

03072 2
12 2 ej

**Universidad Nacional Autónoma
de México**

**Centro de Investigación sobre Ingeniería Genética y Biotecnología
UACPYP / CCH**

**Difusión de amonio en soluciones
diluídas de goma xantana.**

Tesis

Que para obtener el título de :

Maestro en Biotecnología

presenta

Luis Gilberto Torres Bustillos

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1990



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 está 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.

Indice.

1. Resumen

2. Introducción.

3. Antecedentes.

3.1. Transferencia de masa en fermentaciones.

3.2. Difusividad en soluciones no-Newtonianas.

3.2.1. Difusividad de oxígeno en soluciones de goma xantana.

3.2.2. Difusividad de sacarosa en soluciones de goma xantana.

3.2.3. Difusividad del ión yoduro en soluciones de goma xantana.

3.3. Teorías del transporte de solutos pequeños en soluciones de polímeros.

3.3.1. Modelo propuesto por Wang.

3.3.2. Modelo propuesto por Kulkarni y Mashelkar.

3.3.3. Modelo propuesto por Ware.

3.3.4. Modelo propuesto por Navari.

3.3.5. Modelo propuesto por Geankoplis.

3.3.6. Modelo que relaciona la difusividad con la viscosidad de la solución.

3.3.7. Modelo propuesto por Lhose.

3.4. Difusión de iones en solución.

3.4.1. Ecuación de Nerst-Haskell.

3.4.2. Teoría de la disociación electrolítica.

3.5. Mediciones del coeficiente de difusión.

3.5.1. La celda de diafragma frente a otros métodos.

3.5.1.1. Teoría de la celda de diafragma.

3.6. La goma xantana.

3.6.1. Generalidades.

3.6.2. Aspectos fermentativos.

- 3.6.3. Estructura de la unidad básica.
- 3.6.4. Conformación tridimensional de la goma.
- 3.6.5. Reología de las soluciones de goma.
 - 3.6.5.1. Los polielectrolitos.
 - 3.6.5.2. La viscosidad intrínseca.
 - 3.6.5.3. Modelos que representan el comportamiento reológico de las soluciones de goma xantana.
- 3.7. El ión amonio.
 - 3.7.1. Generalidades.
 - 3.7.2. Difusión de amonio en agua.
- 4. Objetivos.
 - 4.1. Objetivo general.
 - 4.2. Objetivos específicos.
- 5. Materiales y métodos.
 - 5.1. Materiales.
 - 5.1.1. Reactivos.
 - 5.1.2. Equipo.
 - 5.1.2.1. Equipo utilizado en los estudios de difusión.
 - 5.1.2.1.1. La celda de diafragma.
 - 5.1.2.1.2. Sistema de agitación magnética.
 - 5.1.2.1.3. Aparato de temperatura constante.
 - 5.1.2.1.4. Aparatos diversos.
 - 5.1.2.2. Equipo utilizado en los estudios de reología.
 - 5.1.2.3. Equipo utilizado en los estudios de conductividad iónica.
 - 5.2. Métodos experimentales.
 - 5.2.1. Preparación de las soluciones.
 - 5.2.1.1. Soluciones varias.

- 5.2.1.2. Soluciones de goma xantana.
- 5.2.2. Procedimiento de la corrida de difusión.
 - 5.2.2.1. Calibración de la celda.
 - 5.2.2.2. Corrida experimental de difusión.
- 5.2.3. Procedimientos de las determinaciones reológicas.
- 5.2.4. Procedimientos de las determinaciones de la fuerza iónica.
- 5.3. Técnicas analíticas.
 - 5.3.1. Análisis del cloruro de potasio.
 - 5.3.2. Análisis del amonio.
- 6. Resultados y discusión.
 - 6.1. Difusión de amonio en soluciones diluidas de goma xantana.
 - 6.1.1. Dependencia de la difusividad de amonio en soluciones de goma a cambios en la concentración de la misma.
 - 6.1.2. Influencia de la variación de la concentración de amonio, sobre el coeficiente difusional.
 - 6.1.3. Influencia de la fuerza iónica sobre el coeficiente difusional.
 - 6.1.4. Influencia del pH sobre el coeficiente difusional.
 - 6.2. Predicción de la difusividad de amonio en soluciones diluidas de goma.
 - 6.2.1. Ecuaciones basadas en las propiedades moleculares del sistema.
 - 6.2.1.1. Modelo propuesto por Wang.
 - 6.2.1.2. Modelo propuesto por Kulkarni y Mashelkar.
 - 6.2.1.3. Modelo propuesto por Ware .
 - 6.2.1.4. Modelo propuesto por Navari.
 - 6.2.1.5. Modelo propuesto por Geankoplis.
 - 6.2.2. Ecuaciones basadas en las propiedades de flujo del sistema.

6.2.2.1.Relación difusividad-viscosidad.

6.2.2.2.Modelo propuesto por Lhose.

6.2.2.3.Relación entre la relación DAP/DAW y el índice de flujo n .

6.2.2.3.1.Efecto de la concentración de la goma.

6.2.2.3.2.Efecto de la fuerza iónica.

6.2.2.4.Localización de la primera concentración crítica, según Cuvelier y Launay.

6.2.3.Ecuaciones que modelan la difusión de un ión en soluciones acuosas.

6.2.3.1 Ecuación de Nerst-Haskell.

6.3 Determinación de la viscosidad intrínseca de la goma xantana y el efecto que sobre ésta presenta la adición de sales.

6.3.1.Determinación de la viscosidad intrínseca.

6.3.2.Correlación entre viscosidad específica y difusividad.

6.3.3.Relación entre la longitud de correlación y la difusividad.

7.Conclusiones y recomendaciones.

8.Referencias bibliográficas.

9.Apéndice.Datos experimentales.

9.1.Datos de calibración de la celda de diafragma.

9.2.Datos de difusión.

9.2.1.Efecto de la concentración de la goma xantana.

9.2.2.Efecto de la concentración de amonio.

9.2.3.Efecto de la fuerza iónica.

9.2.4.Efecto del pH.

9.3.Datos reológicos.

9.3.1.Viscosímetro Brookfield.

9.3.2.Viscosímetro Low-Shear.

9.4. Datos de fuerza iónica.

1. Resumen.

Por medio del método de la celda de diafragma, se determinaron los coeficientes de difusión de amonio en soluciones de goma xantana, bajo condiciones que simulan las propiedades reológicas y fisicoquímicas del caldo de fermentación para la producción del exopolisacárido.

Las concentraciones del polímero utilizadas variaron entre 0 y 2.5 gr/lt. Se trabajó con concentraciones de 2.5, 5, 7.5 y 10 mM de amonio. El rango de concentraciones de cloruro de potasio adicionado a las soluciones de goma con el fin de estudiar el efecto de la fuerza iónica sobre el coeficiente difusional, osciló entre 0 y 13.0 gr/lt. Los valores de pH a los que se difundió amonio fueron 6, 7, 8 y 9.

Todas las determinaciones se llevaron a cabo a 29° C, temperatura idónea para la fermentación con *X. campestris*.

Los coeficientes de difusión de amonio 7.5 mM en las soluciones de goma variaron de 1.6×10^{-6} a 1.817×10^{-5} cm²/seg, mientras que para los experimentos de difusión con amonio 10 mM se determinaron valores de 1.35×10^{-6} a 1.6485×10^{-5} cm²/seg.

El efecto de la concentración de amonio no es de considerarse cuando se está difundiendo amonio en las soluciones de polisacárido. El valor promedio encontrado fue de 0.326×10^{-5} cm²/s.

El pH de la solución tampoco afectó mucho el valor del coeficiente difusional.

La difusividad de amonio 7.5 mM en soluciones de goma ajustadas con KCl a diferentes valores de fuerza iónica, varió de 2.835×10^{-6} a 4.505×10^{-6} cm²/s.

La predicción de las difusividades de amonio en las soluciones de goma se efectuó a través de una serie de modelos y

ecuaciones reportados en la literatura. De manera general, todos los modelos predicen la tendencia observada por los datos experimentales.

2. Introducción.

Dentro de las fermentaciones industriales para la producción de metabolitos de interés comercial, podemos destacar a dos grupos dadas las características que presentan en cuanto a los problemas de mezclado y transferencia de masa :

a. Fermentaciones con hongos miceliares y

b. Fermentaciones para la producción de exopolisacáridos microbianos.

Se ha reportado que los caldos de fermentación en ambos casos presentan características reológicas no-Newtonianas, como pseudoplasticidad, viscoelasticidad, etc. El comportamiento reológico de los fluidos afecta de manera importante los procesos de transferencia de masa (particularmente la difusión de nutrientes como el caso del oxígeno y las fuentes de carbono y nitrógeno), transferencia de calor, tiempos de mezclado, tiempos de recirculación y consumo de potencia, principalmente.

La goma xantana es un exopolisacárido microbiano producido comercialmente en fermentación sumergida por la bacteria *Xanthomonas campestris*. Este biopolímero se ha convertido en el agente suspensor, adelgazante, estabilizador y gelante de mayor importancia en aplicaciones industriales y alimenticias ; en un competido mercado de gomas naturales y artificiales.

El caldo de fermentación para la producción de la goma presenta un comportamiento reológico no-Newtoniano (viscoelástico y pseudoplástico). A medida que avanza la fermentación, la viscosidad del caldo se incrementa (hasta 5 órdenes de magnitud más que la solución original), por lo que la homogenización del caldo es difícil. Bajo estas condiciones se presentan zonas muertas en el reactor aún a altas velocidades de agitación y es entonces cuando el proceso de transferencia de masa difusional juega un papel muy

importante.

Se ha reportado que las cinéticas de crecimiento celular y producción de este metabolito secundario en cultivo por lote, están limitadas por dos diferentes sustratos : la fuente de nitrógeno limita el crecimiento celular y la fuente de carbono, la producción del polisacárido.

En el presente trabajo se planteó estudiar la difusividad del amonio (una fuente de nitrógeno en la fermentación de *X. campestris*), bajo condiciones que simulan las propiedades reológicas y fisicoquímicas del caldo que se presenta durante la fermentación.

En vista de la escasa información sobre difusividad de iones en soluciones de macromoléculas , se decidió estudiar además del efecto que tienen la concentración del polímero y el propio ión amonio sobre el coeficiente difusional, el efecto debido a la variación en el pH y la fuerza iónica de la solución.

Las técnicas utilizadas en el transcurso del trabajo fueron fundamentalmente dos :

El método de la celda de diafragma, cuya precisión para determinar coeficientes de difusión de moléculas pequeñas a través de soluciones protéicas y aún poliméricas, fué demostrada en trabajos anteriores ; se empleó a lo largo de esta investigación.

Las soluciones empleadas en los experimentos de difusión, fueron caracterizadas reológicamente en un viscosímetro de cilindros concéntricos y en otro que presenta la peculiaridad de detectar la viscosidad de soluciones muy diluidas , sometidas a velocidades de deformación sumamente bajas.

3. Antecedentes.

3.1. Transferencia de masa en fermentaciones.

El problema de la transferencia de masa en el curso de las fermentaciones ha sido discutido ampliamente en la literatura. Hubbard et al (1988) analizaron el problema del escalamiento en fermentaciones para la obtención de polisacáridos. En este trabajo se plantea el criterio de mantener el coeficiente de transferencia de masa y similitud geométrica como base del escalamiento y se reportan algunas de las correlaciones para transferencia de masa en fluidos no-Newtonianos. Al respecto, los autores señalan que entre los principales parámetros requeridos para la aplicación de estas correlaciones, se encuentran la viscosidad, la tensión superficial, la densidad y los coeficientes difusionales de los caldos de fermentación. Con excepción de algunos reportes de viscosidad de los caldos de fermentación, prácticamente no existen reportes en la literatura que aporten valores determinados experimentalmente para las otras variables.

Reuss et al (1980) en su trabajo sobre transferencia de oxígeno en caldos de fermentación viscosos señala: "la transferencia de masa gas-líquido incluye indudablemente los procesos de difusión molecular, sin embargo la falta de datos de coeficientes de difusión de oxígeno en fluidos de fermentación, ha ocasionado una gran cantidad de especulaciones al respecto".

Skelland (1983) en su revisión sobre mezclado y agitación de fluidos no-Newtonianos, analiza los problemas fundamentales del mezclado y la agitación en fluidos puramente viscosos o bien visco-elásticos, no-Newtonianos. En el apartado dedicado a la

transferencia de masa, resume las principales correlaciones reportadas para sistemas gas-líquido, dispersiones líquido-líquido y sistemas líquido-líquido. Es importante recalcar el hecho de que en casi todas las expresiones reportadas se requiere del conocimiento de la difusividad en la fase continua para aplicar cualquiera de las mencionadas expresiones.

En general, como señalan Ju y Ho (1986) la información concerniente al transporte por difusión molecular de solutos con bajo peso molecular en fluidos no-Newtonianos, es de gran importancia en una extensa gama de áreas, tales como la producción y procesamiento de polímeros, procesos fisiológicos, bioquímicos y fermentativos, tratamiento de desechos y muchos otros.

El Khadem y Hubbard (1979) estudiaron el efecto de la difusión molecular en las distribuciones del tiempo de residencia en un tanque agitado a flujo continuo. Se adicionó goma xantana para impartir propiedades reológicas no-Newtonianas a las soluciones empleadas durante el estudio. Los autores encontraron que las diferencias en las distribuciones del tiempo de residencia fueron causadas por diferencias en los gradientes de concentración generados por el proceso de mezclado. A bajos números de Reynolds en la agitación y la alimentación, existe un efecto discernible de la difusión molecular, que puede afectar la interpretación del trazador en los experimentos.

3.2. Difusividad en soluciones No-Newtonianas.

En la tabla 3.1 se resumen una buena cantidad de los trabajos reportados al respecto de la difusión de solutos de bajo peso

Tabla 3.1. Sistemas experimentales empleados para los estudios de difusión en soluciones no-Newtonianas.

Soluto	Fluido	concentración del polímero, viscosidad, otros.	Referencia
Oxígeno	goma xantana	0-10 gr/lt.	Reuss et al (1980)
CO ₂	PVA, PEG	2-12 cp.	Lhose et al (1981)
Hexano, naftaleno	hidrocarburos	4-5200 cp.	Hiss y Cussler (1973)
Oxígeno	BSA, oxihemoglobina humana	-	Goldstick y Fatt (1970)
Dextrosa, oxígeno	plasma reconstituido	variación en la conc. de albúmina, aglobulina y fibrógeno	Navari et al (1971)
KCl, urea y sacarosa.	albúmina	0-5 gr/100 ml.	Geankoplis et al (1978)
Caprilato de sodio	sol. de albúmina	0-4 gr/100 ml.	Geankoplis et al (1979)
Oxígeno	CMC, alginato de sodio,	0-2 %	Ho et al (1988)

goma xantana.

**Sacarosa goma xantana 100-10,000 cp. Torrestiana et al
(1989)**

**Fluorescina polylysina Cp/Cf ≤ 10 Ware et al (1983)
esferas de**

**Poliestireno-latex Ware et al (1985)
sol. de poliestiren-sulfonato 0-20 gr/lt**

**Ion yoduro, goma xantana 0.01-1.3% Rickard y Hubbard
ion ferrocianuro (1978)**

Iones ferrocianuro y ferrocianato CMC 0.2-1.06% Arvia et al (1968)

Ion ferrocianuro CMC 0-1.5 % Shulman et al(1973)

molecular en soluciones no-Newtonianas. Sin duda, las de mayor interés para los fines de este trabajo , son aquellos en los que se determinan coeficientes de difusión en soluciones de goma xantana.

3.2.1. Difusividad de oxígeno en soluciones de goma xantana.

Reuss *et al* (1980) determinaron el coeficiente de difusión de oxígeno en soluciones de goma xantana, producida en laboratorio bajo condiciones específicas de fermentación y con una muestra de goma comercial. Empleando una versión modificada del método de la esfera húmeda, calcularon la difusividad del oxígeno en soluciones de goma en concentraciones de 0 a 7 gr/lt. Demostraron que dicho coeficiente decrece substancialmente a medida que aumenta la concentración de goma xantana, aunque los perfiles observados para las soluciones preparadas con las dos muestras de goma, son completamente distintos. Preliminarmente sugieren que este efecto es debido a la diferencia de pesos moleculares de las gomas estudiadas. Esta explicación se ve soportada por el gráfico de D_{AP}/D_{AV} vs el índice de adelgazamiento de las soluciones de goma, en donde los perfiles para ambas soluciones son los mismos.

3.2.2. Difusividad de sacarosa en soluciones de goma xantana.

Torrestiana *et al* (1989) determinaron el coeficiente de difusión de sacarosa en soluciones de goma xantana , utilizando la técnica de la celda de diafragma. Para ello emplearon soluciones de goma en concentraciones de 0 a 10 gr/lt y sacarosa en concentraciones de 15 y 20 gr/lt. A partir de las determinaciones efectuadas en la celda de diafragma, demostraron que el coeficiente de difusión de

sacarosa en las soluciones de goma xantana, disminuye drásticamente al aumentar la concentración del polímero . No se detectaron grandes diferencias entre los valores de los coeficientes de difusión para sacarosa entre 15 y 20 gr/lt. Trabajando con una solución de goma a concentración constante y varias concentraciones de sacarosa demostraron que el coeficiente de difusión es linealmente dependiente a la concentración de sacarosa empleada.

3.2.3. Difusividad del ión yoduro en soluciones de goma xantana.

Rickard et al (1978), estudiaron el efecto de la velocidad de deformación sobre la transferencia de masa y la difusión en soluciones de polisacáridos. A través de métodos electroquímicos, calcularon los coeficientes de transferencia de masa y difusión de los iones yoduro y ferrocianuro , en soluciones de goma xantana en un rango de 0.01 a 1.3 % en peso.

Determinaron un coeficiente de difusión promedio del ión yoduro de $2.05 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$. Desafortunadamente, debido a la gran dispersión de los valores de D_{AP} con respecto a la concentración del polímero, no pudieron aclarar el efecto de la concentración de la goma. Inexplicablemente concluyen que la adición de polisacárido al electrolito en soluciones estáticas, no tiene un efecto detectable en la difusividad del ión.

3.3. Teorías del transporte de solutos pequeños en soluciones de polímeros.

En el estudio de la difusión de un soluto en soluciones, ya sea de proteínas o polímeros, existen muchas discrepancias sobre la

aplicación de una teoría general que describa los diferentes comportamientos encontrados hasta la fecha (Astarita y Mashelkar 1977).

Se ha encontrado que el comportamiento de estas macromoléculas en solución depende de factores como su tamaño, sus interacciones con el solvente, las interacciones entre ellas mismas y sus cargas eléctricas ,por lo que cuando se difunden solutos pequeños a través de una solución de macromoléculas aparecen algunas complicaciones y la primera ley de Fick no puede ser aplicada directamente a estos sistemas.

Las macromoléculas tienen un volumen mucho mayor y un coeficiente de difusión mucho menor que los solutos pequeños.Lo anterior propicia que las macromoléculas bloqueen el paso difusional de la molécula pequeña,causando una reducción en su difusividad aparente.Este efecto ha sido llamado efecto de bloqueo.

Por otro lado,la macromolécula siendo grande y compleja, puede interactuar con las moléculas pequeñas.Muchas de estas interacciones involucran adsorción reversible de los ligandos pequeños a las macromoléculas,por lo que una parte de las moléculas pequeñas quedan pegadas a la macromolécula,dejando menos moléculas de soluto disponibles para difundirse.Consecuentemente, la velocidad de difusión de los solutos pequeños decrece y este efecto es conocido como el efecto de adsorción.

La reducción en la difusividad de solutos debido a estos efectos, ha sido estudiada comúnmente en soluciones de proteínas (Wang, 1954 ; Navari, 1971 ; Colton, 1979 ; Jalan, 1972 ; Stroeve, 1975 y Geankoplis, 1978,1979)

3.3.1. Modelo propuesto por Wang.

Entre las teorías propuestas para explicar la difusión de moléculas pequeñas en fluidos de comportamiento no-Newtoniano, quizá una de las primeras reportadas fué la de Wang (1954).

La teoría de la obstrucción establece que los coeficientes de difusión de estas moléculas pequeñas, pueden ser bien correlacionados con la fracción volumen del polímero, mediante la ecuación :

$$D = D_0 (1 - \alpha \phi)$$

donde α parámetro que describe la forma geométrica de la molécula polimérica. Su valor siempre es mayor a la unidad (1.5 para forma esférica)
 ϕ fracción volumen del polímero en la solución.

Para el cálculo de ϕ se puede hacer uso de la siguiente expresión :

$$\phi = C_p (\bar{V}_p + H/d_0)$$

donde C_p concentración del polímero (w/v)
 \bar{V}_p volumen aparente específico de la macromolécula
 H coeficiente de hidratación
 d_0 densidad del solvente

3.1.2 Modelo propuesto por Kulkarni y Mashelkar.

Para entender el concepto de volumen libre (Kulkarni y

Mashekar, 1983), hay que considerar que cada cadena polimérica por unidad de volumen , puede ser reemplazada por una esfera del mismo volumen. El volumen de todas las esferas juntas representa el volumen ocupado. La diferencia entre el total del volumen y el volumen ocupado, es el volumen libre.

El modelo de estado del volumen libre alterado sugiere correlacionar los datos de difusividad con el parámetro de volumen libre :

$$D = R T A_d \exp [- B_d / f(\phi , T)]$$

donde D coeficiente de difusión

T temperatura

R constante de los gases

A_d, B_d constantes que dependen del tamaño y forma de la molécula a difundir, en particular ;

B_d tamaño de espacio mínimo requerido para acomodar una molécula que se difunde

$f(\phi, T)$ función de volumen libre, dependiente de la fracción volumen (ϕ) y la temperatura (T)

Si definimos $a_d = D_\phi / D_0$, trabajando la ecuación se llega a :

$$\ln a_d = \frac{B_d}{f(0, T)} [\phi / 1 - \phi]$$

Resulta muy interesante conocer las correlaciones que se han establecido al aplicar esta teoría del estado libre alterado a

sistemas tan distintos como son : medios viscosos (glicerol, etilen glicol, etc.), soluciones poliméricas (CMC, poliestireno, polivinilacetato, geles de agar y dextrana, soluciones de polisorbato, etc), soluciones proteicas (plasma sintético, soluciones de hemoglobina, etc.), y aún en polimeros fundidos (poliestireno)

La teoría del estado libre alterado pretende explicar el efecto de la temperatura, tamaño y forma de la molécula que se difunde, el peso molecular del polímero y de la viscosidad del mismo.

Para mostrar la dependencia de la difusividad con el volumen libre se puede graficar :

$$\begin{aligned} & (\ln a_d)^{-1} \text{ vs } (\phi)^{-1} \\ & (\ln a_d) \text{ vs } (\phi / 1 - \phi) \\ & (\ln a_d) \text{ vs } (\phi - \phi^*)^{-1} \end{aligned}$$

donde ϕ^* fracción volumen de un medio de referencia.

