*, 311 (1-2), 75 - 81.
19. Nettelbland, B., Mårtensson, E., Öneby, C., Gäfbert, U., Gustafsson, A. 2003. Two percolation thresholds due to geometrical effects: experimental and simulated results. *Journal Physic. D. Applied Physic*. 36, 399-405.

20. Ogborn, J., 2004. Soft matter: food for thought. *Special feature: Food physics* 45-47.
21. Ortega, A., 2008. Obtención de extracto de café por percolación. *Revista Ciencia y Tecnología de Alimentos, Vol. 18, No. 3*, 46-52.
22. Ortiz, D., Albino, A.J., López, C.D., Pérez, F., Roa-Rojas, J., Landinez, T.D., 2003. No universalidad del transporte eléctrico en compósitos $\text{YSr}_2\text{SbO}_6\text{-Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Revista Colombiana de Física* 35 (2), 287–290.
23. Pérez-Rea, M.L. 2005. Predicción de propiedades mecánicas y reológicas de suelos usando teoría de percolación. Tesis doctoral, ITESM-CEM, México.
24. Renard, D., Lefebvre. 1992. Gelation of globular proteins: effect of pH and ionic strength on the critical concentration for gel formation. A simple model and its application to β -lactoglobulin heat-induced gelation. *International Journal of biological macromolecules, Vol. 14, No. 5*, 287-291.
25. Rodríguez, M. E., Pérez-Bueno, J.J., Zelaya-Ángel, O. & González-Hernández, J. 1998. Thermal and electrical characterization of $(\text{CdTe})_{1-x}\text{Te}_x$ composites: electron-phonon system. *Materials Letters*, 36, 95-101.
26. Rojas-Molina, I., Gutiérrez, E., Cortés-Acevedo, M.E., Falcón, A., Bressani, R., Rojas, A., Ibarra, C., Pons-Hernández, J.L., Guzmán-Maldonado, S.H., Cornejo-Villegas, A., Rodríguez, M.E. 2007. Analysis of quality protein changes in nixtamalized QPM flours as a function of the steeping time. *Cereal Chemistry* 85, 409–416.
27. Rozas, C. R. 2002. Permeabilidad de Medios Porosos: Experimentación y Teoría. Tesis, Universidad de Concepción, Chile.
28. Sahimi, M., 1994 *Applications of Percolation Theory*. Taylor & Francis, London. pp. 171-172.
29. Siegmund C., 1999. Percolation theory, conductivity and dissolution of hydrophilic suppository bases (PEG systems). *International Journal of Pharmaceutics*. 187-196.

30. Sokolowska, D. 2007. Water-network percolation transition in hydrated blue-green algae in vitro. *Journal of Non-Crystalline Solids* 4541-4545 Vol.353.
31. Stading, M., Hermansson, A.M. 1990. Viscoelastic behaviour of β - lactoglobulin gel structures. *Food Hydrocolloids* 4 (2), 121-135. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X09800131>
32. Stauffer, D., Aharony, A. 1994. *Introduction to percolation theory* (4th ed.), Taylor & Francis, London, pp. 7-8.
33. Sukop, M. C., Van Dijk, G., Perfect, E., Van Loon, W. 2002. Percolation Thresholds in 2-Dimensional Prefractal Models of Porous Media. *Transport Porous Med.* 48, 187-208.
34. Tarabishi, H., 1995. Anwendung der Perkolationstheorie auf die physikalischen Eigenschaften binärer Mischungen von Polyethylenglykolen. Ph. D. Thesis. Pharmaceutical Institute, University of Basle.
35. Tsang, I.J., Tsang, I.R., De Boeck, B., Van Dyck, D. 2000. Scaling and critical probabilities for cluster size and LA diversity on randomly occupied square lattices. *Phys. A: Math. Gen* 33, 2739-2754.
36. Valderrama-Bravo, C. Gutiérrez-Cortez, E., Contreras-Padilla, M., Rojas-Molina, I., Mosquera, J.C., Rojas-Molina, A., Beristain, F., Rodríguez-García, M. E., 2012. Constant pressure filtration of lime water (nejayote) used to cook kernels in maize processing. *Journal of Food Engineering* 110, 478-486.
37. Valderrama-Bravo. C., Rojas-Molina. A., Gutiérrez-Cortez. E., Rojas-Molina. I., Oaxaca-Luna. A., De la Rosa-Rincón. E., Rodríguez-García. M.E. 2010. Mechanism of calcium uptake in corn kernels during the traditional nixtamalization process: diffusion, accumulation and percolation. *Journal of Food Engineering* 98, 126-132.
38. Van der Linden, E., Sagis, L. M. 2001. Isotropic force percolation in protein gels. *Langmuir* 17, 5821-5824.
39. Veerman, C., Ruis, H., 2002. Effect of electrostatic interactions on the percolation concentration of fibrillar β -Lactoglobulin gels. *Revista biomacromolecules* Vol. 3, 869-873.

40. Zhu, H., Rahman, M., Yu, A., Bridwater, J., Zulli, P. 2009. Effect of particle properties on particle percolation behavior in a packed bed. *Mineral Engineering* 22, 961-969.