3.1.3. Modelo propuesto por Ware.

Ware y colaboradores han empleado exitosamente la técnica de la recuperación del fotobloqueo fluorescente (Ware, 1984), para determinar coeficientes de autodifusión, coeficientes de difusión y movilidad de diversas moléculas en soluciones poliméricas, mezclas complejas de polimeros sintéticos y aún en citoplasma de células vivas (Zero *et al.*, 1983 ; Gortari y Ware, 1985 ; Lani y Ware, 1984 ; Wang *et al.*, 1982 ; Gortari *et al.*, 1984 ; Zero y Ware, 1984)

Para modelar la difusión de moléculas pequeñas en soluciones de macromoléculas, Ware y sus colaboradores propusieron la siguiente

expresión :

$$D/D_0 = e^{-a c^\nu}$$

donde D/D_0 relación de coeficientes difusionales en presencia y ausencia del polímero.

c concentración del polímero.

a, ν parámetros de escalamiento.

Demostaron que el valor de ν varía entre 0.5 , para soluciones con alta concentración de sal (baja densidad de carga) y 1.0 para soluciones con baja concentración de sal (alta densidad de carga), en las que las interacciones entre los segmentos de la cadena polimérica son mayores.

En otros experimentos se comprobó que el parámetro a es poco sensible a la fuerza iónica, pero que está fuertemente influenciado por el tamaño y tipo de la molécula que se difunde.

3.1.6. Modelo propuesto por Navari.

Navari *et al* (1971), basados en investigaciones anteriores y en estudios reportados para difusividad de solutos en sistemas de proteínas (Navari *et al*, 1970 ; Connor y Gainer, 1970 ; Goldstick, 1966), desarrollaron un modelo para predecir la relación de la difusividad de un soluto en soluciones de polímeros o de proteínas, con respecto a la difusividad del mismo en el solvente puro. Los autores establecen que esta relación es independiente del soluto que se está difundiendo. La ecuación propuesta es :

$$D_{AP}/D_{AV} = \left[V_S/V_B \right]^{1/3} \left[M_S/M_B \right]^{1/2} \exp \Delta E/RT$$

- donde
- D_{AP}/D_{AV} relación de coeficientes difusionales en la solución polimérica y en agua.
 - V_S/V_B relación de volúmenes molares del solvente y el soluto.
 - M_S/M_B relación de pesos moleculares del solvente y el soluto
 - ΔE energía de activación para la difusión.
 - R constante de los gases.
 - T temperatura absoluta.

ΔE es una función de la concentración del polímero, de la fuerza de los enlaces polímero-solvente y de características del polímero tales como el radio de la molécula y la viscosidad intrínseca.

Uno de los inconvenientes que presenta este modelo, es la dificultad del cálculo de ΔE , ya que es necesario tener un amplio conocimiento de la estructura y propiedades de la molécula para su cálculo. Por otro lado, es un modelo complejo que no considera el posible fenómeno de adsorción en el sistema.

3.1.5. Modelo propuesto por Geankoplis.

Geankoplis *et al* (1978), basados en los estudios de Colton

(1970), Goldstick y Fatt (1970) y de Navari (1971); reportaron un modelo, comprobado en sistemas de proteínas, el cual considera tanto el efecto del bloqueo como el de adsorción. La ecuación propuesta es la siguiente :

$$D_{AP} = \frac{D_{AB} \left[1 - 1.2 \alpha \phi_p \right] + D_p K_p / (1 - \phi_p)}{1 + K_p / (1 - \phi_p)}$$

La variable K_p cuantifica el efecto de la adsorción.

3.1.6. Modelos semiempíricos que relacionan la difusividad con la viscosidad de la solución.

Tanto el modelo de Navari como el de Geankoplis predicen la difusividad en función de propiedades moleculares de los componentes del sistema. Sin embargo, se han desarrollado otros modelos semiempíricos que relacionan la difusividad de solutos en soluciones de polímeros únicamente en función de propiedades macroscópicas, como la viscosidad de la solución.

Algunos de estos modelos (Reid y Sherwood, 1958 ; Bird et al, 1969 ; Edward, 1970) basados en la teoría de velocidad absoluta de Eyring sugieren que cuando se difunden solutos de moléculas grandes en bajas concentraciones en un solvente de moléculas pequeñas, la difusividad es inversamente proporcional a la viscosidad, a temperatura constante. La ecuación propuesta es la siguiente :

$$D_{AP} \mu^{\infty} = A$$

donde $\epsilon = -1$ y A es una constante.

Para el caso de difusión de solutos de bajo peso molecular en una solución de macromoléculas se han reportado valores diferentes de ϵ . Hiss y Cussler (1973), reportaron para la difusión de naftaleno y hexano en diferentes hidrocarburos líquidos un valor de $-2/3$. Lhose et al (1981), reportan valores de ϵ que varían de 0.66 a 1.13, para diferentes sistemas con viscosidades que van de 0.5 a 5000 cp., indicando que este valor puede cambiar dependiendo del soluto que se difunde y de las características de la solución en la cual se difunde (tabla 3.2).

La ecuación anterior ha sido probada generalmente en sistemas en donde el solvente presenta un comportamiento Newtoniano, sin embargo se ha considerado (Astarita y Mashelkar, 1977) que esta relación puede ser aplicada a sistemas no-Newtonianos, ya que el fenómeno de difusión es importante en ausencia de flujo convectivo y el coeficiente difusional se puede determinar en condiciones estáticas. Bajo estas últimas condiciones se puede asumir que el fluido no-Newtoniano presenta un comportamiento Newtoniano.

3.1.7 Modelo propuesto por Lhose .

Otro de los modelos reportados en la literatura que relaciona la difusividad de un soluto con las propiedades de flujo de la solución es el modelo de Lhose et al (1981) . Estos investigadores propusieron que la difusividad de un soluto en una solución de

Tabla 3.2. Relación entre difusividad y viscosidad, valores reportados por varios autores para ϵ .

referencia :	sistema :	concentración, viscosid, otros.	ϵ
Calderbank (1959)	CO ₂ / Glicol, Glicerol	1 -20	0.74
Thomas and Adams (1984)	N ₂ O/ Glicerol	1 -2	0.94
Davies et al (1987)	CO ₂ / Varios hidrocarburos	1.5-2.5	0.5
Hayduk et al (1987)	Propano/ varias n-parafinas y Clorobenzenc.	0.5-5000	0.667
Scovova (1976)	CO ₂ , O ₂ / C ₂ - C ₈ , Alcoholes ciclohexano, C ₅ - C ₁₅ parafinas	0.5-3	0.5
	CO ₂ , O ₂ / Aromaticos, deri- vados de acetona, metanol	0.5-3	1.15
Hikita y Asai (1978)	O ₂ / Sacarosa	2-31	0.667
Lehss et al (1981)	CO ₂ / polivinil-alcohol	2 -15	0.043
	CO ₂ / polietilenglicol		0.392
	CO ₂ / Sacarosa		0.7
Torrestiana (1988)	sacarosa/goma xantana.	150-150,000	
Este trabajo *	amonio/goma xantana.	0.28-3,200	0.616 0.665

Referencia : Torrestiana (1988), excepto *

macromoléculas depende de la razón de viscosidades de la solución (μ) y del solvente (μ_0). Adicionalmente, en la ecuación de Lohse, el valor del exponente al cual está elevada la razón de viscosidades es función de los pesos moleculares del solvente (M_0) y de la macromolécula (M_p) de la siguiente manera :

$$D_{AP}/D_{AV} = \left[\mu / \mu_0 \right]^{-B \sqrt{M_0/M_p}}$$

Lohse y colaboradores proponen este modelo con base en un estudio realizado con diferentes soluciones diluidas de polímeros, donde encuentra que el valor del exponente $B\sqrt{M_0/M_p}$ es una función lineal del peso molecular del polímero y sugieren un valor de $B = -3.7$ para los sistemas utilizados.

3.2. Difusión de iones en solución.

Una de las relaciones que se han utilizado para calcular el coeficiente de difusión de diversas sales, ácidos y bases en solución, es la ecuación de Nerst-Haskell (Glasstone, 1946)

$$D_{AB}^0 = \frac{R T [1/n^+ + 1/n^-]}{F a^2 [1/\lambda_+^0 + 1/\lambda_-^0]}$$

donde R constante universal de los gases
T temperatura absoluta

n^+ , n^- valencias del anión y el catión (se emplea el

valor numérico, sin signo)

Fa constante de Faraday (96,488 c/g equiv.)

λ_+° , λ_-° conductancias límite de los iones
(amp/(cm²)(V/cm)(g equiv/cm³).

D_{AB}° coeficiente de difusión, a dilución infinita
(cm²/s.)

Las soluciones electrolíticas, al igual que los metales, conducen cierta cantidad de corriente eléctrica. El poder conductor de todos los iones producidos por 1 equivalente gramo de un electrolito a cualquier concentración dada, se podrá evaluar imaginando dos grandes electrodos paralelos separados 1 cm. y suponiendo que la totalidad de la disolución que contiene 1 equivalente gramo está entre ellos. La conductividad del sistema resultante se denomina conductividad equivalente (A) a la concentración dada.

La conductividad equivalente de los electrolitos fuertes, se aproximan a un valor límite al disminuir la concentración. A esta magnitud se le denomina conductividad equivalente a dilución infinita (A₀). Si se grafican los valores de la conductividad equivalente contra la raíz cuadrada de la concentración del electrolito, se obtendrá una línea recta con la que será factible extrapolar a concentración cero. Entonces la conductividad equivalente de cualquier electrolito a una concentración dada podrá calcularse por la relación :

$$A_0 = A + (A + B A_0) \sqrt{c}$$

donde A y B son constantes que dependen únicamente del tipo de solvente a concentraciones (c) bajas del electrolito, donde no hay

interacción entre moléculas.

Analizando diversos pares de sales que contienen iones comunes, se demostró que cada ión contribuye en una magnitud definida a la conductividad total del electrolito, independientemente de la naturaleza del otro ión. Esto se conoce como la ley de migración independiente de los iones .

$$\Lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_-$$

donde λ_+ y λ_- son las conductividades iónicas a dilución infinita del catión y el anión, respectivamente.

Se sabe que cuando una sal se encuentra disociada, los iones se difundirán por separado, con velocidades más o menos diferentes, dependiendo de la presencia de otros iones o bien de un campo eléctrico.

Por ello, la ecuación de Nerst-Haskell ha sido empleada para calcular los coeficientes de difusión de iones, adoptando la forma :

$$D_{AB}^0 = \frac{R T}{F^2} \frac{1/n^{*//}}{1/\lambda_{+,-}^0}$$

Conociendo los valores de A y B para el solvente utilizado, se podrán calcular los coeficientes de difusión del ión a diversas concentraciones del electrolito.

3.4.2. Teoría de la disociación electrolítica.

Cuando se disuelve en agua un ácido, una base o una sal, una porción considerable de la misma se disocia espontáneamente en iones

positivos y negativos esto es :



Estos iones se pueden mover independientemente y son sencillamente guiados a los electrodos de signo opuesto por el campo electrico aplicado. La proporción de moléculas que se disocian en iones, varía con la concentración y se considera que el grado de disociación, o sea la fracción del electrolito total que se divide en iones, se aproxima a la unidad a dilución infinita; es decir, en soluciones extremadamente diluidas casi toda la totalidad del ácido, base o sal está disociado en iones.

Suponiendo que cada molécula de electrolito se divide en ν iones; si una disolución contiene n moléculas en un volumen dado y α es el grado de disociación, habrá presentes en la disolución $n(1-\alpha)$ moléculas no disociadas y $\nu n\alpha$ iones, es decir, un total de $n(1-\alpha + \nu\alpha)$ partículas.

3.5. Medición del coeficiente de difusión.

Aunque la primera ley de Fick define el coeficiente de difusión en términos de flujo de soluto y su gradiente de concentración, no es posible obtener valores del coeficiente de difusión, midiendo directamente estos dos parámetros (Brito, 1982). Únicamente el gradiente de concentración puede ser medido directamente, el flujo de soluto no es susceptible de medición directa. La aproximación más cercana a una determinación directa del flujo es utilizar un método del estado estacionario,

donde el flujo se obtiene midiendo los cambios de concentración que se producen en dos soluciones homogéneas. Los otros métodos utilizan formas integradas de la segunda ley de Fick por lo que son métodos del estado transiente.

3.5.1. La celda de diafragma frente a otros métodos.

En la tabla 3.3 se encuentran enlistados los principales métodos empleados para determinar coeficientes de difusión en soluciones acuosas, el principio en que se basa cada uno de ellos y sus principales ventajas y desventajas. En vista de que en los trabajos de Brito (1982) y Donjuan (1985) se discute ampliamente cada uno de los métodos, en este trabajo nos limitaremos a la presentación del cuadro sinóptico mencionado y a la discusión de algunos aspectos relevantes de la teoría de la celda de diafragma.

3.5.1.1. Teoría de la celda de diafragma

Una solución concentrada y otra diluida son introducidas en cámaras ubicadas en lados opuestos a una membrana porosa. La difusión molecular se lleva a cabo a través de los pequeños canales de los poros de la membrana, mientras se agitan los dos compartimientos sobre la superficie de la membrana, para evitar la formación de una película a ambos lados de ésta (Donjuan, 1985).

La técnica de la celda de diafragma asume que un gradiente de concentración lineal ocurre a través del diafragma, que las cámaras están uniformemente mezcladas y que las moléculas se difunden a través del diafragma (Brito, 1982).

La longitud de difusión efectiva es $K_A \delta$, donde $K_A > 1$ es una

Metodo:	Naturaleza de la difusión:	Costo del aparato:	Diferencia de conc. requerida:	Evaluación:
Celda de diafragma	Estado cuasiestacionario	económico	grande	Excelente, un espacio para ellos, requiere de análisis especiales.
Copie infinito	Estado transiente en una celda infinita	económico	grande	Excelente, pero restringido a sólidos.
Dispersión de Taylor	Incremento de un pulso	mediano	media	Excelente, especialmente para soluciones diluidas.
Método del copilar	Estado transiente en una celda infinita	económico	media	Muy bueno, pero se usa comúnmente con trazadores radioactivos.
Interferómetro de Gouy	Estado transiente fuera de una celda infinita	alto	pequeña	Muy buenos, excelentes datos con grandes esfuerzos.
Interferómetro de Raleigh o Mach-Zehnder	Estado transiente en una celda infinita	alto	pequeña	Muy bueno, el mejor para difusión dependiente de la concentración.
Interferómetro de Bryngdahl	Estado transiente en una celda infinita	alto	muy pequeña	Muy difícil de usar, pero adecuado para soluciones muy diluidas.
Dispersión de luz laser Doppler	Soluciones homogéneas	alto	ninguna	Bueno, más adecuado para sólidos, grandes. Los resultados en ocasiones son difíciles de interpretar.
Disco giratorio	Soluciones de sólidos o líquidos	económico	grandes	Bueno, requiere de una difusión a difusión controlada.
Interferómetro de Wedge	Estado transiente en una celda infinita	mediano	grandes	Aceptable, mucho más difícil de usar de lo que muchos autores sugieren.
Métodos del estado estacionario	Difusión en estado estacionario, a través de longitudes conocidas	mediano	grandes	Aceptable, análisis fáciles, no se comparan por experimentos difíciles.
Método de Loschmidt	Estado transiente en una celda finita	mediano	grandes	Aceptable, históricamente usado, pero ahora es obsoleto.
Método de conductancia de Harned	Estado transiente en una celda finita	mediano	media	Pobre, restringido a electrolitos y difícil de usar.

Tabla 3.3 Principales métodos para la determinación de coeficientes de difusión.

constante y corrige el hecho de que la ruta difusional es realmente mayor que δ , el espesor del diafragma. La longitud de difusión efectiva se obtiene calibrando el diafragma con un soluto de difusividad conocida tal como el cloruro de potasio.

Para derivar la ecuación se asume un estado cuasi-estacionario en la membrana, entonces :

$$N_A = \epsilon D_{AB} C_L - C_U / K\delta$$

donde C_L concentración en la cámara de abajo en el tiempo t

C_U concentración en la cámara de arriba

ϵ fracción de área de la membrana porosa que está abierta para la difusión

N_A flux de moléculas en una dirección, con respecto a coordenadas fijas.

Haciendo un balance del soluto A en la cámara de arriba, donde la velocidad de entrada es igual a la velocidad de salida más la velocidad de acumulación, haciendo un balance similar en la cámara de abajo, usando el volumen $V_L = V_U$ y combinando e integrando, la ecuación final es :

$$\ln C_L^0 - C_U^0 / C_L - C_U = \frac{2 \epsilon A}{K_1 \delta V} D_{AB} t$$

reordenando :

$$D_{AB} = 1/\beta t \text{ Log } C_L^0 - C_U^0 / C_L - C_U$$

donde

$$\beta = 2 \epsilon A / K_1 \delta V \quad 2.303$$

los valores de C^0 y C , son las concentraciones iniciales y finales respectivamente.

3.6. La goma xantana.

3.6.1. Generalidades.

La goma xantana es el exopolisacárido microbiano producido por la bacteria *Xanthomonas campestris*. La producción comercial de este biopolímero se inició en 1964 y a la fecha se ha convertido en el agente suspendedor, adelgazante, estabilizador y gelante de mayor importancia en aplicaciones industriales y alimenticias (Kennedy y Bradshaw, 1984).

3.6.2. Aspectos fermentativos.

Quinlan (19) demostró que el modelo de Luedeking-Piret, aplicado a la producción de una gran cantidad de metabolitos, no es el más adecuado para describir la cinética de producción de la goma xantana. Al estudiar una serie de datos provenientes de fermentaciones de *X. campestris* , se dió cuenta de que las cinéticas de crecimiento celular y producción de este metabolito secundario en cultivo por lote, están limitadas por dos sustratos diferentes : la fuente de nitrógeno limita el crecimiento celular y la fuente de carbono, la producción del exopolisacárido.

Para explicar este comportamiento propuso un modelo que relaciona la biomasa, la concentración de las fuentes de carbono y nitrógeno, el producto, los rendimientos biomasa/fuente de nitrógeno y producto/fuente de carbono; así como de una serie de constantes que dependen de las condiciones fisicoquímicas y que pueden ser evaluadas a partir del procedimiento planteado por Quinlan, si se tienen varios juegos de datos de fermentaciones.

3.6.3. Estructura de la unidad básica.

La estructura aceptada actualmente para la unidad básica de la goma xantana (figura 3.1.) fue propuesta inicialmente por Janson *et al* (1975). Consiste en una cadena principal idéntica a la de la celulosa (cadena β 1+4 Glucosa), a la cual se encuentran unidas cadenas laterales en posición 3 Glu. Estas cadenas laterales están compuestas de tres sacáridos. A saber, β -D manosa (1+4), ácido β -D glucorónico (1+2) y α -D manosa (1+).

Cada manosa terminal puede estar substituída en la posición C₆ por un grupo acetilo en forma de éster y en el primer sitio por un grupo piruvato en su forma de acetal en posición 4-6.

El contenido de acetilos y piruvatos puede variar de acuerdo a las condiciones de fermentación. Se cree que este grado de substitución influencia la estabilidad de la forma ordenada (Tinland, 1988).

3.6.4. Conformación tridimensional de la goma.

A partir de estudios en estado sólido (Okuyana *et al*, 1980 y

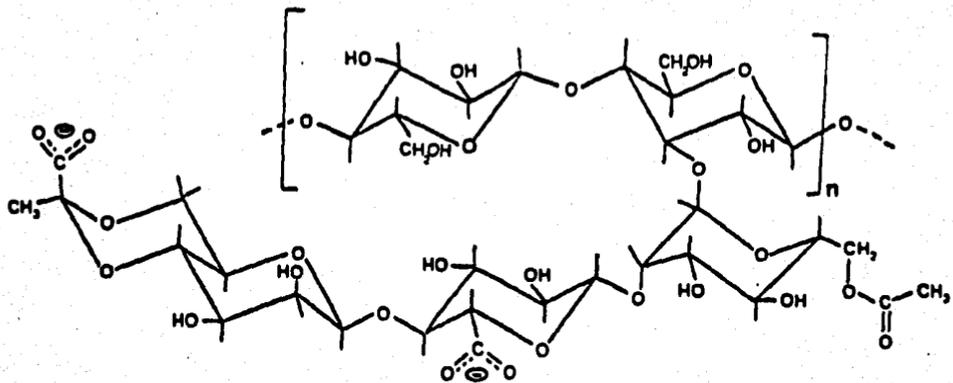


Figura 3.1 Unidad estructural de la goma xantana.

Morhouse et al, 1977) , por la técnica de difracción de rayos X, se ha evidenciado la estructura helicoidal S_1 de paso 4.7 nm. Aún se discute la posibilidad de que la hélice sea doble o sencilla, aunque algunos trabajos como el de Tinland (1988) concluyen que la estructura más probable es la última.

3.6.4.1. Transición conformacional.

Ciertos polielectrolitos presentan una transición conformacional que puede ser inducida, por ejemplo, por una variación del pH. El estudio de la curva de titulación permite el cálculo de la diferencia de energía entre los estados, así como determinar la composición media de la macromolécula en cada estado y estudiar la influencia de ciertos factores como el efecto de la fuerza iónica o la cooperatividad de la transición.

Cada conformación puede ser evidenciada por mediciones calorimétricas, viscosimétricas, por R.M.N. de protones, mediante rotación óptica, por dicroísmo circular, etc. La goma xantana en solución, en presencia de sal, es una molécula en forma de hélice fuertemente estabilizada por los enlaces de las cadenas laterales con la cadena principal. Después o durante el cambio de conformación de la cadena principal, las cadenas laterales se separan del esqueleto y se vuelven móviles.

Esta transición conformacional orden-desorden depende de los siguientes parámetros (Calet, 1987) :

a. Temperatura. Se conoce como T_M a la temperatura de seaitransición.

b. Valencia de los iones compensantes . La temperatura de semitransición aumenta más rápidamente con la concentración de iones divalentes que con iones monovalentes.

c. Fuerza iónica. Una concentración baja de sales perturba las interacciones electrostáticas y T_M varía con la concentración de sal C_s ($1/T_M$ es proporcional a $\log C_s$). A mas altas concentraciones de sal, se puede perturbar la estructura del agua y provocar una fuerte disminución de T_M .

d. pH o grado de disociación total. En la forma menos disociada (pH ácido), la forma ordenada es más estable . $T_M > 80^\circ C$.

e. Grado de substitución de acetilos y piruvatos. Algunas experiencias con rotación óptica y dicroísmo circular demuestran un efecto estabilizante de los grupos acetilos y desestabilizante de los grupos piruvatos sobre la conformación ordenada de la goma.

Recientemente Milas *et al*(1984,1986) han demostrado la existencia de dos formas ordenadas :

- i. una conformación ordenada nativa (I)
- ii una conformación ordenada renaturalizada (II)

La conformación (II) tiene la misma masa molecular que la conformación (I), pero una viscosidad más elevada. El esquema de las

conformaciones de la goma queda entonces integrado de la siguiente manera :



Las temperaturas de transición conformacional son idénticas para las transiciones nativa-desnaturalizada y renaturalizada-desordenada.

La diferencia entre los estados (I) y (II) se atribuye a un reordenamiento de las interacciones y de la solvatación entre las cadenas laterales y la cadena principal de xantana durante la transición.

3.6.5. Reología de las soluciones de goma.

3.6.5.1. Los polielectrolitos.

El nombre de polielectrolitos es utilizado para designar a aquellos compuestos macromoleculares que cuando son disueltos (generalmente en agua), adquieren espontáneamente un gran número de cargas iónicas elementales, distribuidas a lo largo de la cadena.

Por analogía con los electrolitos simples, se clasifica a los polielectrolitos en : polielectrolitos fuertes, cuando al disolverlos se tiene un número de cargas máximo(por ejemplo los polisulfonatos) , y polielectrolitos débiles en el caso contrario (policarboxilatos, como ejemplo), caracterizados por una constante de disociación. Cuando un polielectrolito está en solución, las cargas están rodeadas por una cantidad equivalente de iones de bajo peso molecular de signo contrario, a los que se les llama contra-iones o iones compensantes .

La adición de un exceso de sal a una solución de polielectrolito, promueve una disminución de los efectos específicos de cargas y por consecuencia , una modificación en la estructura terciaria de la molécula (Tinland, 1988)

3.6.5.2 La viscosidad intrínseca.

En el estudio de la viscosidad de un polímero en solución suelen utilizarse los siguientes términos (Tanford,1961) :

Viscosidad relativa	$\eta_{rel} = \eta / \eta_0$
Viscosidad específica	$\eta_{sp} = (\eta / \eta_0) / c$
Viscosidad reducida	$\eta_{red} = \eta_{sp} / c$
Viscosidad intrínseca	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red}$

donde :

- η viscosidad de la solución.
- η_0 viscosidad del solvente
- c concentración del polímero en solución.

La viscosidad de una solución puede ser expresada como una serie de Taylor sobre la concentración c del polímero , de la forma :

$$\eta_{red} = 1 + [\eta]c + k'[\eta]^2 c^2 + \dots + \quad (1)$$

$[\eta]$ es la viscosidad intrínseca de la solución y k' la constante de Huggins. Ambas constantes son independientes de la concentración.

De la definición de la viscosidad intrínseca,

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta - \eta_0) / c \eta_0 \quad (2)$$

se observa que la viscosidad intrínseca tiene unidades de concentración⁻¹. En general, depende de la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$), pero a muy pequeñas velocidades de deformación se aproxima a un valor límite $[\eta]_0$, que se conoce como viscosidad intrínseca a velocidad de deformación cero.

La viscosidad a velocidad de deformación cero (η_0) se obtiene de la ecuación (1) cuando $\dot{\gamma}$ tiende a cero :

$$\eta_0 = \eta_0 [1 + [\eta]_0 c + k' [\eta]_0 c^2 + \dots] \quad (3)$$

o bien,

$$\eta_0 - \eta_0 = \eta_0 [\eta]_0 c (1 + k' c + \dots)$$

Una representación empírica de la ecuación (3) que no incrementa el número de parámetros del modelo, es la ecuación de Martin (Tanford, 1961) :

$$\eta_0 - \eta_0 = \eta_0 c [\eta]_0 \exp (k'' c [\eta]_0) \quad (4)$$

en donde k'' es una constante arbitraria. La ecuación (4) también puede ser escrita de la siguiente manera :

$$\eta_0 - \eta_0 / \eta_0 c = [\eta]_0 \exp (k'' c [\eta]_0)$$

de donde,

$$\ln [\eta_0 - \eta_s / \eta_s c] = \ln [\eta]_0 + (k''c[\eta]_0) \quad (4a.)$$

3.6.5.2.1. Métodos para el cálculo de la viscosidad intrínseca.

Método A. Ecuación de Martin.

Conociendo los valores para η y γ a diferentes concentraciones, es posible a bajas velocidades de corte, localizar el plato Newtoniano, entonces se determina el valor de η_0 .

Al graficar los valores de $\ln [\eta_0 - \eta_s / \eta_s c]$ vs c , se tendrán los valores de $\ln [\eta]_0$ (valor de la intercepción con el eje) y $k''c [\eta]_0$ (valor de la pendiente).

Método B. Ecuación de Kramer.

$$\ln (\eta/\eta_0)/c = [\eta] - K_{\text{kramer}} [\eta]^2 c \quad (5)$$

Si graficamos los valores de $\ln (\eta/\eta_0)/c$ vs c , tendremos los valores de $K_{\text{kramer}} [\eta]$ (valor de la pendiente) y $[\eta]$ (valor de la intercepción con el eje)

Método C. Ecuación de Huggins.

$$\eta - \eta_s / c \eta_s = [\eta]_\gamma - K_{\text{Huggins}} [\eta]_\gamma^2 c \quad (6)$$

Graficando $\eta - \eta_s / c \eta_s$ vs. c a diferentes velocidades de corte, haciendo que $\gamma \rightarrow 0$, será posible evaluar el valor de $[\eta]_0$.

3.6.5.2.2. Utilidad del cálculo de $[\eta]_0$.

Ya que la viscosidad intrínseca a velocidad de corte cero es independiente de la concentración del polímero y de la velocidad de corte, este parámetro resulta sumamente útil para caracterizar a la molécula en solución, bajo condiciones específicas.

Tinlad (1988) ha estudiado la relación que existe entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular de la goma xantana, así como el efecto que tiene la adición de sales (fuerza iónica de la solución) sobre dicha viscosidad.

Para representar este comportamiento, ha utilizado expresiones de la forma :

$$[\eta] = A + B I^{-1/2}$$

donde I es la fuerza iónica, en peso equivalente por litro.

Graficando los valores de $[\eta]$ extrapolados a una fuerza iónica nula, para cada peso molecular de las muestras estudiadas encontró una relación del tipo :

$$[\eta]_0 = K M^a$$

donde K es una constante arbitraria, M es el peso molecular de la goma y a es otra constante que caracteriza el efecto del peso molecular sobre la viscosidad intrínseca de las soluciones a fuerza iónica nula.

Kwon *et al* (1987), estudiaron el efecto de la concentración de sal en soluciones de gelana, ramsana y welana. Determinaron la viscosidad intrínseca de dichas soluciones y explicaron sus resultados

por medio de la expresión :

$$[\eta] = A_1 + B [\eta]_{0.1}^{1.3} (I)^{-1/2}$$

donde A_1 constante arbitraria

B parámetro de rigidez de la molécula

$[\eta]_{0.1}$ viscosidad intrínseca de la solución a 0.1 M KCl

(I) fuerza iónica de la sol.

Los valores de B encontrados para la ramsana y la welana fueron de 0.004 y 0.006, respectivamente. Para la goma xantana se ha reportado un valor de 0.003.

Holzwarth (1978) calculó el peso molecular de varias muestras de goma xantana determinando el coeficiente de sedimentación, así como la viscosidad intrínseca de la goma xantana, y relacionándolas por medio de la ecuación de Mandelkern-Llory-Scheraga :

$$M = \left[\frac{s [\eta]^{1/3} \eta_0 Na}{\beta (1 - \bar{v} \rho)} \right]^{2/3}$$

donde M peso molecular del polímero

s coeficiente de sedimentación

$[\eta]$ viscosidad intrínseca

- η_0 viscosidad del solvente
- N_A número de Avogadro
- β constante con un valor de $2.5 \cdot 10^6$ cuando $[\eta]$ tiene unidades de dl/g.
- \bar{v} volumen específico parcial del polímero.

En la tabla 3.4. se encuentran enlistados algunos de los valores de viscosidad intrínseca reportados para la goma xantana en los últimos años. A primera vista es posible detectar el amplio rango de valores propuesto. La falta de coincidencia en los valores de la viscosidad intrínseca reportados pueden deberse a varias causas :

- a. Dichos valores han sido calculados por métodos distintos.
- b. Se han empleado diversas muestras de goma xantana, provenientes de cepas distintas y condiciones de fermentación distintas. Los pesos moleculares, coeficientes de dispersión, grados de acetilación y piruvatos son distintos.
- c. Las condiciones bajo las cuales se efectuó el cálculo de $[\eta]$, en cuanto a la fuerza iónica de la solución y la sal utilizada varían de trabajo a trabajo.
- d. En algunos casos se llevaron a cabo tratamientos preparatorios como filtración, ultrafiltración, diálisis, sonicación, calentamiento, centrifugación, etc.

Quizá los trabajos de Tinland(1988), aclaran un poco el panorama de la viscosidad intrínseca, al establecer la relación entre la

Tabla 3.4. Viscosidades intrínsecas reportadas para la goma xantana.

Mw (g/g mol x 10 ⁻⁶)	[η] (ml/g)	I	otros	referencia
12.2	12,300	0.75 M NaCl	Holzwarth(1978)
1.8	4,300	5.0 g/l NaCl	30 °C.	Chauveteau(1982)
2.0	280,000	-	-	Tam y Tiu(1989)
-	5,000-7,000	-	-	Holzwarth(1976)
-	7,000	D.W.		Jamieson(1982)
-	5,150	0.01 M NaCl		"
5.4	4,700	1 M NaCl		"
2.16	2,000	4 M urea	con calentamiento	"
-	22,400	D.W.		Whitcomb y Macosko (1978)
-	4,900	0.1 M NaCl	80°C, 1 hr.	Cuvellier y Lauray(1984)
-	4,000	0.1 M KCl		Pereira <i>et al</i> (1982)

viscosidad intrínseca para diferentes muestras de goma xantana (distintos pesos moleculares), bajo diferentes fuerzas iónicas logradas adicionando la misma sal , para cada uno de los estados de la goma :

Estado I.

$$M_w = 9.4 \times 10^6, \quad [\eta] = 7,950 + 165 I^{-1/2}$$

$$M_w = 3.6 \times 10^6, \quad [\eta] = 2,700 + 142 I^{-1/2}$$

Estado II.

$$[\eta] = [\eta]_0 + K I^{-1/2}$$

donde,

I [=] N , NaCl [\eta] [=] ml/gr.

$M_w \times 10^{-6}$	$[\eta]_0$	K
9.4	7,194	857
7.0	5,436	753
3.4	2,632	294
3.2	2,489	294
2.6	2,173	190
1.4	1,091	78
0.8	0625	31
0.64	0479	12
0.33	0270	8.6

3.6.5.3. Modelos que representan el comportamiento reológico de las soluciones de goma xantana.

Se ha reportado en una serie de trabajos el uso de el modelo de Ostwal-de Waele, mejor conocido como la ley de potencia, para representar el comportamiento reológico de varios polisacáridos en suspensión. La ecuación fundamental es la siguiente :

$$\tau = K (\dot{\gamma})^n$$

donde τ esfuerzo de corte
 $\dot{\gamma}$ velocidad de deformación
K índice de consistencia.
n índice de flujo.

La ley de potencia ha demostrado ser una ecuación útil para representar el rango de velocidades de deformación en que las soluciones poliméricas exhiben un comportamiento reológico no-Newtoniano del tipo pseudoplástico, caracterizado por una rápida disminución de la viscosidad al incrementar la velocidad de deformación.

A muy bajas y muy altas velocidades de deformación, trabajos como el de Chang y Ollis (1982) han demostrado que en soluciones a concentraciones de 3.5 g/l y menores, la ley de potencia difiere de manera significativa de los valores experimentales.

Otro modelo propuesto para el modelamiento de la reología

de soluciones preparadas con polisacáridos microbianos es el modelo de Carreau :

$$\eta - \eta_{\infty} / \eta_0 - \eta_{\infty} = [1 + (\lambda \dot{\gamma})^2]^{(N-1)/2}$$

donde η_{∞} viscosidad límite, a altas velocidades de deformación.

η_0 viscosidad límite, a bajas velocidades de deformación.

λ, N parametros del modelo.

Otros modelos que se han reportado son la ecuación de Reiner-Phillipoff y el modelo de Ellis.

Quizá una de las ecuaciones más adecuadas para representar las viscosidades de las soluciones poliméricas cuando estas se encuentran estáticas, sea una ecuación en la que la viscosidad sea independiente de la velocidad de corte, como es el caso de la ecuación de Martin :

$$\eta_0 - \eta_s = \eta_s c [\eta]_0 \exp (k'' c [\eta]_0)$$

3.7. El ión amonio.

3.7.1. Generalidades.

El ión amonio es un catión monovalente de radio molecular 1.48 Å. Forma sales con halogenos y aniones mono y polivalentes tales

como el sulfato, cromato, nitrato, etc. Existen una gran cantidad de sales cristalinas y estables del amonio, la mayor parte de ellas son solubles en agua como las sales correspondientes de los metales alcalinos. Las sales que provienen de ácidos fuertes son completamente ionizadas, y sus soluciones son ligeramente acidas (Cotton y Wilkinson, 1980) :



3.7.2. Difusión de amonio en agua.

En cuanto al coeficiente de difusión de amonio en agua, se ha reportado que a dilución infinita tiene un valor de $1.96 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$ (Cussler, 1984).

Se ha reportado el coeficiente de difusión del nitrato de amonio en agua, a 25° C a diferentes concentraciones de la sal :

c mM	$D_{AV} \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{s}$.
0.0	1.926
0.1	1.970
0.2	1.750
0.5	1.720
1.0	1.690
2.0	1.630
3.0	1.580
4.0	1.520

4. Objetivos.

4.1. Objetivo general.

Estudiar la difusión de amonio en soluciones de goma xantana, para entender la forma en que se transporta la fuente de nitrógeno en las fermentaciones de *Xanthomonas campestris*, en las zonas en que el mezclado no es eficiente.

4.2. Objetivos específicos.

4.2.1. Determinar la dependencia del coeficiente de difusión con respecto a la concentración de la goma.

4.2.2. Describir la dependencia del coeficiente difusional en función de la concentración de amonio.

4.2.3 Corroborar el efecto de la fuerza iónica de las soluciones sobre el coeficiente de difusión de amonio.

4.2.4. Analizar el efecto del pH de las soluciones sobre el fenómeno de difusión.

4.2.5. Aplicar modelos de predicción de difusividad, reportados para sistemas poliméricos y de proteínas, al sistema amonio-xantana, para explicar los resultados experimentales.

5. Materiales y Métodos.

5.1. Materiales.

5.1.1. Reactivos.

Los reactivos químicos usados en este trabajo se listan en la tabla 5.1

5.1.2. Equipo.

El equipo experimental usado se lista en la tabla 5.2 .La descripción de este equipo se hará en las secciones siguientes.

5.1.2.1. Equipo utilizado en los estudios de difusión.

5.1.2.1.1. Celda de diafragma.

La celda utilizada en este trabajo fué construida en vidrio. En la figura 5.1 se muestra un esquema de ésta. La celda tiene un volumen de trabajo de 29.1 ml, tanto en la cámara superior como en la inferior, medidos con el agitador dentro de las cámaras. El área de difusión fué de 3.8013 cm^2 .

Los diafragmas utilizados fueron filtros Millipore tipo AH, manufacturados con una mezcla de acetato y nitrato de celulosa, con una porosidad de 79 % y un tamaño de poro de 0.45 micras. Las cámaras se unieron con un sistema de bridas de acrílico y se utilizó un empaque circular de polietileno, forrado de cinta de teflón para evitar las fugas. A cada cámara se le unió una válvula de vidrio para facilitar el llenado y vaciado de las mismas.

5.1.2.1.2. Sistema de agitación magnética.

El sistema de agitación de la celda es similar al usado por Stokes (1950) y modificado por Brito (1982), el cual es mostrado en la

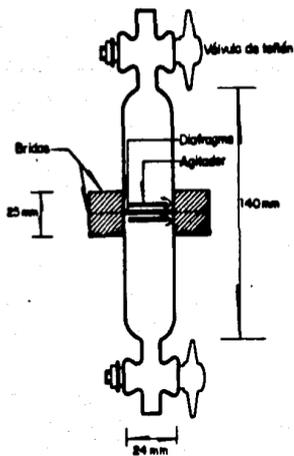


Figura 5.1 Celda de Diafragma.

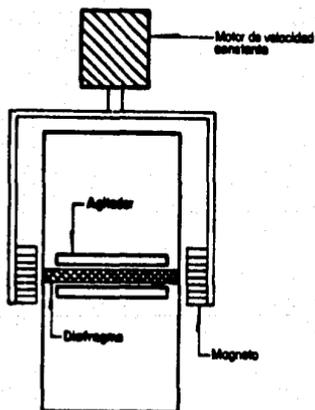


Figura 5.2 Sistema de agitación.

figura 5.2. Cada una de las cámaras de la celda contiene un agitador cilíndrico compuesto por un alambre metálico forrado de polietileno de 2 mm. de diámetro y una longitud ligeramente inferior al diámetro de la cámara. Estos agitadores se diseñaron con materiales tales, que el que se deposita en la cámara superior se sumerge y el de la cámara inferior flota. Esto hace que ambos agitadores descansen sobre ambas superficies del diafragma, con el fin de eliminar la película que se forma en la interfase. En esta posición, los dos agitadores son acoplados a un mecanismo de agitación externa que consta de un imán en cada extremo. Los imanes se hacen girar por medio de un motor de velocidad ajustable, provocando el movimiento de los agitadores internos. Todo este conjunto se coloca dentro de un baño de temperatura constante cuando se corre un experimento de difusión.

5.1.2.1.3. Aparato de temperatura constante.

La temperatura de la celda fué controlada por inmersión en un baño de agua mantenida a 29 ± 0.05 °C. Para controlar la temperatura se usó un aparato medidor-controlador de temperatura.

5.1.2.1.4. Aparatos diversos.

Se utilizaron una bureta de 10 ml. con escala de 0.05 ml. y una plancha de agitación magnética para el análisis de cloruro de potasio. Para el análisis de amonio se utilizaron buretas automáticas con capacidad de 10 ml. y micropipetas con tips de 0.2 y 1 ml. Para preparar las curvas de calibración se emplearon matraces aforados de 10 ml. Para realizar el llenado y vaciado de las cámaras de difusión, se usaron dos jeringas de plástico con capacidad de 50 ml, a las que

Tabla 5.1.Reactivos químicos.

Compuesto	grado	proveedor
Goma xantana "Keltrol"	alimenticio	Kelco & Co.
Hidróxido de sodio	reactivo	J.T.Baker
Cloruro de potasio	reactivo	J.T.Baker
Acido clorhídrico	reactivo	J.T.Baker
Azida de sodio	reactivo	Fisher Scientific Co.
Fenol	reactivo	J.T.Baker
Nitro ferrocianuro de sodio -dihidratado.	reactivo	J.T.Baker
Nitrato de amonio	reactivo	J.T.Baker
Cromato de potasio	reactivo	Sigma Chemical Co.
Nitrato de plata	reactivo	Sigma Chemical Co.
Hipoclorito de sodio	reactivo	Sigma Chemical Co.
Acido clorhídrico	sol. valorada	Sigma Chemical Co.
Agua	grado laboratorio	CIIGB/ UNAM filtrada por ósmosis inversa
	grado cromatografía	CIIGB/ UNAM Sistema MilliQ Reagent Water System

Tabla 5.2. Equipo.

Equipo	Descripción	Factura
Motor de agitación	Tipo AZ- R1	Caframo S.A.
Motor de agitación	Ident. No.809018	Mixing Equipment Co.
Reóstato	Tipo 2 pf 1010	Estaco Energy products Co.
Medidor controlador de temperatura	Modelo 1266-00	Cole Parmer Instrument Co.
Baño de agua	49x28x25.5 cm	Depto. de Alimentos, Fac. Quím. UNAM
Celda de difusión	Figura 5.1	Taller de vidrio Fac. de Quím UNAM
Filtros Millipore	Tipo HA, diámetro de poro 0.45 μ m	Millipore Co.
Espectrofotómetro	Spectronic 1201	Milton Roy
Agitador de tubos	Super Mixer 1290	Lab-line Inst. Incorporation
Parrilla de agitación magnética	PC- 353	Corning
Agitador Magnético	5/8" y 2 ¹ / ₂	Cole Parmer Inst. Co.
Bomba de vacío	Modelo FE-1400	Feli Welch S.A.
Balanza analítica	Modelo 2432	Sartorius
Viscosímetro	Modelo LVT	Brookfield Eng. Lab

Potenciómetro	pH meter 25	Corning
Micropipeta	Cap 1000, 2000 ml	Gilson
Conductímetro	tipo CMD-2d JA-20	Copenaghe Beckman
Balanza digital	Tipo E 120	Ohaus
Dispensette	Cat 5003996-0	Brinkmann
Homogenizador	tipo R2-R1-64	Wiatron ONT. CANADA.
Reómetro	Low Shear 30	Contraves

con el fin de facilitar la operación se les adaptaron tubos de teflón por medio de pegamento acrílico.

5.1.2.2. Equipo utilizado en los estudios de reología.

Para la caracterización reológica de las soluciones empleadas en este trabajo se utilizó un viscosímetro Brookfield de agujas, con un rango de velocidades de rotación entre 0.3 y 60 rpm. Los estudios para la determinación de la viscosidad intrínseca de la goma xantana fueron llevados a cabo en un viscosímetro Low Shear 30 Contraves, empleando el sistema de medición 1.1, con un rango de velocidades de deformación entre 0.01747 y 128.5 s⁻¹.

5.1.2.3. Equipo utilizado en los estudios de conductividad iónica.

La conductividad iónica de las soluciones utilizadas en el transcurso del trabajo experimental, se determinó en un conductímetro Copenaghe-Beckman tipo CM-2d JA-20

5.2. Métodos experimentales.

5.2.1. Preparación de las soluciones.

5.2.1.1. Soluciones varias.

Las soluciones acuosas fueron preparadas pesando los solutos correspondientes.

En las soluciones A y B de la técnica del indofenol, se adicionan los componentes en el orden indicado en la técnica correspondiente, utilizando guantes al manipular el fenol y la solución correspondiente.

5.2.1.2. Soluciones de goma xantana.

El procedimiento general utilizado para preparar las soluciones de goma empleadas en los experimentos de difusión, así como para las determinaciones reológicas y de conductividad iónica, fué el que a continuación se detalla :

- a. Se pesó la cantidad correspondiente de cloruro de potasio para cada concentración de goma utilizada y se disolvió en un litro de agua deionizada. Se pesó la goma "Keltrol" requerida y se adicionó en la solución anterior. Se disolvió en el menor tiempo posible, utilizando las velocidades bajas del homogenizador Caframo.
- b. Las soluciones se degasificaron en un matraz kitasato de 2 lts de capacidad, conectado al sistema de vacío. Se utilizó un agitador magnético de 2¹/₂" y la parrilla de agitación para mantener la solución en movimiento y sacar todas las burbujas de aire atrapadas en la solución. Se comprobó que en un tiempo de 15 minutos se elimina todo el aire contenido en las soluciones más viscosas, por lo que se tomó como tiempo estándar.

En la tabla 5.3 se detallan las cantidades de KCl y goma xantana utilizados en la preparación de cada solución empleada en este trabajo. Como se mencionará más adelante, estas cantidades fueron calculadas tomando en cuenta la humedad de la goma xantana. En cuanto al KCl, por un procedimiento de prueba y error. Las soluciones empleadas en el estudio de la viscosidad intrínseca se prepararon de manera similar, aunque no fueron degasificadas (ya que no se observaron burbujas) y se les adicionó azida de sodio para evitar el crecimiento de microorganismos en las soluciones. Los contenidos de

Tabla 5.3.Preparación de las soluciones de goma.

Concentración "Keltrol"(g/l)	"Keltrol" (g/l) [▪]	fza. iónica (microMhos)	KCl (g/l)	pH
0.00	0.0000	200	0.200	7
0.15	0.1735	200	0.180	7
0.30	0.3470	200	0.160	7
0.50	0.5783	200	0.130	7
1.25	1.4457	200	0.125	7
2.50	2.8915	200	0.075	7
1.25	1.4457	80	0.000	7
1.25	1.4457	1,500	1.500	7
1.25	1.4457	3,000	3.000	7
1.25	1.4457	5,000	5.000	7
1.25	1.4457	10,000	13.0	7
1.25	1.4457	200	0.100	9
1.25	1.4457	200	0.100	8
1.25	1.4457	200	0.075	6

▪ Concentración requerida por la corrección hecha al tomar en cuenta la humedad de la goma.

goma y sales para cada solución empleada se enlistan en la tabla 5.4.

5.2.2. Procedimiento de la corrida de difusión.

5.2.2.1. Calibración de la celda.

La celda de diafragma fué calibrada para cada uno de los filtros antes de cada corrida difusional. En cada corrida se utilizó un nuevo filtro. Los filtros se sumergieron en agua deionizada por un período de al menos tres horas antes de cada corrida. La constante de la celda fué determinada por difusión de una solución de KCl 0.1 M , cuyo coeficiente de difusión se reporta como 1.87×10^{-5} cm^2/seg a 25°C (Geankoplis et al ,1979), el cual fué corregido por temperatura, obteniéndose 1.895×10^{-5} cm^2/s a 29°C .

La cámara inferior fue llenada con KCl 0.1M y la cámara superior con agua deionizada .Ambas soluciones fueron llevadas a $29 \pm 0.05^\circ\text{C}$ por medio de un baño de agua. El tiempo de difusión fué de 2 horas , manteniendo una velocidad de agitación de 60 rpm. Una vez terminada la corrida de calibración, los filtros se lavaron repetidas veces en agua deionizada, antes de ser utilizados en la corrida experimental con goma xantana.

5.2.2.2. Corrida experimental de difusión.

El procedimiento para operar una celda de difusión es similar al usado por Stokes (Brito,1982) :

- a. Se coloca un filtro Millipore en una caja de Petri conteniendo el solvente a ser usado, por un periodo aproximado de 2 horas,

Tabla 5.4. Preparación de las soluciones de goma para la determinación de las viscosidades intrínsecas.

"Kaltrol"

Solución stock, 0.1 %, considerando 13 % de humedad : 1.149 gr/lt.

fuerza iónica (M)	KCl (g/l)	NaN ₃ (g/l)
1.0	74.56	0.04
0.5	37.28	0.04
0.1	7.456	0.04
0.05	3.728	0.04
0.01	0.7456	0.04

con la finalidad de que los poros sean llenados completamente con el solvente.

- b. Llevar el baño de agua a la temperatura a la cual se efectuará la corrida difusional.
- c. Ensamblar la celda con el filtro húmedo y los agitadores, cerrando las válvulas.
- d. Llenar el compartimiento inferior con la solución que contiene amonio y cerrar la válvula correspondiente. (En el llenado debe asegurarse que todas las burbujas de aire sean removidas)
- e. Invertir la celda en posición vertical y abrir la valvula superior. Llenar la celda con la solución sin amonio, teniendo el mismo cuidado recomendado en el punto anterior.
- f. La celda llenada de esta manera es colocada en el baño de agua.
- g. Se acomoda verticalmente y de tal manera que el imán insertado en el sistema de agitación puede dar vueltas alrededor de la celda.
- h. Se enciende el motor de agitación previamente ajustada la velocidad de rotación a 60 rpm y simultaneamente se toma el tiempo.
- i. Durante la corrida, la velocidad de rotación y la temperatura serán constantemente revisadas y ajustadas, si es necesario.
- j. Al completar la corrida se detiene la agitación y se toma el tiempo. Se retira inmediatamente la celda del baño de agua y se coloca en un soporte.
- k. Se abre el compartimiento superior y se descarga por medio de una jeringa. Se procura que la succión no sea cercana al diafragma.
- l. Se cierra el compartimiento superior y se invierte la celda a fin de descargar la cámara inferior.
- m. Se analizan las muestras por el método del indofenol. El

procedimiento de análisis será discutido posteriormente.

5.2.3 Procedimientos de las determinaciones reológicas.

El procedimiento para la determinación de viscosidad en el Brookfield LVT es el que a continuación se detalla :

- a. Se colocan 200 ml. de la solución en un vaso de precipitados de 250 ml.
- b. Se coloca en el viscosímetro la aguja correspondiente.
- c. Se introduce la aguja dentro de la solución , cuidando de que no se formen burbujas, hasta la marca de inmersión .Se selecciona la velocidad a utilizar en el botón correspondiente.
- d. Se prende el viscosímetro con el clutch sostenido.
- e. Se suelta el clutch lentamente.
- f. Se espera a que se estabilice la lectura en la carátula, se toma la lectura y se cambia la velocidad ,procediendo nuevamente como en los puntos d,e y f.
- g. Al finalizar las lecturas se apaga el aparato y se lava la aguja con agua destilada.

El procedimiento para operar el viscosímetro Low Shear es el siguiente :

(Los números se refieren a los que se presentan en la figura 5.3.)

- a. Encender el controlador de temperatura Reotherm 115. Comprobar que la temperatura del baño es de 25 ± 0.5 ° C.

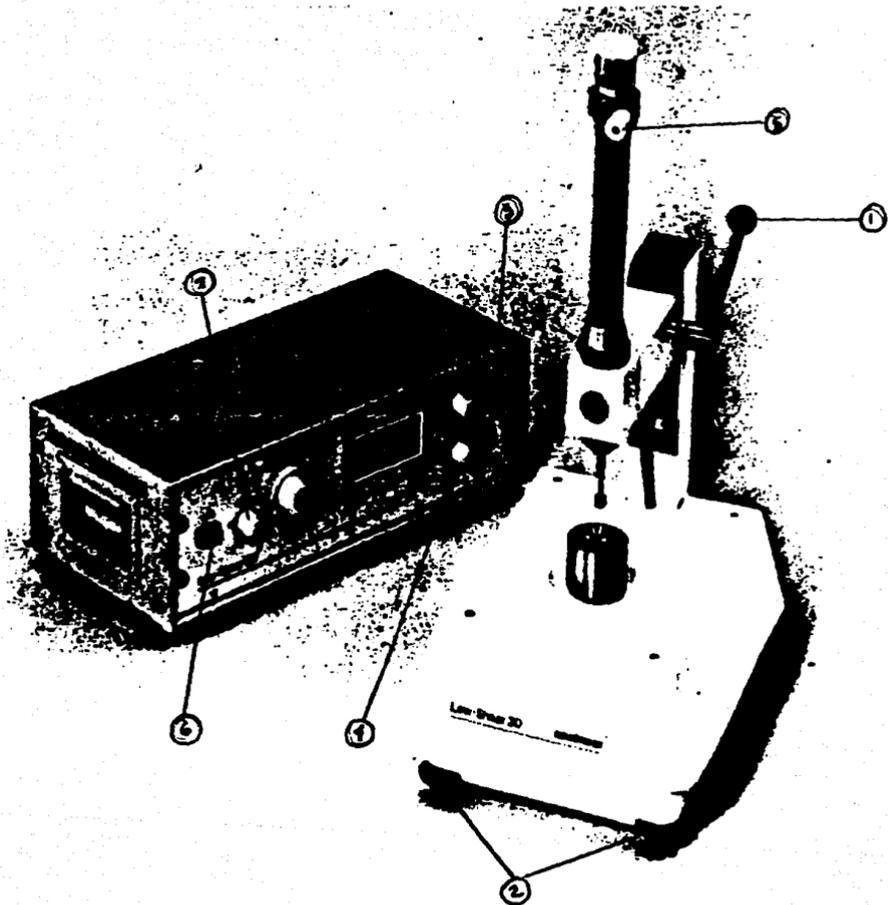


Figura 5.3 Reómetro Low-Shear Contraves.

- b. Colocar la taza y el bob del sistema a utilizar.
- c. Insertar lentamente el bob en la taza de medición, por medio de la palanca⁴ y colocar el protector de plástico.
- d. Ajustar la concentricidad del bob en la taza de medición, girando las patas delanteras del aparato², en caso de ser necesario.
- e. Encender el Low Shear 30³.
- f. Mover la perilla del rango⁴ hasta el valor de 3.
- g. Ajustar a cero la lectura del despliegue girando el tornillo⁵
(diferencia máxima de +/- 0.2)
- h. Mover la perilla⁴ al rango 2.
- i. Proceder como en el punto g.
- j. Mover la perilla⁴ al rango 1.
- k. Proceder como en el punto g.
- l. Retirar el protector de plástico, levantar el bob con la palanca y colocar 0.5-0.75 ml de muestra a medir, con ayuda de una micropipeta. Evitar la formación de burbujas y canales. La solución debe cubrir completamente la superficie superior del bob.
- m. Si fuera necesario ayudar manualmente al bob a centrarse dentro de la taza de medición.
- n. Repetir los pasos f-k, para el ajuste a cero.
- o. Encender el motor del aparato⁶ (la perilla⁷ indicará la posición manual para el cambio de velocidades).
- p. Se toma la lectura del despliegue, que multiplicada por los valores de la tabla correspondiente al sistema 1-1, dará el valor de la viscosidad medida en mPa.seg.
- q. Al finalizar las determinaciones se saca el bob, se lava con acetona al igual que la taza de mediciones y se apagan el controlador de

temperatura, el motor y el Low Shear.

5.2.4. Procedimientos de las determinaciones de la fuerza iónica.

El procedimiento para la determinación de la conductividad iónica de las soluciones en el conductímetro Copenaghe-Beckman tipo CM-2d JA-20 fué el siguiente:

(Los números se refieren a los que se presentan en la figura 5.4)

- a. Se enciende el aparato¹ y se esperan 5 minutos.
- b. Se enjuaga repetidamente el bulbo que contiene la celda de conductividad, con agua destilada.
- c. Se llena el bulbo con una porción nueva de agua deionizada y se ajusta en el botón de calibración⁴ hasta la marca roja. Con la palanca³ en posición de calibración.
- d. Se checa la constante del instrumento determinando la conductividad iónica de una solución 0.2 M de NaCl, para lo cual se habrá preparado previamente una curva conductividad-concentración.
- e. Una vez que se ha enjuagado repetidamente el bulbo, se llena con la solución de goma a determinar, teniendo mucho cuidado en que no se formen burbujas de aire al interior del bulbo, y que la celda esté completamente cubierta por la solución. Se regresa la palanca³ a la posición de medición.
- f. Se espera a que la lectura de la carátula se estabilice y se toma el valor en la escala correspondiente², seleccionando la lectura en milimhos (lado izquierdo) o micromhos (lado derecho de la perilla⁵).
- g. Al finalizar las mediciones se enjuaga varias veces el bulbo y se

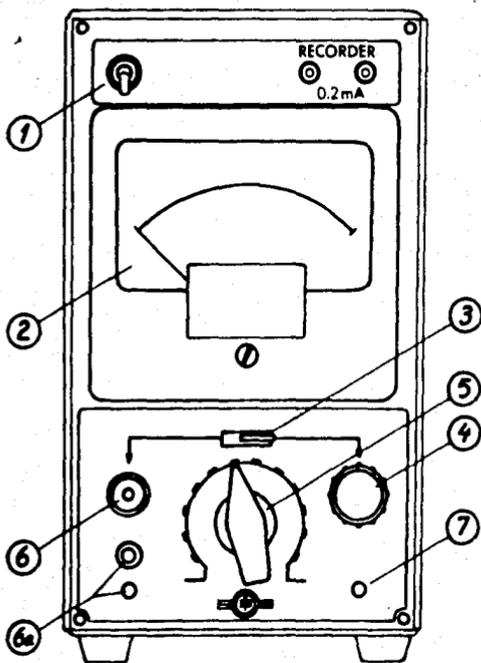


Figura 5.4 Diagrama del conductímetro.

llena con agua deionizada nuevamente, y se apaga el aparato.

Todas las determinaciones se llevaron a cabo a 25° C.

5.3. Técnicas analíticas.

5.3.1. Análisis del cloruro de potasio.

La concentración de KCl fue determinada por análisis de iones cloruro, usando el método de Mohr (Brito, 1982). El nitrato de plata fue usado para titular el cloruro de potasio, usando como indicador una solución al 2.5% de cromato de potasio. En el punto final el ión plata se combina con el ión cromato para formar una solución rojo-ladrillo de cromato de plata (Ag_2CrO_4) que es fácilmente reconocible. El procedimiento detallado es como sigue :

- a. Se pipetea 4 ml de la solución de KCl dentro de un matraz erlenmeyer de 25 ml, agitados con una barra de agitación de $\frac{1}{2}$ " usando una plancha de agitación magnética.
- b. Adicionar 2 gotas de la solución de K_2CrO_4 al 2%
- c. Titular con solución 0.05N de $AgNO_3$.

Antes del punto final la solución se torna amarilla y el ión plata se precipita como cloruro de plata, que es una sal blanca . Se prosigue la titulación hasta conseguir el cambio de rojo ladrillo.

d. Anotar el volumen del $AgNO_3$ usado.

e. A partir de la relación $(N_1)(V_1) = (N_2)(V_2)$ se calcula la molaridad de la solución de cloruro de potasio, donde N_1 es la molaridad del nitrato de plata, V_1 es el volumen empleado para titular, N_2 es la molaridad desconocida y $V_2 = 4$ ml.

5.3.2 Análisis del amonio.

El amonio fué cuantificado utilizando el método del indofenol, propuesto por Kaplan (1965) y detallado a continuación :

Después de efectuar algunas determinaciones preliminares de amonio en soluciones de goma xantana, con este método se comprobó que la sensibilidad del método era buena. Sin embargo, se vió que la concentración de goma en las soluciones (por ser un método colorimétrico) interfiere en la lectura de las soluciones en el espectro. Por esta razón se decidió elaborar una curva de calibración para cada una de las concentraciones de goma, para cada fuerza iónica y para cada pH de las soluciones utilizadas en los experimentos de difusión.

5.3.2.1 Elaboración de las curvas de calibración.

a. Preparación de las soluciones (diluir en agua deionizada).

Solución A : fenol 0.106 M, nitroprusiato de sodio 0.17 mM.

Solución B : hidróxido de sodio 0.125 N, hipoclorito de sodio 11 mM (se utilizó una solución al 30 % v/v, con la que se ajustó la molaridad requerida)

b. Preparación de la solución stock de amonio.

Se prepara una solución de nitrato de amonio 1 M en agua deionizada. Se guarda a 4 °C, para posteriormente ser utilizada en la preparación de todas las curvas estándar requeridas.

c. Preparación de los estándares. Se adicionan 0,20,40,60,80,100 y 120 μ l de solución stock de amonio en matraces aforados de 10 ml. Se aforan con la solución correspondiente y se agitan hasta lograr

homogeneidad.

d. Lectura de las muestras. En un tubo de ensayo con capacidad de 15 ml. aproximadamente y tapón roscado se toman 50 μ l de cada matr az. Se agregan en cada tubo 5 ml. de sol A y se agita vigorosamente. Se agregan 5 ml. de solución B, se pone el tapón y se agita de igual manera. Se toma el tiempo a partir de ese momento. Se deja formar el color caracteristico " azul de prusia " por 30 minutos. Se toma una muestra de cada tubo y se lee en el espectro a 575 nm, el cual previamente fué ajustado a cero con agua, o la solución de goma correspondiente.

e. Determinación de la curva de calibración.

Se ajustan las lecturas a una linea recta, por el método de los minimos cuadrados, determinando los valores de las constantes A y B para caracterizar la curva de calibración. Se reporta el coeficiente de correlación en cada caso, con el fin de documentar la dispersión de las muestras sobre la curva estandar. Los estandares preparados con 0,20,40,60,80,100 y 120 μ l. de solución stock, corresponden a 0,2,4,6,8,10 y 12 mM. de amonio. Los valores de A, B y r para cada curva elaborada, se presentan en la tabla 5.5.

5.3.2.2 Determinaciones rutinarias de amonio.

Se procede con 50 μ l. de muestra, tomada directamente de la celda de diafragma, como se indica en el punto d. del inciso anterior. Se determina la concentración de amonio por medio de la curva de calibración correspondiente, previamente preparada.

Tabla 5.5. Resumen de las curvas de calibración utilizadas en la determinación de amonio.

n	"Keltrol" (g/l)	fuerza iónica (microMhos)	pH	A	B	r
12	0.00	200	7	0.1094	17.36	0.9939
10	0.15	200	7	0.4552	16.13	0.9987
10	0.30	200	7	0.4577	15.28	0.9905
12	0.50	200	7	0.1629	17.33	0.9990
12	1.25	200	7	0.1685	18.11	0.9919
10	2.50	200	7	1.163	16.05	0.9809
10	1.25	80	7	0.1349	16.59	0.9983
10	1.25	1,500	7	1.125	13.81	0.9924
10	1.25	3,000	7	0.4694	14.93	0.9912
10	1.25	5,000	7	0.4514	15.55	0.9970
10	1.25	10,000	7	0.3895	14.78	0.9990
10	1.25	200	6	0.9190	13.93	0.9785
10	1.25	200	8	0.0251	15.77	0.9945
10	1.25	200	9	0.4128	13.89	0.9943

6. Resultados y discusión.

6.1. Difusión de amonio en soluciones diluidas de goma xantana.

6.1.1. Dependencia de la difusividad de amonio en sols. de goma a cambios en la concentración de la misma.

En la figura 6.1 se muestran los resultados obtenidos al difundir amonio 7.5 y 10 mM en soluciones conteniendo 0.15, 0.30, 0.50, 1.25 y 2.5 gr/lt de goma xantana. La difusividad del amonio decrece al incrementarse la concentración de goma. Este incremento es más drástico en el rango de 0 a 0.5 gr/lt. Los valores obtenidos para concentraciones de 7.5 y 10 mM de amonio presentaron pequeñas diferencias entre sí, superponiéndose en casi todos los puntos.

Los resultados experimentales se comparan en la figura 6.2 con los datos reportados para la difusividad de oxígeno en soluciones de xantana (Reuss et al, 1980) y sacarosa en xantana (Torrestiana et al, 1988)

6.1.2. Influencia de la variación en la concentración de amonio sobre el coeficiente difusional.

En la figura 6.3 se muestran los resultados de las experiencias al difundir amonio en concentraciones de 2.5, 5, 7.5 y 10 mM en soluciones preparadas con 0 y 1.25 gr/lt de goma xantana, respectivamente. Al difundir amonio en agua se observó cierta variación en el D_{Ap} con respecto a la concentración del ión, misma que puede representarse por la expresión :

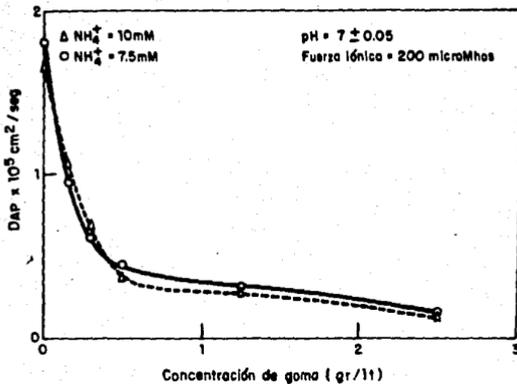


Figura 6.1 Efecto de la concentración de goma sobre el coeficiente de difusión.

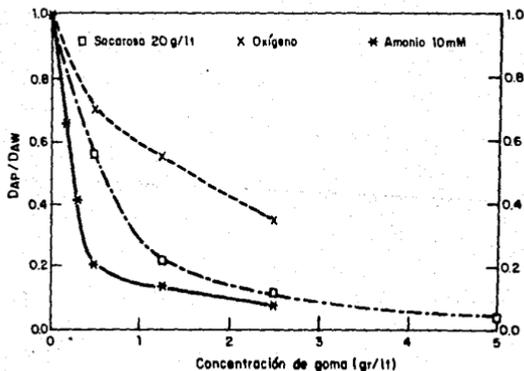


Figura 6.2 Efecto de la concentración de goma sobre los coeficientes de difusión de sacarosa, oxígeno y amonio.

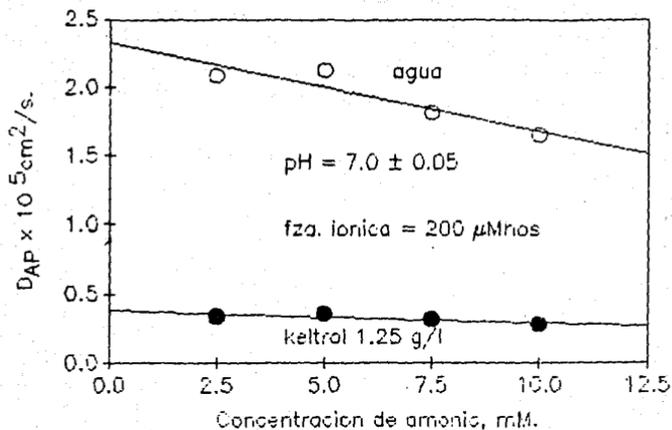


Figura 6.3 Efecto de la concentración de amonio sobre el coeficiente de difusión.

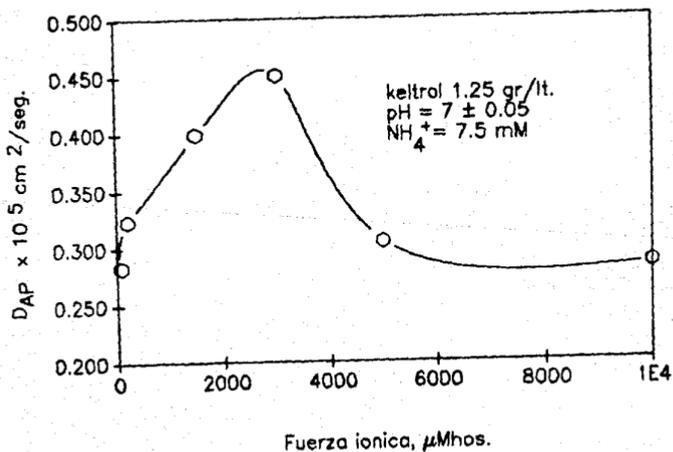


Figura 6.4 Efecto de la fuerza iónica sobre el coeficiente difusional.

$$D_{AP} = D_{AP}^{\circ} - 0.065 c$$

donde D_{AP}° coeficiente de difusión a dilución infinita, cm^2/s
 ($2.331 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)

c concentración de amonio, mM

Al difundir amonio en las solución conteniendo 1.25 g/l de "Keltrol" no se registró una variación importante en el valor del D_{AP} . El valor promedio encontrado fué de $0.326 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \pm 0.032$.

6.1.3. Influencia de la fuerza iónica sobre el coeficiente difusional.

En la figura 6.4 se resumen los resultados al difundir amonio 7.5 mM en soluciones conteniendo 1.25 gr/lit de goma xantana ajustadas con KCl a diferentes fuerzas iónicas : 80, 200, 1500, 3000, 5000 y 10000 microMhos (Correspondientes a 0, 0.125, 1.5, 3.5 y 13 gr/lit de sal). Todas las corridas difusionales se llevaron a cabo a pH 7.

La relación D_{AP}/D_{AV} se incrementó en el rango de 0 a 3,000 microMhos, hasta casi un 60 % de su valor inicial, para decrecer de manera similar hasta casi alcanzar el valor inicial donde la fuerza iónica es igual a 5000 microMhos. En el rango de 5000 a 10000 microMhos se observó una tendencia a estabilizarse.

6.1.4. Influencia del pH sobre el coeficiente difusional.

En la figura 6.5 se presentan los resultados de las experiencias cuando se difundió amonio (7.5 mM) en soluciones de "Keltrol" (1.25 g/l), ajustadas a una fuerza iónica de 200 microMhos y potenciales hidrógeno de 6, 7, 8 y 9. Los valores de D_{AP} se vieron muy poco influenciados por el pH de la solución. A pH de 6

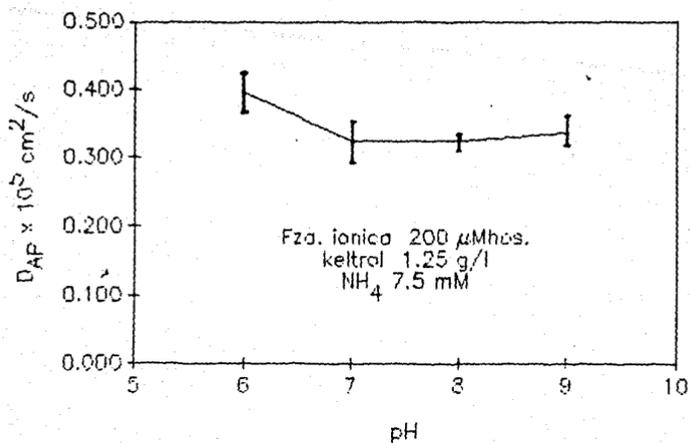


Figura 6.5 Efecto del pH de las soluciones sobre el coeficiente de difusión.

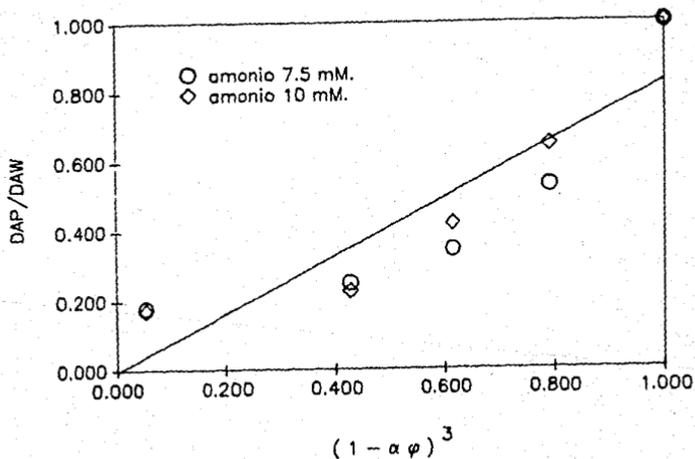


Figura 6.6 Modelo propuesto por Wang (alfa = 750)

se registró un valor ligeramente más alto del coeficiente de difusión, en comparación a los valores obtenidos al difundir en soluciones ajustadas a un pH de 7,8 y 9, en las que el valor del D_{AP} se mantuvo constante. Estos resultados son acordes con reportes que se han hecho sobre la estabilidad de la goma xantana a cambios en el pH.

6.2. Predicción de la difusividad de amonio en soluciones diluidas de goma.

6.2.1. Ecuaciones basadas en las propiedades moleculares del sistema.

6.2.1.1. Modelo propuesto por Wang (1954) :

Aunque el modelo de Wang fué propuesto inicialmente para difusión de agua en soluciones protéicas (hidratación de las proteínas), ha sido empleado posteriormente para tratar de modelar el comportamiento de la difusión de solutos pequeños en sistemas poliméricos.

Al aplicar este modelo a los datos experimentales nos encontramos con dos problemas fundamentales :

a). La fracción volumen del polímero en la solución es una función esencialmente de la concentración del polímero y del volumen aparente de la macromolécula. Esta no es susceptible de representar las variaciones en el volumen que ocupa la molécula, debidas a cambios en el micro-ambiente (fuerza iónica, pH, temperatura, etc.)

b). El parámetro que describe la forma geométrica de la molécula polimérica, si se asume que no es una esfera, se calcula dividiendo la longitud de la macromolécula (L) entre el diámetro de ésta (D). En la tabla 6.7 se enlistan algunos de los valores reportados

Tabla 6.7. Diferentes estructuras reportadas para la molécula de goma xantana en solución acuosa.

forma	dimensiones (A)	referencia
Esfera	$R_H = 6,000$	Rinaudo y Milas (1978)
Barra flexible	L = 15,000 D = 19	Withcomb (1978)
Hélice derecha de múltiples cadenas (40)	L = 2,000-10,000 Ancho de cadena = 10	Southwick et al (1979)
Barra	L = 15,000 D = 20 R_H 1,005 Hz O (0.001 M azida) 1,226 NaCl (0.3 M) 1,436 NaCl (1 M)	Jamieson et al (1982)
Barra semirígida	L = 10,000 D = 20	Lim et al (1984)

R_H = Radio hidrodinámico de la molécula.

L = Longitud de la molécula.

D = Diámetro de la molécula.

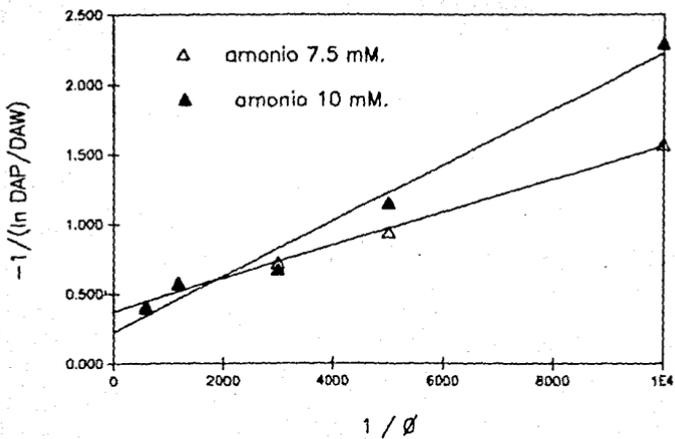


Figura 6.7 Modelo propuesto por Kulkarni y Mashelkar.

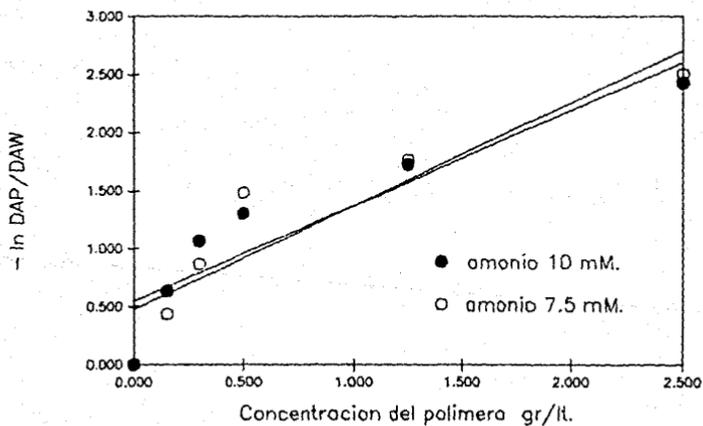


Figura 6.8 Modelo propuesto por Ware et al (gama = 1)

para L y D para la molécula de goma xantana en solución acuosa. Si se considera el modelo de barra flexible (Whitcomb *et al.*, 1978) el valor de α será 800 aproximadamente, mientras que para el modelo de barra semi-rígida (Lim *et al* 1984), α tendrá un valor de 500. Un valor intermedio de 750 se obtendrá al considerar las dimensiones propuestas por Jamieson *et al* (1982).

Con el fin de probar el modelo con los datos experimentales disponibles, se seleccionó arbitrariamente un valor de $\alpha = 750$. La elección del valor de α no modifica sustancialmente el ajuste de los valores de D_{AP}/D_{AV} , ya que α y ϕ no son adecuados para caracterizar a la molécula en solución ni a los cambios de estructura que ésta sufre bajo diversas condiciones, tales como cambios en la fuerza iónica, temperatura, etc. Al graficar D_{AP}/D_{AV} vs $(1 - \alpha\phi)$ se observó una total dispersión en los valores experimentales, por lo que se graficó D_{AP}/D_{AV} vs $(1 - \alpha\phi)^N$, donde N es un exponente también totalmente arbitrario.

En la figura 6.6 se presenta el ajuste de los datos de difusión de amonio (10 mM) en soluciones de goma, cuando $N = 3$. El ajuste es relativamente aceptable, aunque no se puede interpretar físicamente el modelo modificado. La función de $(1 - \alpha\phi)$ vs D_{AP}/D_{AV} para este sistema, parece ser más compleja que para los sistemas protéicos en que fue probada.

6.2.1.2. Modelo propuesto por Kulkarni y Mashelkar.

El modelo propuesto por Kulkarni y Mashelkar (Kulkarni y Mashelkar, 1983) permite una mejor comprensión de los procesos difusionales en medios viscosos, soluciones poliméricas, geles y aún

en polímeros fundidos, ya que cuantifica los efectos de la temperatura, tamaño y forma de la molécula que se difunde; así como del peso molecular del medio. Sin embargo este modelo no parece ser más que una extensión del modelo propuesto por Wang.

La teoría del estado libre alterado correlaciona, en forma relativamente adecuada los valores de D_{AP}/D_{AV} (definido como a_d) vs el inverso de la fracción volumen ϕ , o bien de una función del tipo $\phi / 1-\phi$.

En la figura 6.7 se muestra el ajuste efectuado graficando $1/\ln a_d$ vs $1/\phi$ para el sistema amonio xantana, para las concentraciones de amonio de 7.5 y 10 mM.

7.2.1.3. Modelo propuesto por Ware.

La aportación principal del modelo utilizado por Ware y colaboradores (Ware, 1984) para modelar los fenómenos de difusión en diversas soluciones poliméricas bajo diferentes condiciones, es la introducción del parámetro ν , el cual está relacionado con la concentración de sal (densidad de carga) y el parámetro a , que separa el efecto que tiene el tamaño, forma y naturaleza de la molécula a difundir.

Desafortunadamente no contamos con un juego de datos de D_{AP}/D_{AV} vs concentración del polímero, llevados a cabo a diferentes concentraciones de sal con el fin de probar la utilidad del modelo de Ware. Sin embargo en las figuras 6.8 y 6.9 se grafican los valores de $\ln D_{AP}/D_{AV}$ vs concentración de polímero, ajustadas al modelo propuesto, con valores de ν de 1.0 y 0.5, respectivamente. Estos valores fueron seleccionados en base a que Ware

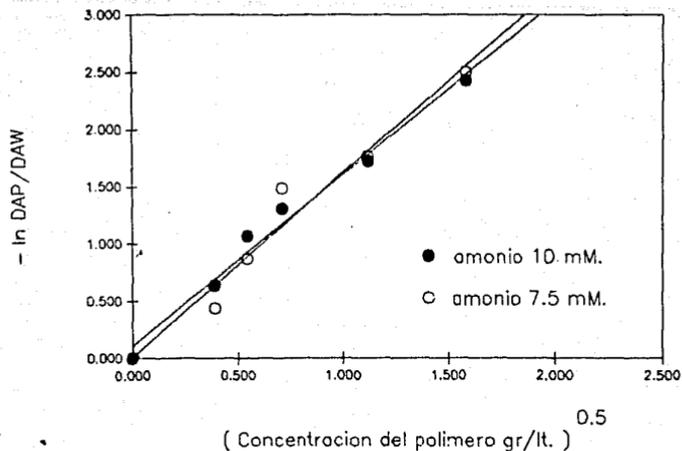


Figura 6.9 Modelo propuesto por Ware et al (gama = 0.5)

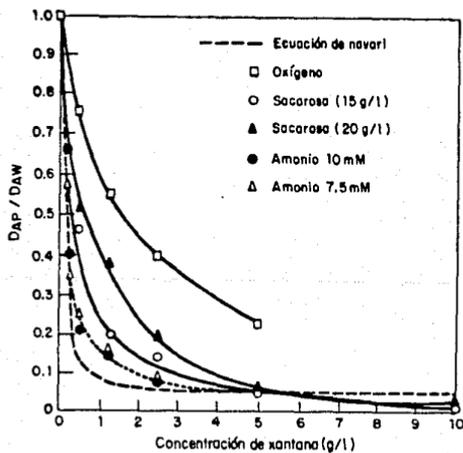


Figura 6.10 Modelo propuesto por Navari.

los propone como valores límite para su correlación.

Estas figuras dan indicios de la efectividad del parámetro ν para correlacionar el efecto de la sal. Es importante recalcar el hecho de que no se hace uso de la fracción volumen del polímero, sino de una función logarítmica de la concentración.

6.2.1.4. Modelo propuesto por Navari.

El modelo de Navari (Navari, 1971) ha sido empleado exitosamente para modelar la difusión de solutos pequeños en soluciones de proteínas y poliméricas. El procedimiento llevado a cabo para aplicar el modelo de Navari a los datos experimentales fue el siguiente :

a. Cálculo de los valores para $(V_g/V_p)^{1/3}$ y $(M_g/M_p)^{1/2}$.

b. A partir de la figura 8 del artículo original de Navari se obtuvo la relación :

$$\Delta E_M = -2.335 \times 10^4 (R^2/M_p) + 1.57 \times 10^4$$

para calcular la variación máxima de energía de activación. Los valores de R^2/M_p substituyen a los de l^2/M_0 , por analogía.

c. A partir de la figura 9 (ídem) se obtuvo la relación :

$$\ln k = -1.1625 \ln \eta_R - 3.54$$

para el cálculo de la constante k. El valor de η_R debe ser calculado estrictamente a través de la función de viscosidad :

$$\eta_R = (2\eta/\eta_0 - 1/\eta_0) \frac{d\eta/dc}{\eta_0}$$

Como lo establecen los autores, el valor de η_R puede ser reemplazado por el valor de la viscosidad intrínseca de la solución, para valores muy grandes de η/η_0 , como es el caso de las

soluciones de goma xantana.

d. Haciendo uso de la expresión :

$$\Delta E_D = \Delta E_M \exp(-k c)$$

se evalúa la diferencia de energía de activación requerida para la difusión.

e. Combinando los valores obtenidos en los puntos a, b, c y d, se evalúa D_{AP}/D_{AV} para cada concentración de polímero.

Antes de analizar los resultados de la aplicación del modelo de Navari, es pertinente hacer algunas consideraciones de importancia:

i). Como lo hacen notar Torrestiana *et al* (1988), existen discrepancias entre los valores reportados para el radio de la molécula, se han reportado valores de 1005, 1100, 1145 y 1200 Å.

ii). El panorama para la viscosidad intrínseca no es más claro. En la tabla 3.4 se muestran algunos de los valores reportados para la goma xantana en solución, bajo diversas condiciones. Los valores oscilan entre 2,000 y 22,400 ml/gr (sin tomar en cuenta el valor poco confiable de 280,000 reportado por Tam y Tiu (1989).

iii). También es importante recalcar que en los trabajos de Navari, los valores de viscosidad intrínseca característicos de las soluciones de goma xantana, no se encuentran dentro del rango de la figura 9 (*idem*) y solo puede efectuarse el procedimiento de cálculo de k , a través de la expresión reportada en el punto c.

Siguiendo los lineamientos sugeridos por Torrestiana *et al* (1988) se eligió un radio molecular de 1145 Å y una viscosidad intrínseca de 7000 cm³/g.

En la figura 6.10 se grafican los valores experimentales de

la difusión de amonio 7.5 y 10 mM en sol de goma, la ecuación de Navari, así como los resultados experimentales de los trabajos de Reuss et al (1980) y Torrestiana et al (1989).

7.2.1.5. Modelo propuesto por Geankoplis.

Una de las deficiencias que presenta el modelo de Navari es el hecho de que no considera la posible interacción entre el soluto pequeño y la macromolécula. Esto es, la disminución del D_{AP}/D_{AV} al incrementarse la concentración del polímero, puede deberse a dos fenómenos distintos: el efecto de bloqueo físico de la macromolécula al paso del soluto pequeño y la adsorción de éste en algunos sitios del polímero. El modelo de Geankoplis (Geankoplis, 1978) es capaz de tomar en cuenta ambos fenómenos. Si se reorganiza la ecuación propuesta por Geankoplis, se pueden evaluar matemáticamente ambos efectos por separado:

$$D_{AP} = D_{AB} (1 - 1.2 \alpha \phi_p) + \frac{D_p K_p}{(1 - \phi_p) + K}$$

En vista de que desconocen los valores de los coeficientes requeridos para evaluar el efecto de la adsorción en este sistema, se trabajó solamente con el primer término de la ecuación.

El modelo simplificado no predice adecuadamente los datos, por lo tanto se intentó llevar a cabo un ajuste a una nueva función de $\alpha \phi_p$, como se sugiere en los trabajos de Torrestiana et al (1988).

La figura 6.11 muestra los resultados del ajuste al modelo de

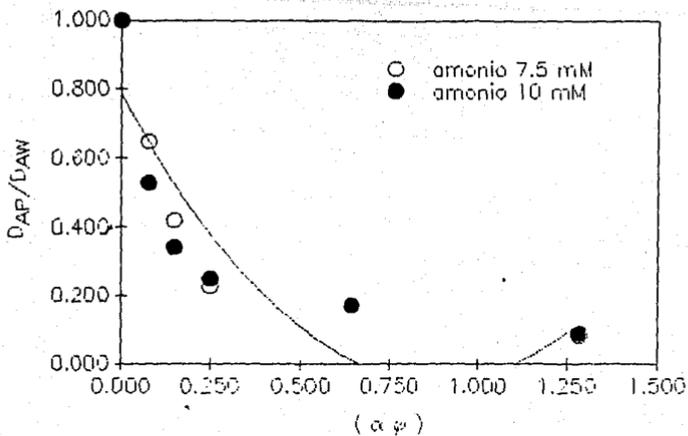


Figura 6.11 Modelo de Geankoplis modificado.

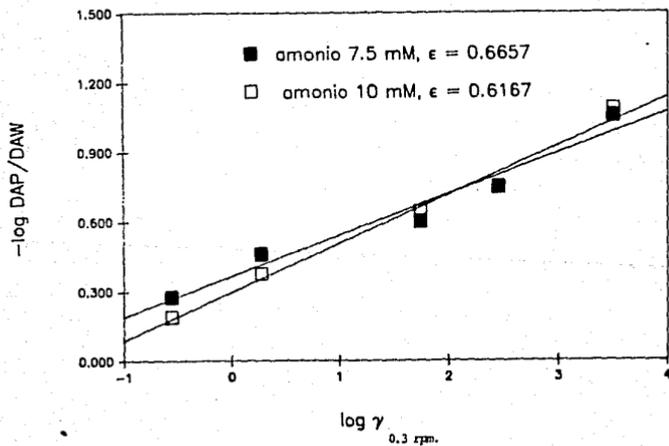


Figura 6.12 Modelo que relaciona la difusividad con la viscosidad.

Geankoplis modificado.

6.2.2. Ecuaciones basadas en las propiedades de flujo del sistema.

6.2.2.1. Relación difusividad-viscosidad.

En la forma linearizada de la ecuación que relaciona la difusividad con la viscosidad :

$$\log D_{AP} = - \epsilon \log \mu + \log A$$

Se observan dos constantes. A corresponde a la intersección de la recta con el eje de las ordenadas, al graficar $\log D_{AP}$ vs $\log \mu$. El valor de ϵ corresponde a la pendiente de dicha recta. Calderbank (1959), Thomas y Adams (1984), Davies et al (1987), Hayduk et al (1987), Sovova (1976) y Torrestiana et al (1988), entre otros, han reportado sus experiencias al hacer uso de la ecuación que relaciona la difusividad con la viscosidad. En la tabla 3.2. se resumeieron los resultados de tales trabajos. Aunque esta ecuación fué propuesta inicialmente para sistemas que presentan viscosidad Newtoniana, posteriormente se ha reportado su uso en fenómenos de difusión en sistemas no-Newtonianos, considerando que el proceso difusional se lleva a cabo en ausencia de flujo, esto es, a velocidad de deformación cero. Los valores de ϵ tienden al valor de $\epsilon = -2/3$. Cuando se aplica la ecuación basada en la teoría de velocidad absoluta de Eirring, tales valores se aproximan al valor de -1 (Hiss y Cussler , 1973).

La disyuntiva encontrada al aplicar la ecuación descrita a nuestros datos experimentales, fué el valor viscosidad a emplear, ya que

los sistemas no-Newtonianos son dependientes de la velocidad de corte. Torrestiana et al (1988) probaron el ajuste con valores de viscosidad obtenidas en un viscosímetro Brookfield LTV en un rango de velocidades entre 0.3 y 60 rpm. Demostraron que independientemente del valor de la velocidad de rotación empleada, los datos se ajustan a la ecuación antes descrita y la ordenada al origen es siempre la misma, aún cuando la pendiente varía de caso en caso.

En la figura 6.12 se muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo antes discutido. Se seleccionó el valor de 0.3 rpm, que corresponde a la velocidad de rotación más baja en el viscosímetro Brookfield LTV. Los valores de ϵ calculados se muestran en la tabla 3.1.1. Ambos valores, 0.616 y 0.665 son muy cercanos al valor de $2/3 = 0.6667$.

6.2.2.2. Modelo propuesto por Lhose.

La diferencia fundamental entre los modelos semiempíricos que correlacionan la difusividad con la viscosidad y el modelo planteado por Lhose (Lhose, 1981), consiste en la introducción del efecto de los pesos moleculares, tanto del soluto a difundir como el polímero en el que se difunde. Conociendo los valores de M_0 y M_p , al graficar $\log D_{AP}/D_{AV}$ vs $\log \mu/\mu_0$, se puede determinar el valor de la constante B. En la figura 6.13 se presenta el ajuste al modelo de Lhose para la difusión de amonio (7.5 y 10 mM). Los valores de la constante B encontrados fueron de 127.9 y 103.9, respectivamente.

6.2.2.3. Relación entre el D_{AP}/D_{AV} y el índice de flujo n.

6.2.2.3.1. Efecto de la concentración de goma.

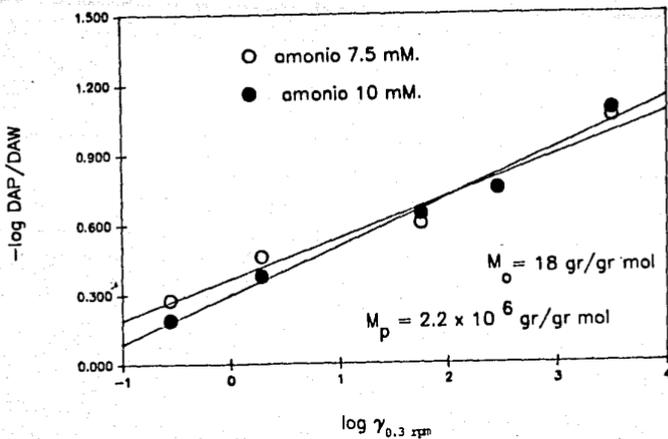


Figura 6.13 Modelo propuesto por Lhose et al.

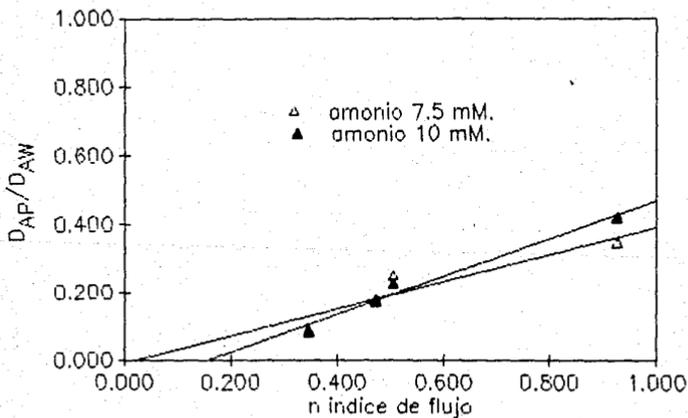


Figura 6.14 Relación entre difusividad y el índice de flujo n de la Ley de Potencia.

Reuss et al (1980) determinaron coeficientes de difusión de oxígeno en soluciones de goma xantana comercial y ensoluciones preparadas con una muestra obtenida en su laboratorio. Al graficar los valores de D_{AP}/D_{AV} vs concentración del polímero en la solución, encontraron que el efecto de la adición del polímero decrementa fuertemente el valor de D_{AP}/D_{AV} . Sin embargo los valores obtenidos para cada una de las muestras mostraron perfiles distintos. Por ello, los autores sugirieron correlacionar el coeficiente difusional con el índice de flujo de la ecuación de la ley de potencia (n) :

$$\mu_a = K \gamma^{n-1}$$

donde μ_a viscosidad aparente

n índice de flujo

K índice de consistencia

γ velocidad de deformación.

Al emplear el índice n para correlacionar la difusividad de oxígeno, los patrones encontrados para las dos muestras estudiadas, fueron muy similares. Reuss et al (1980) sugieren que las discrepancias encontradas originalmente se deben a las diferencias en peso molecular de las muestras, lo que implica la existencia de una fuerte dependencia entre la estructura del fluido y el coeficiente de difusión.

En la figura 6.14 se correlacionan los resultados experimentales de la difusión de amonio (7.5 y 10 mM), con los índices de flujo calculados a partir de las determinaciones en el

viscosímetro Brookfield. La correlación es bastante aceptable.

6.2.2.3.2. Efecto de la fuerza iónica.

En la figura 6.15 se correlacionan los valores del coeficiente de difusión de amonio (usando 7.5 mM) , en soluciones conteniendo 1.25 gr/l de goma y ajustadas a diferentes fuerzas iónicas con KCl. El hecho de que la correlación sea relativamente buena, confirma en cierto grado lo sugerido por Reuss y colaboradores (Reuss, 1980) al respecto de la dependencia entre la estructura y la difusividad. Como se mencionó en la introducción de este trabajo, la adición de sal a las soluciones de goma, modifica la estructura tridimensional de la molécula.

6.2.2.4. Localización de la primera concentración crítica, según Cuvelier y Launay.

Cuvelier y Launay (1984) calcularon , mediante determinaciones viscosimétricas, la viscosidad intrínseca de una muestra de goma xantana y a partir de la ecuación de Martin, reprodujeron el diagrama $\log \eta_{sp}$ vs \log concentración del polímero. A partir de este gráfico determinaron los valores de las constantes críticas c^* y c^{**} ; que marcan los valores de concentración de polímero en que la pendiente de la recta que pasa por los puntos que determinan la relación η_{sp} vs \log concentración. Dichas constantes son 0.28 y 1.1 g/l.

En la figura 6.19 se ha tratado de correlacionar los valores experimentales de la difusión de amonio (7.5 y 10 mM) en función de la

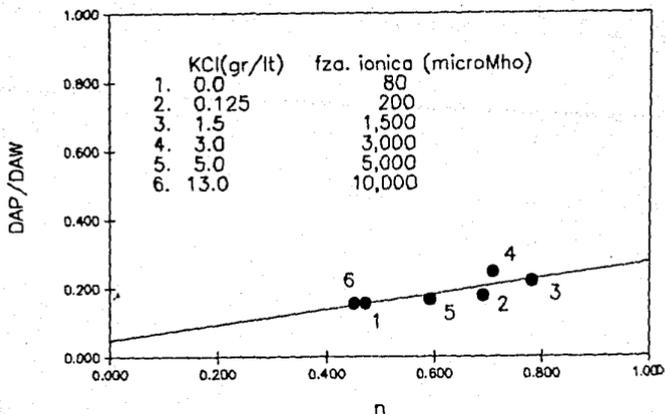


Figura 6.15 Relación entre difusividad y el índice de flujo n . Efecto de la adición de sal.

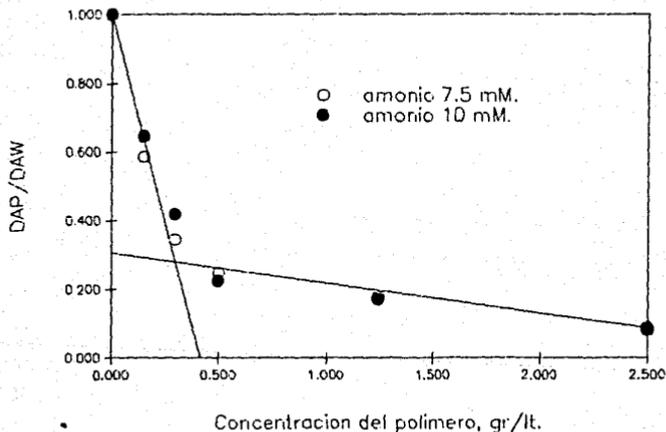


Figura 6.16 Localización de la primera concentración crítica de las soluciones, según Cuvelier y Launay.

concentración de polímero y trazar líneas rectas que representen, de manera global, la tendencia de los puntos. Entre los valores de concentración de 0.3 y 0.5 gr/lt, las dos rectas trazadas, se intersectan.

Las expresiones analíticas que representan a cada recta son :

$$D_{AP}/D_{AV} = 0.9756 - 2.0585 c \quad (\text{rango de } 0 \text{ a } 0.3 \text{ gr/lt}) \text{ y}$$

$$D_{AP}/D_{AV} = 0.2739 - 0.0761 c \quad (\text{rango de } 0.5 \text{ a } 2.5 \text{ gr/lt})$$

El valor de la intersección es 0.354 gr/lt. Es evidente que al emplear este procedimiento no se pretendía encontrar el valor de la primera concentración crítica, tal y como lo hicieron Cuvelier y LAunay (Cuvelier y Launay, 1984), simplemente se pretende hacer notar la relación existente entre el fenómeno de difusión y la estructura de la molécula en solución, en este caso representada por la caracterización reológica de las soluciones diluidas de goma xantana.

6.2.3. Ecuaciones que modelan la difusión de un ión en soluciones acuosas.

7.2.3.1. Ecuación de Nerst-Haskell.

Para evaluar el coeficiente de difusión de un ión en solución a través de la ecuación de Nerst-Haskell (Glasstone, 1946) se requieren conocer los valores de las constantes A y B, que dependen del solvente utilizado. En vista de que obviamente se desconocen tales coeficientes

para las soluciones de goma xantana, no es posible predecir dichos coeficientes en presencia del polímero. En la figura 6.17 se presenta la predicción de los valores para difusión de amonio en agua. Como puede verse el ajuste es relativamente satisfactorio, si tomamos en cuenta que la fuerza iónica de la solución en que se difundió el amonio contiene además de este ión, cloruro de potasio, que fue empleado para ajustar la fuerza iónica de todas las soluciones empleadas en los experimentos de difusión al mismo nivel.

6.3 Determinación de la viscosidad intrínseca de la goma xantana y el efecto que sobre ésta presenta la adición de sales.

6.3.1. Determinación de la viscosidad intrínseca.

Los valores obtenidos directamente de las determinaciones en el Low-Shear 30, fueron multiplicados por los valores proporcionados por el fabricante para el cálculo de las viscosidades a diferentes velocidades de deformación. Los valores de viscosidad para cada una de las concentraciones de goma y cloruro de potasio utilizadas, se encuentran en el apéndice (tablas 9.11-9.15).

En las figuras 6.18-6.22 se muestran dichos resultados ,graficados como η vs $\dot{\gamma}$ en un diagrama log-log.

A partir de estos resultados, se determinó el valor de la viscosidad de las soluciones en el plato Newtoniano de baja velocidad, que corresponde al valor de la viscosidad a $\dot{\gamma} = 0$. Para ello se calcularon los valores de $\log \dot{\gamma}$ a cada velocidad de corte y se consideraron aquellos valores en los que la diferencia de cada uno de ellos con respecto al promedio del conjunto ,no excediese un 3%. De este grupo de valores de $\dot{\gamma}$ se tomó como la viscosidad en el plato Newtoniano el promedio de las correspondientes viscosidades. A partir

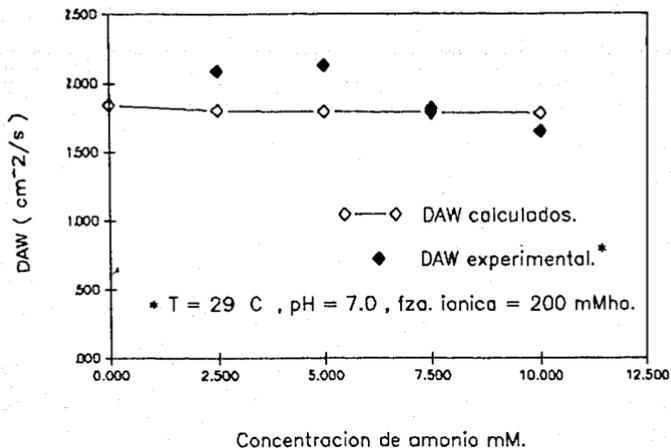


Figura 6.17 Modelo propuesto por Nerst-Haskell para difusión de un ión en solución acuosa.

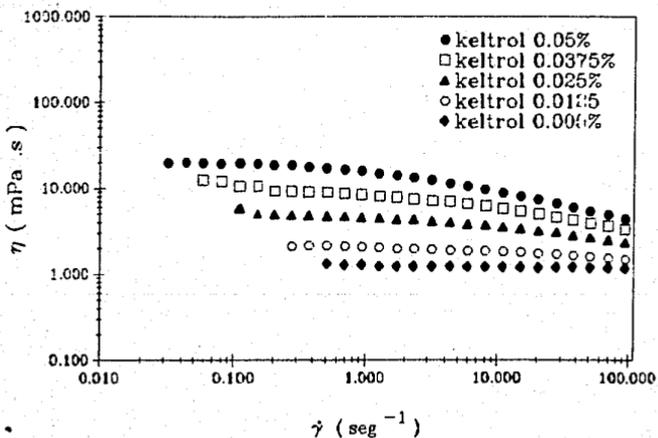


Figura 6.18 Reograma.Keltrol, 0.1 M KCl.

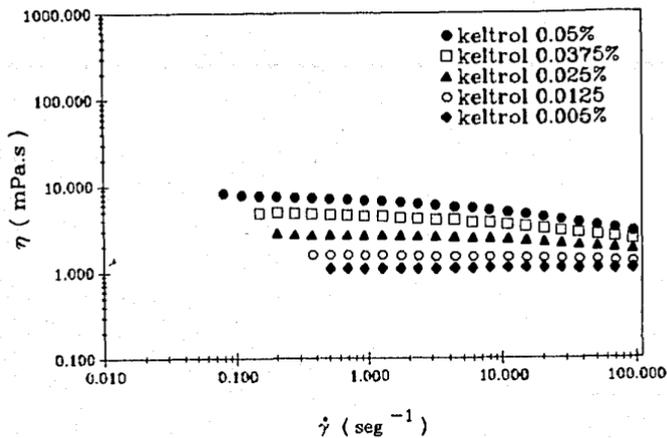


Figura 6.19 Reograma.Keltrol, 0.5 M KCl.

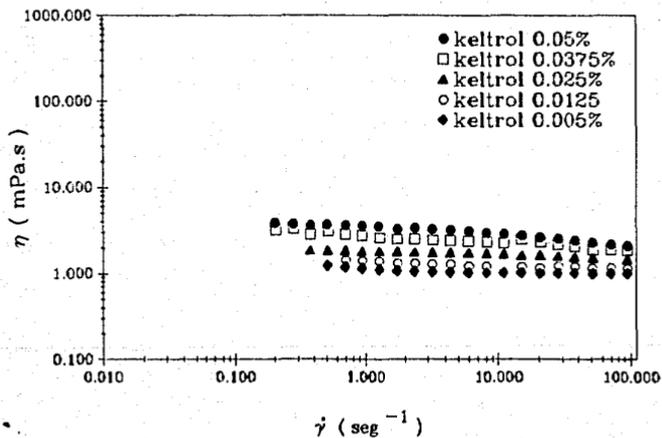


Figura 6.20 Reograma.Keltrol, 1.0 M KCl.

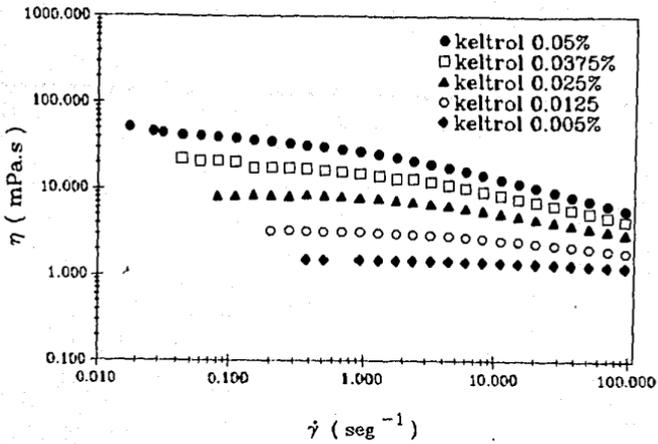


Figura 6.21 Reograma.Keltrol 0.01 M KCl.

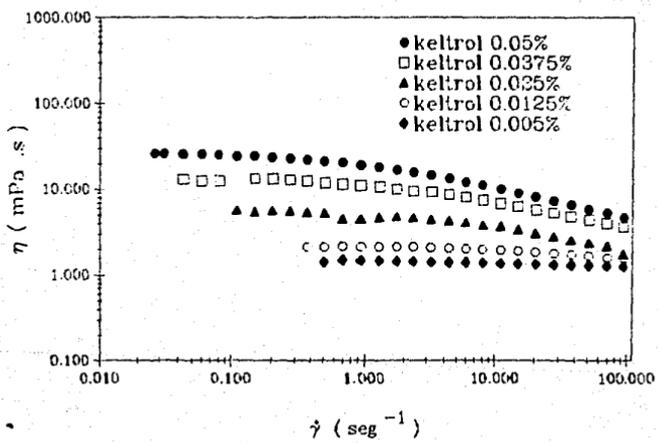


Figura 6.22 Reograma.Keltrol 0.05 M KCl.

de estos datos ,se calcularon para cada concentración de goma y sal, los valores de las viscosidades relativa, específica y reducida, los cuales se presentan en las tablas 6.1-6.5.

Con los valores de η_{esp}/c , $\ln(\eta_{\text{esp}}/c)$ y $\ln(\eta_{\text{rel}})/c$ se prepararon las gráficas correspondientes para calcular la viscosidad intrínseca utilizando el método de Huggins (figuras 6.23-6.27), Martin (figuras 6.28-6.32) y Kramer (figuras 6.33-6.37), respectivamente.

De acuerdo a los procedimientos detallados en los antecedentes, a partir de las pendientes y de las ordenadas al origen se calculan las viscosidades intrínsecas, así como los valores de las constantes k' y k'' para las ecuaciones de Huggins y Martin , respectivamente. Dichos valores se encuentran reportados en la tabla 6.6. para la goma "Keltrol" en presencia de las diferentes concentraciones de sal empleadas (0.01 a 1.0 M)

En este punto del trabajo surgió la duda preliminar respecto al valor de la viscosidad intrínseca que debía tomarse como la correcta, ya que los valores obtenidos por las ecuaciones de Martin y Kramer son congruentes a todas las concentraciones de sal (ver tabla 6.6.). Sin embargo los valores de $[\eta]$ obtenidos por la ecuación de Huggins , se separan notablemente de la tendencia del grupo a partir de la concentración de 0.1 M.

Revisando la literatura se encontró una explicación al problema : Wolff *et al* (1979), en la introducción de su artículo analizan la ecuación de Huggins al respecto de su aplicabilidad y aclaran que existen cuatro importantes excepciones en su empleo :

Tabla 6.1. Viscosidades calculadas a partir de las determinaciones en el reómetro Low shear 30. Keltrol (g/dl), 0.05 M KCl, 40 ppm NaN_3 .
(mPa.s)

Concentración	0.05	0.0375	0.025	0.020	0.0125	0.01	0.005
η_0 , mPa.s	25.34	12.98	5.62	3.17	2.14	1.92	1.44
η_{esp}	26.40	13.03	5.08	2.43	1.31	1.08	0.56
η_{esp} / c	528.04	347.46	135.48	121.37	104.73	107.59	111.11
$\ln \eta_{\text{esp}} / c$	6.27	5.85	4.91	4.80	4.65	4.68	4.72
η_{rel}	24.42	14.03	6.08	3.43	2.31	2.08	1.56
$\ln \eta_{\text{rel}}$	3.20	2.64	1.80	1.23	0.84	0.73	0.44
$\ln (\eta_{\text{rel}}) / c$	63.90	70.44	72.18	61.59	67.11	73.04	88.54

Tabla 6.2..Viscosidades calculadas a partirde las detrmnaciones enel
reómetroLow shear 30. Keltrol (g/dl), 0.1 M KCl, 40 pmm NaN₃.

(mPa.s)

Concentración	0.05	0.0375	0.025	0.020	0.0125	0.01	0.005
η_0 , mPa.s	19.93	11.56	4.95	3.38	2.12	1.82	1.26
η_{esp}	20.55	11.50	4.35	2.65	1.29	0.97	0.36
η_{esp} /c	410.97	306.63	174.02	132.72	103.37	96.78	72.46
$\ln \eta_{esp} /c$	6.02	5.73	5.16	4.89	4.64	4.57	4.28
η_{rel}	21.55	12.50	5.35	3.65	2.29	1.97	1.36
$\ln \eta_{rel}$	3.07	2.53	1.68	1.30	0.83	0.68	0.31
$\ln (\eta_{rel})/c$	61.41	67.35	67.10	64.80	66.36	67.69	61.84

Tabla 6.3..Viscosidades calculadas a partir de las determinaciones en el reómetro Low Shear 30.Keltrol (g/dl), 0.5 M KCl, 40 ppm NaN_3 .
(mPa.s)

Concentración	0.05	0.0375	0.025	0.020	0.0125	0.01	0.005
η_o , mPa.s	7.85	4.91	2.78	2.41	1.59	1.51	1.11
η_{esp}	7.49	4.30	2.01	1.61	0.72	0.63	0.20
η_{esp} / c	149.75	114.75	80.23	80.28	57.89	63.26	39.79
$\ln \eta_{\text{esp}} / c$	5.01	4.74	4.38	4.39	4.06	4.15	3.68
η_{rel}	8.49	5.31	3.01	2.61	1.72	1.63	1.20
$\ln \eta_{\text{rel}}$	2.14	1.67	1.10	0.96	0.54	0.49	0.18
$\ln (\eta_{\text{rel}}) / c$	42.77	44.52	44.02	47.88	43.34	49.02	36.49

Tabla 6.4 Viscosidades calculadas a partir de las determinaciones en el reómetro Low Shear 30. Keltrol (g/dl) , 1.0 M KCl, 40 ppm NaN_3 .
(mPa.s)

Concentración	0.10	0.05	0.0375	0.025	0.0125	0.005
η_0 , mPa.s	32.69	3.77	3.15	1.84	1.38	1.14
η_{esp}	34.34	3.08	2.40	0.99	0.49	0.23
η_{esp} /c	343.44	61.52	64.08	39.58	39.10	45.79
$\ln \eta_{esp} /c$	5.84	4.12	4.16	3.68	3.67	3.82
η_{rel}	35.34	4.08	3.41	1.99	1.49	1.23
$\ln \eta_{rel}$	3.57	1.41	1.23	0.69	0.40	0.21
$\ln (\eta_{rel})/c$	35.65	28.0	32.68	27.51	32.01	41.82

Tabla 6.5. Viscosidades calculadas a partir de las determinaciones en el réómetro Low Shear 30. Keltrol (g/dl), 0.01 M KCl, 40 pmm NaN_3 .

(mPa.s)

Concentración	0.05	0.0375	0.025	0.020	0.0125	0.01	0.005
η_o , mPa.s	45.21	21.15	8.37	5.49	3.20	2.56	1.48
η_{esp}	47.89	21.86	8.05	4.94	2.46	1.76	0.60
η_{esp} / c	957.71	582.98	321.99	246.90	196.79	176.35	120.90
$\ln \eta_{esp} / c$	6.86	6.37	5.77	5.51	5.28	5.17	4.79
η_{rel}	48.88	22.87	9.05	5.94	3.46	2.77	1.60
$\ln \eta_{rel}$	3.89	3.13	2.20	1.78	1.24	1.02	0.47
$\ln (\eta_{rel}) / c$	77.79	83.46	88.11	89.05	99.30	101.81	94.02

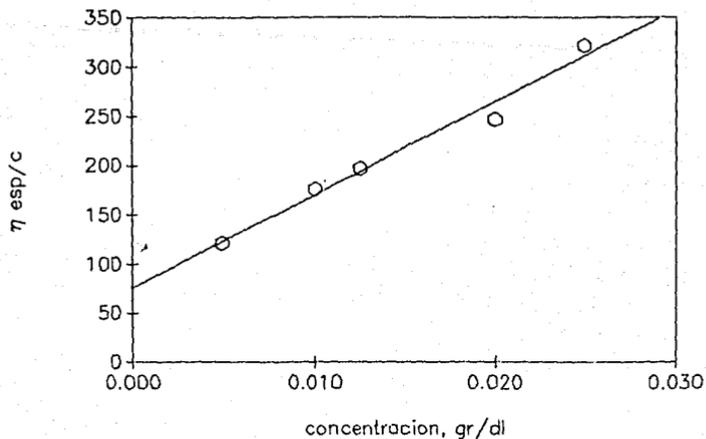


Figura 6.23 Viscosidad intrínseca calculada por el método de Huggins. Keltrol 0.01 M KCl.

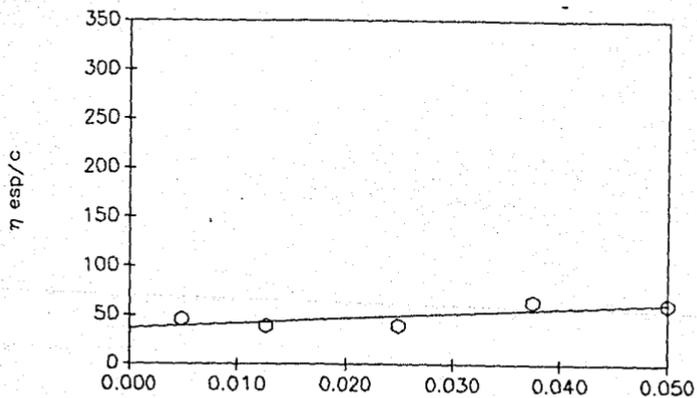


Figura 6.24 Viscosidad intrínseca calculada por el método de Huggins. Keltrol 1 M KCl.

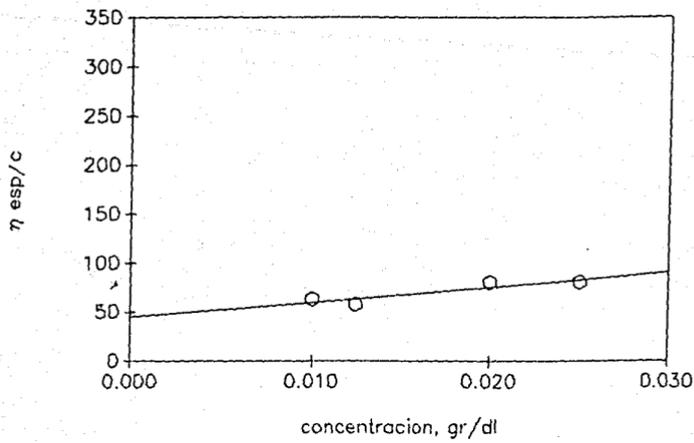


Figura 6.25 Viscosidad intrínseca calculada por el método de Huggins. Keltrol 0.5 M KCl.

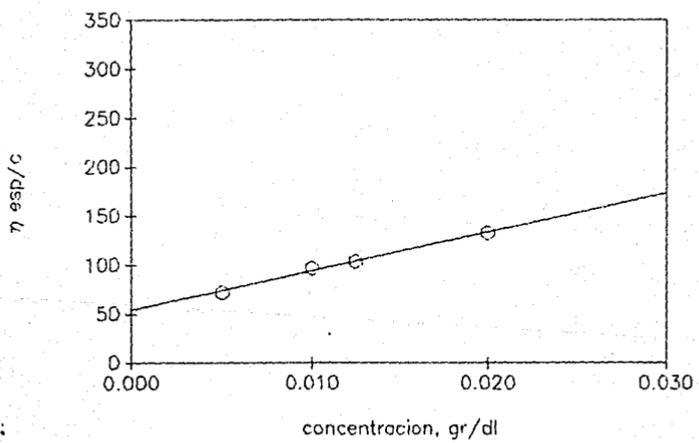


Figura 6.26 Viscosidad intrínseca calculada por el método de Huggins. Keltrol 0.1 M KCl.

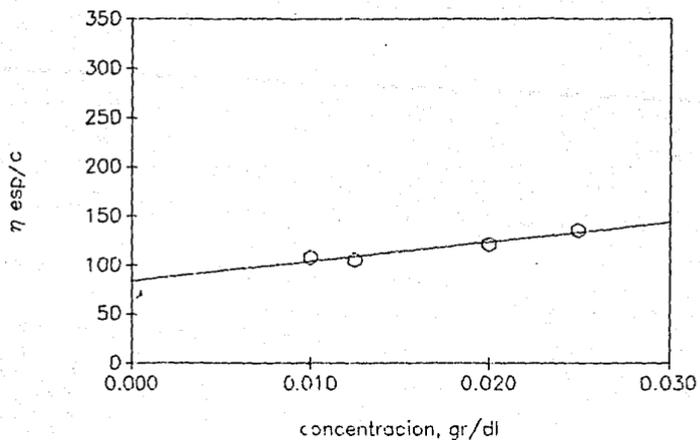


Figura 6. 27 Viscosidad intrínseca calculada por el método de Huggins.Keltrol 0.05 M KCl.

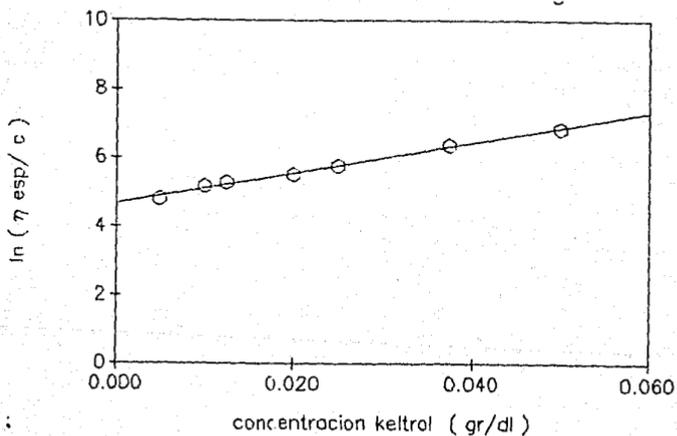


Figura 6.28 Viscosidad intrínseca calculada por el método de martin.Keltrol 0.01 M KCl.

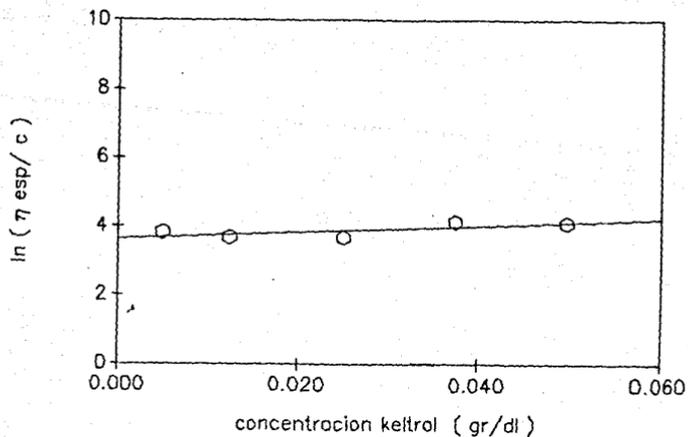


Figura 6.29 Viscosidad intrínseca calculada por el método de Martin. Keltrol 1 M KCl.

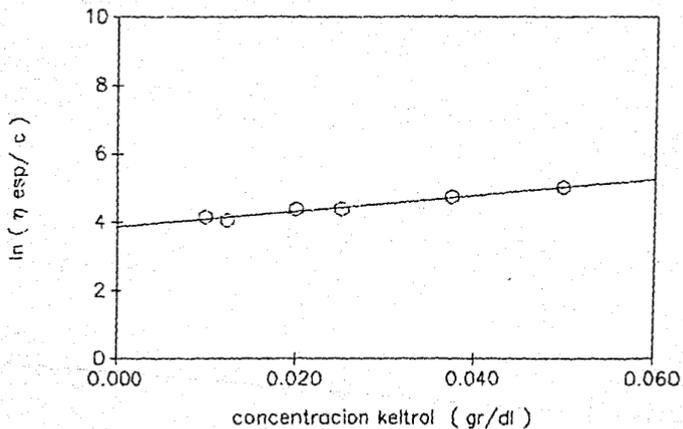


Figura 6.30 Viscosidad intrínseca calculada por el método de Martin. Keltrol 0.5 M KCl.

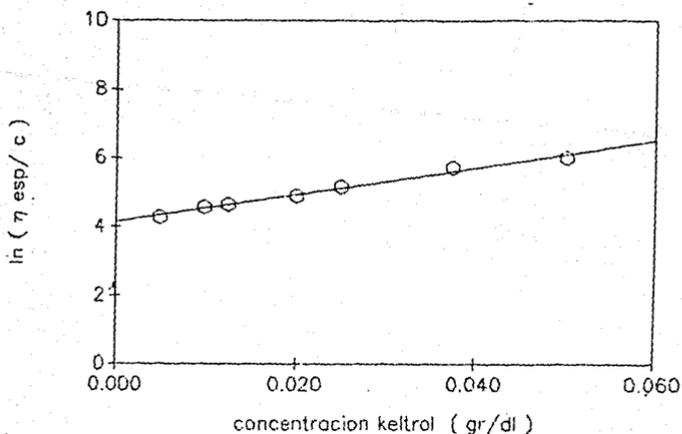


Figura 6.31 Viscosidad intrínseca calculada por el método de Martin. Keltrol 0.1 M KCl.

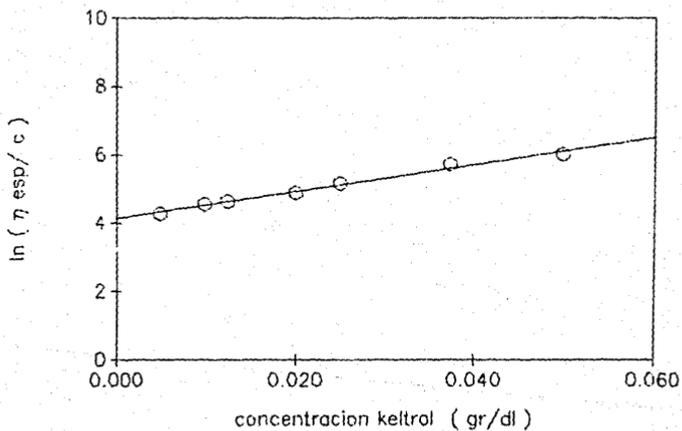


Figura 6.32 Viscosidad intrínseca calculada por el método de Martin. Keltrol 0.05 M KCl.

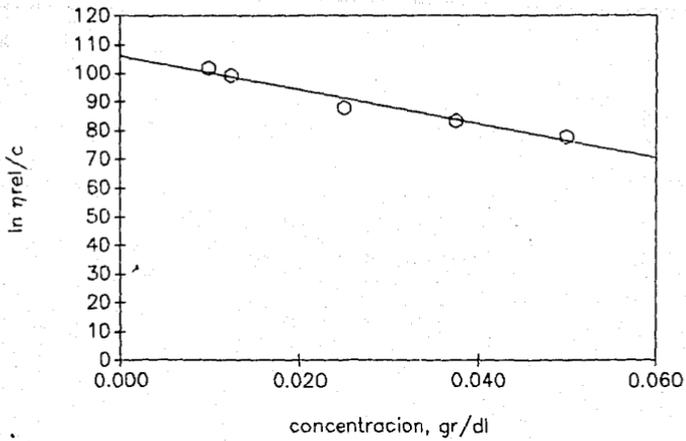


Figura 6.33 Viscosidad intrínseca calculada por el método de Kramer. Keltrol 0.01 M KCl.

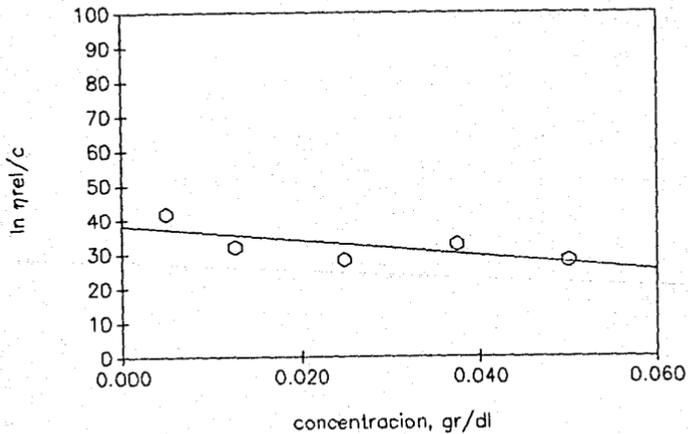


Figura 6.34 Viscosidad intrínseca calculada por el método de Kramer. Keltrol 1 M KCl.

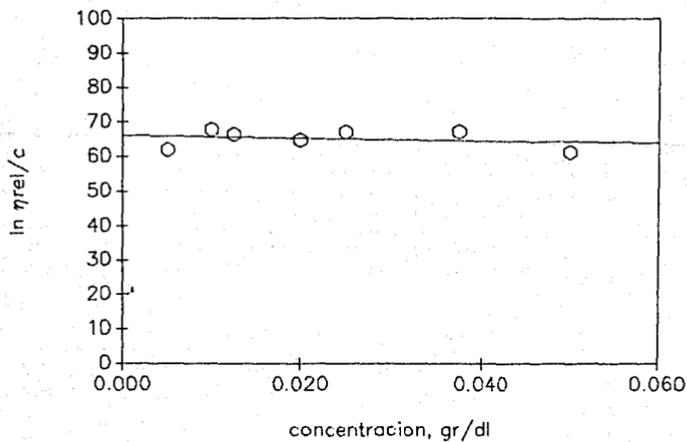


Figura 6.35 Viscosidad intrínseca calculada por el método de Kramer .Keltrol 0.5 M KCl.

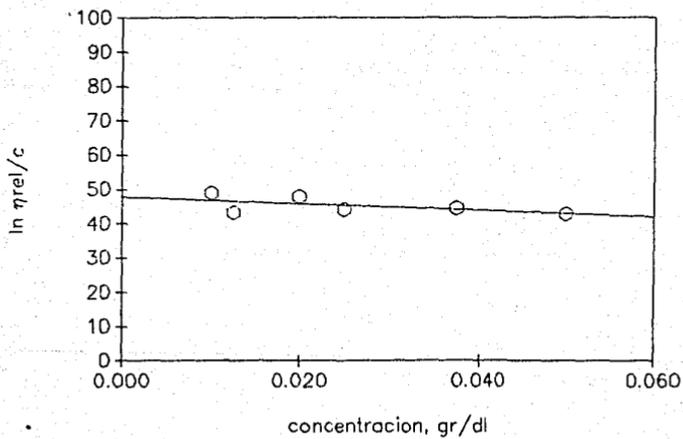


Figura 6.36 Viscosidad intrínseca calculada por el método de Kramer. Keltrol 0.1 M KCl.

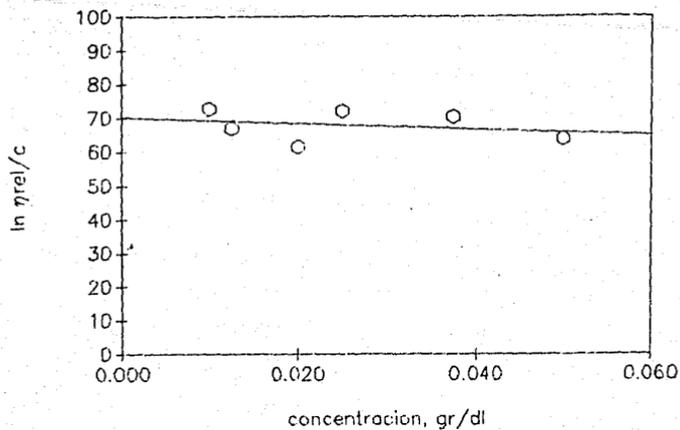


Figura 6.37 Viscosidad intrínseca calculada por el método de Kramer.Keltrol 0.05 M KCl.

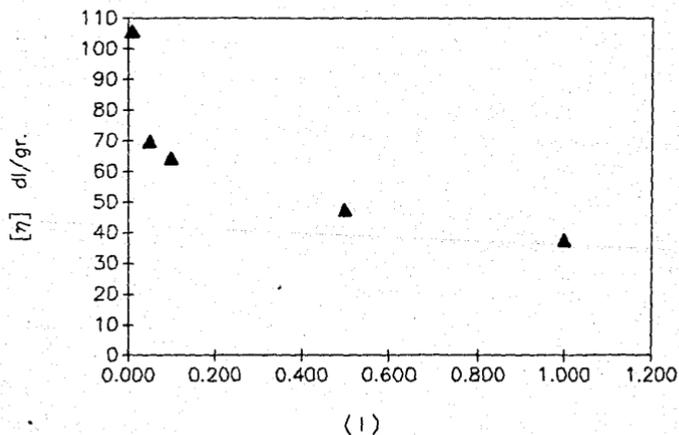


Fig 6.38 Viscosidad intrínseca en función de la fuerza iónica.Keltrol, KCl.

1. En los casos en que se tienen problemas con la determinación de la viscosidad del solvente.
2. En los casos en que existe adsorción del polímero a las paredes del viscosímetro.
3. En los casos en que las soluciones de polielectrolitos se encuentran sometidos a bajas fuerzas iónicas, ya que la dependencia entre η_{sp}/c vs c no se ha establecido claramente en presencia de repulsiones electrostáticas de consideración.
4. En caso de asociación de las macromoléculas en solución.

En la tabla 6.6. se confirma que, precisamente en los valores más bajos de fuerza iónica, es donde los valores de la viscosidad intrínseca calculados por el método de Huggins están más dispersos y fuera del rango esperado.

Por ello, se tomó la resolución de calcular el promedio de los valores de la ecuación de Martin y Kramer. En la tabla 6.6. se muestra el promedio y sus desviaciones.

Otros trabajos en los que se usa la ecuación de Martin y/o Kramer para el cálculo de la viscosidad intrínseca son los de Ross y Scruggs (1968) para DNA, Pasaglia et al (19) para poliestireno monodisperso y el de Takahashi y Nagasawa (1964) para poliacrilato de sodio.

Una vez resuelto este punto, se graficaron los valores de $[\eta]$ en función de la fuerza iónica de las soluciones. En la figura 6.38 se muestran gráficamente los resultados de viscosidad intrínseca en función de la fuerza iónica de la solución. Con base a los trabajos de Tinland (1989), Smidsrod (1970) y Smidsrod y Haug (1971) los que

Tabla 6.6. Viscosidades intrínsecas de la goma Keltrol a diferentes fuerzas iónicas.

I	$I^{-1/2}$	$[\eta]_K$	$[\eta]_M$	$[\eta]_H$	$[\bar{\eta}]$	dif (%)	k'	k''
1.00	1.00	39.04	37.35	36.67	37.70	0.93	0.3920	0.2639
0.5	1.41	47.81	47.45	44.93	46.19	3.51	0.7476	0.4856
0.1	3.16	65.96	62.98	54.39	64.47	2.31	1.3369	0.6242
0.05	4.47	70.33	69.64	63.80	69.99	0.50	0.2826	0.5543
0.01	10.0	106.20	105.49	75.94	105.85	0.34	1.6342	0.4230

$$[\bar{\eta}] = 36.577 + 7.122 I^{-1/2} \quad r = 0.98666$$

$$[\eta] = [\eta]_{\infty} + K I^{-1/2}$$

se reporta una relación inversamente proporcional entre viscosidad intrínseca y la raíz cuadrada de la concentración molar de la sal presente, se preparó la figura 6.39, en donde se confirma la linealidad de la función así establecida. En cuanto al primer punto de la gráfica, queremos recalcar que no se trata precisamente de un error en la determinación como podría parecer a primera vista, sino que como ya señalan Ross y Scruggs (1968), este punto corresponde al valor límite de la viscosidad intrínseca a fuerza iónica infinita.

En la tabla 6.6. se muestra la ecuación obtenida por este procedimiento. El valor de la viscosidad intrínseca a fuerza iónica infinita resulta de 36.577 dl/g. La pendiente, que está relacionada con la flexibilidad de la molécula, tiene un valor de 7.122. El coeficiente de correlación es de 0.98666.

6.3.2. Correlación entre viscosidad específica y difusividad.

Una vez que se ha determinado el valor de la viscosidad intrínseca y el efecto que sobre ésta tiene la fuerza iónica de la solución, es posible reproducir los valores de η_{sp} vs concentración a través de la ecuación de Martin :

$$\eta_{sp} = c [\eta] e^{k c [\eta]}$$

donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca.

k es la constante de Martin.

Combinando con la función de viscosidad intrínseca en función

de la concentración de sal :

$$[\eta] = 36.577 + 7.122 I^{-1/2}$$

En vista de que las soluciones de goma xantana fueron preparadas con diferentes concentraciones de sal para lograr la misma fuerza iónica (medida como conductividad electrolítica) y las expresiones anteriores fueron desarrolladas bajo la suposición de que el contenido de sal de las muestras de goma antes de su resuspensión en la solución de sal correspondiente es despreciable, se consideró mas adecuado tomar el promedio de contenido de sal para todo el conjunto ($KCl_{prom} = 0.0020 M$). La constante de la ecuación de Martin es también dependiente de la concentración de sal. El valor promedio de 0.5243 representa razonablemente el conjunto de los datos. Para comprobarlo, se reprodujo el diagrama η_{sp} vs concentración del polimero utilizando la k promedio. Los datos experimentales se sobreponen perfectamente a la curva teórica. En la figura 6.40 se correlaciona el logaritmo de la relación D_{AF}/D_{AV} vs el logaritmo de la viscosidad específica calculada a partir de la ecuación de Martin, para cada concentración de goma.

En la figura 6.41 se relaciona el $\log D_{AF}/D_{AV}$ vs $\log \eta_{sp}$ y se observa el efecto de la fuerza iónica de la solución. El ajuste en ambos casos es mas que satisfactorio. Lo anterior demuestra la fuerte relación entre el coeficiente de difusión y la estructura de laolécula, representada a través de la viscosidad específica, como una función de la viscosidad intrínseca, la concentración del polimero y la concentración de sal.

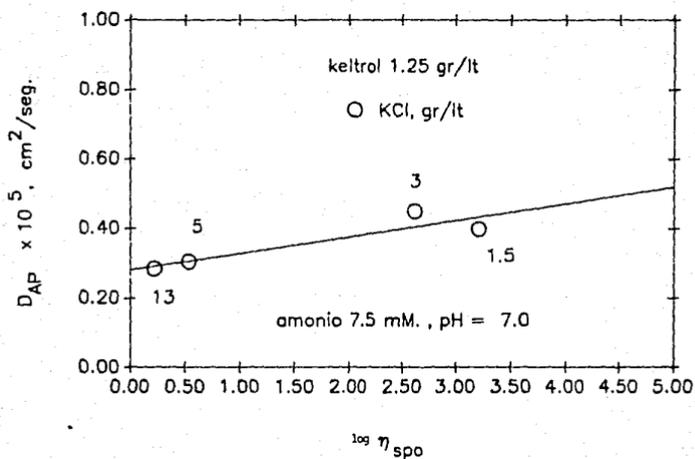


Figura 6.41 Relación entre difusividad y viscosidad específica.
 Efecto de la fuerza iónica de la solución.

6.3.3. Relación entre la longitud de correlación y la difusividad.

En la figura 6.42 se representa el comportamiento hipotético de las cadenas poliméricas en solución. A concentraciones muy bajas (por debajo de la primera concentración crítica del polímero en solución C_{pc}^*) las cadenas se encuentran aisladas unas de otras. En la figura L_t representa la longitud de persistencia, que es la medida de la longitud "de principio a fin" de la cadena, expresada por :

$$L_t = L_o + L_p$$

donde L_t longitud de persistencia total.

L_o longitud permanente o intrínseca.

L_p contribución electrostática.

En la figura 6.42, h representa la longitud de contorno de la cadena, que se calcula como la suma de las longitudes de cada una de las unidades monoméricas, más aún, de las longitudes de los monosacáridos que conforman el biopolímero.

Se sabe que para las cadenas Gaussianas (las cadenas se encuentran dispuestas en forma desordenada, semeja una madeja) $h/L_t > 1$, mientras que para una cadena estirada (los monómeros están alineados uno tras otro a manera de bastón) $h/L_t < 1$.

Continuando el análisis de la figura 6.42, al aumentar la concentración de polímero, las cadenas empiezan a aproximarse unas a otras hasta formar una red o malla. La medida de esta malla expresada como el área abierta, se conoce como la longitud de correlación (ξ). En

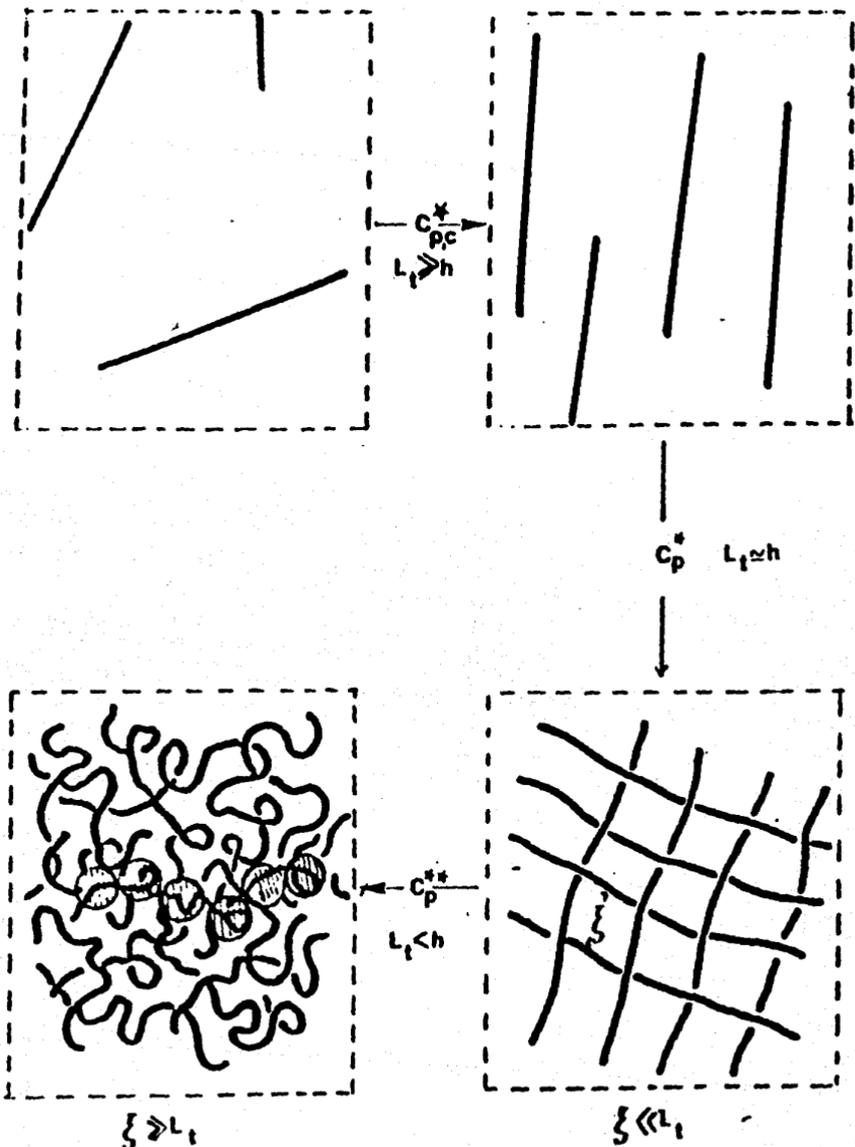


Figura 6.42 Comportamiento de las cadenas poliméricas en solución.

el punto que se describió, $\xi \ll L_t$. Si se continúa incrementando la concentración de goma se llegará a la segunda concentración crítica de la solución C_p^{**} y L_t será menor que h . En este último estadio las cadenas se superpondrán de manera tal, que su distribución será totalmente azarosa y se formarán "madejas" de cadenas poliméricas, y $\xi \gg L_t$.

El factor de correlación puede calcularse teóricamente por la expresión :

$$\xi = (L_t K^{-1})^{-1/4} (m/b \cdot N_{Av})^{3/4} c^{-3/4}$$

donde L_t longitud de persistencia total.

K^{-1} diámetro de repulsión efectiva o longitud de Debye.

m longitud del monómero.

b peso molecular del monómero.

N_{Av} número de Avogadro.

c concentración del polímero.

El diámetro de repulsión efectiva está definido por :

$$K^2 = 8 \pi Q Cs$$

donde Q longitud de Bjerrum.

Cs concentración de sal.

La longitud de Bjerrum está dada por :

$$Q = e^2 / \epsilon k T$$

donde e carga elemental del electrón.

ϵ constante dieléctrica del solvente (agua).

k constante de Boltzman.

T temperatura absoluta. ($^{\circ}$ K)

Substituyendo la expresión para calcular la longitud de Bjerrum en la expresión que permite calcular el diámetro de repulsión efectiva, y esta a su vez en la expresión de la longitud de correlación (aún sin conocer el valor de todas las constantes) tenemos una expresión del tipo :

$$\xi = (K_1 C_0^{-1/2})^{-1/4} (K_2 C^{-3/4})$$

que puede condensarse en la expresión :

$$\xi = K C_0^{1/8} C^{-3/4}$$

donde C_0 concentración de sal..

c concentración del polímero.

En la figura 6.43 se correlacionan los valores experimentales de D_{ap}/D_{aw} vs ξ/K , para las experiencias de difusión con amonio 6.5 y 10 mM .En la figura 6.44 se correlacionan las mismas variables para mostrar el efecto de la fuerza iónica, sobre el proceso de difusión.

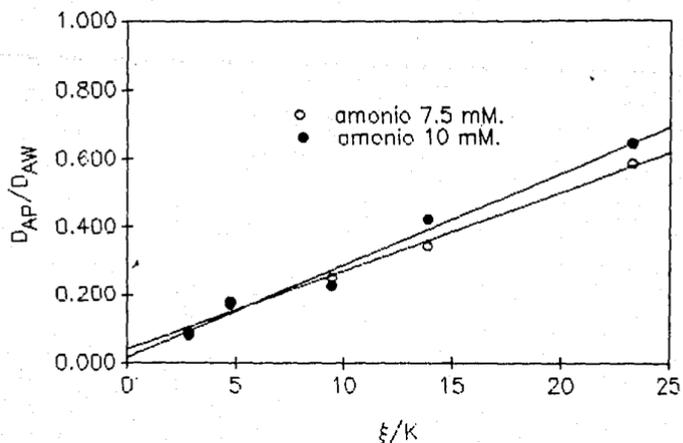


Figura 6.43 Relación entre la longitud de correlación y difusividad.

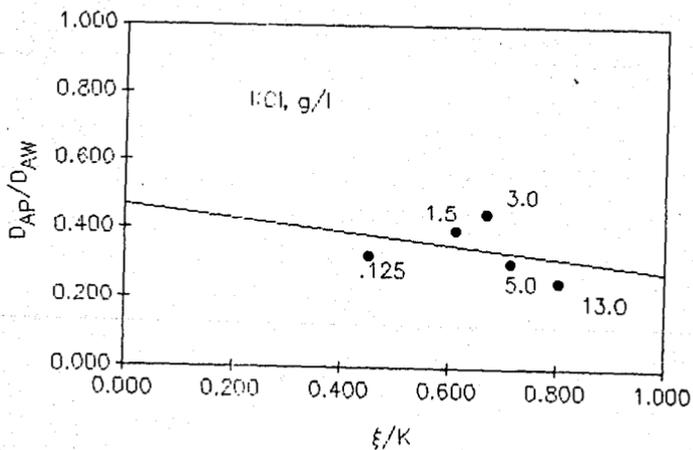


Figura 6.44 Relación entre la longitud de correlación y difusividad. Efecto de la sal.

7. Conclusiones y recomendaciones.

Las conclusiones más relevantes del trabajo, son las que a continuación se enlistan :

7.1. La difusividad del amonio decrece al incrementarse la concentración de goma, aunque este incremento es más drástico en el rango de 0 a 0.5 g/l. Los valores obtenidos para concentraciones de 7.5 y 10 mM de amonio, presentaron pequeñas diferencias entre sí. La tendencia antes descrita concuerda con los reportados en los estudios de Reuss *et al* (1980) para oxígeno en soluciones de goma xantana y Torrestiana *et al* (1988) para sacarosa.

8.2. Al difundir amonio en concentraciones de 2.5 a 10 mM en agua se observó cierta variación en el D_{AP} con respecto a la concentración del ión de acuerdo a la expresión :

$$D_{AP} = D_{AP}^{\circ} - 0.065 c$$

donde D_{AP}° coeficiente de difusión a dilución infinita.

$$(2.331 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})$$

c concentración del amonio mM.

Al difundir amonio en soluciones conteniendo 1.25 g/l de keltrol no se registró una variación importante en el valor del D_{AP} . El valor promedio encontrado fué de $0.326 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \pm 0.032$

7.3. El D_{AP} de amonio (7.5 mM) en soluciones de goma (1.25 g/l) a las que se les modificó la fuerza iónica por adición de KCl incrementó su

valor inicial en casi un 60 % en las soluciones a las que se le adicionó entre 0 y 3.0 gr/lit de sal, para decrecer de manera gradual en las soluciones a las que se agregó entre 3.0 y 5.0 g/l de sal. En las soluciones con 5.0 a 13.0 g/l el valor de D_{AP} fue casi constante. Este comportamiento ya fue reportado en los trabajos de Gortari y Ware (1985).

7.4. Los valores del coeficiente difusional también fueron influenciados por el pH de las soluciones. A pH neutro se obtuvo un valor más bajo del coeficiente de difusión en el rango estudiado (entre 9 y 10). Por debajo de este pH, se observó un incremento en el coeficiente así como por arriba de éste, con una tendencia similar pero en una manera más gradual que en la zona ácida. Este comportamiento fue influenciado probablemente por el efecto que tiene el pH sobre la constante de disociación de la sal de amonio empleada, en la solución.

7.5. La predicción de la difusividad de amonio en las soluciones de goma, se efectuó a través de una serie de modelos matemáticos reportados en la literatura. Para su análisis, los modelos matemáticos fueron distribuidos en tres grupos :

I. Ecuaciones basadas en propiedades moleculares del sistema (ver trabajos de Kulkarni y Mashelkar, Ware, Navari y Geankoplis).

II. Ecuaciones basadas en las propiedades de flujo de los fluidos. Los modelos que relacionan la difusividad con la viscosidad de los

relación entre el D_{AP}/D_{AV} y el índice de flujo y primera concentración crítica, según Cuvelier y

relan la difusión de un ión en soluciones acuosas

7.1 se muestra un cuadro sinóptico que ordena y aplica a los datos experimentales. En los tres modelos se dividen en los grupos I, II y III. En este trabajo se ha pretendido organizarlos en cierto sentido lógico. El bloque A corresponde a los modelos de temperatura. El bloque B resume las proposiciones bajo una manera de síntesis, y finalmente, el grupo C apunta a futuras investigaciones.

Los diferentes modelos en cuanto a su efectividad en la predicción de la relación D_{AP}/D_{AV} en el sistema de estudio, lo que se enfatiza es que todos los modelos predicen de acuerdo a la tendencia observada por los datos experimentales. Los modelos de los grupos I, II y III no son de ninguna naturaleza definitiva, pues el enfoque en cada uno de ellos

permite calificarlos en el sentido que corresponde a que reconocer primero que cada modelo (aún en la revisión bibliográfica probablemente no es posible en el tiempo) no explicó adecuadamente los fenómenos que se presentaron en el momento histórico en que se propusieron.

Cada modelo es un eslabón que aporta una contribución a la comprensión del problema y es un antecedente para nuevas teorías.

Como se observa en la figura 7.1, el bloque B resume la propuesta de éste trabajo en dos modelos, que pretenden ser una síntesis de los grupos I y II. Estos modelos apenas permiten explicar el efecto de la concentración del polímero y la concentración de sal, sobre los coeficientes difusionales, en base a conceptos como la viscosidad específica, que es una función de la viscosidad intrínseca, la constante de la ecuación de Martin y la concentración del polímero. A su vez, la viscosidad intrínseca se calcula a partir del valor de la propia viscosidad intrínseca del polímero extrapolada a fuerza iónica infinita, y de la fuerza iónica (concentración de sal). La viscosidad intrínseca está fuertemente relacionada con el peso molecular del polímero y las constantes a de la ecuación de Mark Howknik. La viscosidad intrínseca (como lo mencionamos en los antecedentes del trabajo) es una medida de la forma y tamaño de la molécula.

La segunda forma de explicar el fenómeno de difusión consistió en correlacionar la relación D_{AP}/D_{AV} con la longitud de correlación, que en términos muy simplistas, es la medida o abertura de la malla formada por el entrelazamiento de las cadenas poliméricas. La longitud de correlación no es fácil de calcular, pues es una función de la longitud de persistencia, el diámetro de repulsión efectivo, la longitud y peso molecular del monómero, el número de Avogadro y la concentración del polímero. El diámetro de repulsión efectiva es una función de la longitud de Bjerrum y la concentración de sal. A su vez, la longitud de Bjerrum es una función

del valor de la carga elemental, la constante dieléctrica del solvente, la constante de Boltzman y la temperatura. Al analizar los términos anteriores nos percatamos de que todos los parámetros (excepto la concentración del polímero y la concentración de sal) permanecen constantes para un mismo sistema, por lo que pueden ser resumidos en una sola constante.

El bloque c de la figura 7.1 propone que solo la interrelación entre las líneas de investigación I,II y III, en conexión con los estudios fundamentales de las propiedades moleculares de la macromolécula , el estudio de las constantes de disociación en las soluciones viscosas y los estudios de reología de soluciones diluidas (para determinar las viscosidades intrínsecas bajo distintas condiciones) podría conjuntamente explicar mejor el complejo fenómeno al que nos enfrentamos. De esta manera será factible predecir el coeficiente de difusión en función de parámetros como la concentración del polímero, la concentración de sal, pH, fuerza iónica, temperatura, etc.

8.Referencias bibliográficas.

Arvia A.J. ,J.C.Bazan and J.S.W. Carrozza. (1968) The diffusion of ferro- and ferricyanide ions in aqueous potassium chloride solutions and in solutions containing carboxymethylcellulose sodium salt. *Electrochimica Acta.*13 : 81.

Astarita G.and R.Mashelkar.(1977) Heat and mass transfer in non-Newtonian fluids. *The Chem. Eng.* 2 : 100-105.

Bird R.B.,W.E. Steward and E.N. Lighfoot.(1960) Transport phenomena. Chapeter 16.Wiley ,N.Y.

Brito E.(1982) Diffusion of sucrose and glucose in protein solutions with blockage and binding effects present. M.Sci. Thesis. The Ohio State University.

Brito E.(1988) Reologia de Fluidos que obedecen la Leyde potencia : software. Depto. de alimentos. Facultad de Química. UNAM.

Calet,F. (1987) Influence de la structure,de la conformation et des traitements post fermentation sur les proprietes du xanthane en solution.Ph.D.Thesis.L'Universite Scientifique Technologique et Medicale de Grenoble,Francia.

Chang H. and Ollis D. (1982) Extracellular Microbial Polysaccharides : Generalized Power Law for biopolysaccharide solutions. *Biotechnol*

and Bioeng 24 :2309-2318.

Chuvateau G.(1982) Rod-like polymer solution flow through fine pores : influence of pore size on rheological behavior. J.of Rheol 28 114-142.

Cohen M.H. and Turnbull D.J.(1959) Chem .Phys.31:1164.

Colton C.K., K.A. Smith, E. Merrill and J.M. Reece.(1970) Chem. Eng Prog. Symp. Ser. 66 (99) : 85.

Connor G.D. and J.L. Gainer.(1970) Chem.Eng.Symp.Ser.99 (72).

Cotton F.A.and G. Wilkinson. (1980) Advanced Inorganic Chemistry. 4th. Edit. Interscience.

Cussler E.L.(1984) Diffusion : mass transfer in fluid systems.Cambridge University Press.

Cuvelier G and B. Launay (1984) Rheological properties of diluted and semidiluted xanthan gum solutions. Proc.IX Intl.Congress on Rheology. México : 247.

Donjuan J.G.(1985). Determinación de coeficientes de difusión de carbohidratos en soluciones acuosas y a traves de geles. Tesis de licenciatura.Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Escuela de Ciencias Químicas.

El Khadem S.H. and D.W.Hubbard.(1979) Diffusion effects in non-Newtonian mixing. Proc.Third European Conference on Mixing .April 4th-6th..Paper A-6.

Edward J.T. (1970) . J.Chem. 47. :261.

Geankopolis C.M. R. Okos and Eric.A. Grulke.(1978) Diffussion of urea and potassium chloride in albumin solution.J of Chem and Eng Data 23 (1) : 40-44.

Geankopolis C., E.A. Grulke and M.R. Okos.(1979) Diffusion and interaction of sodium caprylate in bovine serum albumin solutions. Ind. Eng. Fundam. 18.(3): 233-237.

Glasstone,S (1946). Tratado de química-física. Cap.XII. p 793-826. Aguilar Edit.

Goldstick T.K.(1966) Ph.D. Dissertation.University of California at Berkeley.

Goldstick T.K.and I. Fatt.(1970) Diffusion of oxygen in solutions of blood proteins. Chem. Eng.Prog.Symp.Ser.90 (66): 101-113.

Gortari S.,L.Plank and B.R.Ware.(1984) Determination of electrolyte friction from measurements of the tracer diffusion coefficients,mutual diffcusion coefficients and electrophoretic mobilities of charged spheres. J.Chem.Phys. 81 (2): 909-914.

- Gortari S. and B.R.Ware.(1985) Probe diffusion in a aqueous polyelectrolyte solution. *J.Chem.Phys.* 83 (12): 6449-6456.
- Hiss T.G. and E.L. Cussler.(1973) Diffusion in high viscosity liquids *A.I.Ch.E. J.* 19 (4): 698-703.
- Ho C.S., L. Ju and R.F.Badour (1988). The anomaly of oxygen diffusion in aqueous xanthan solutions. *Biotechnol.and Bioeng.* 32 : 8-17.
- Holzwarth G.(1978). Molecular Weight of xanthan polysaccharide. *Carbohydr. Res.* 66 1733-186.
- Hubbard D.W., L.R.Harris ,and K.Wierenga.(1988) Scaleup for polysaccharide fermentation. *Chem. Eng.Prog* :5-61.
- V.M. Jalan, M.K. Tham and K.E. Gubbins.(1972). *Chem. Eng* 50 .
- Jamieson A.M. , J.C. Southwik and J.Blackwell.(1982) *J.of Polymer Sc* 20 : 1513-1524.
- Jansson P.E.,L.Keene, and B. Linberg (1975). *Carbohydr. Res.* 146 : 275
- Ju Lu-Kwang and Chester S. Ho.(1982) The measurement of oxygen diffusion coefficients in polymeric solutions. *Chem. Eng Sc* 41 (3): 579-589.
- Kaplan A.(1965) Urea nitrogen and urinary ammonia. *Stand. Methods Clin*

Chem 5 : 245-256.

Kennedy J.F. and I.J. Bradshaw.(1984) Production, properties and applications of xanthan. *Prog. Ind. Microbiol.* p 319-371.

Kulkarni M.G. and R.A. Mashelkar.(1983) A unified approach to transport phenomena in polymeric media I. Diffusion in polymeric solutions, gels and melts. *Chem. Eng. Sc.* 38.(6):925-939.

Kwon B., P.A. Foss and Ch. Ra.(1987) Rheological characterization of high viscosity polysaccharides. In : *Industrial Polysaccharides : Genetic Engineering, structure, property relations and applications.* Edited by M. Yalpani. Elsevier Science Publishers. B.V. Amsterdam.

Lhose M., E. Alper, G. Quicker, and W.D. Decker.(1981) *A.I.Ch.E. J.* 27 (4) : 626-631.

Lani F. and B.R. Ware.(1984) Detection and characterization of actin monomers, oligomers and filaments in solution by measurement of fluorescence photobleaching recovery. *Biophys. J.* 46:97-110.

Moorhouse R., D. Walkinshaw and S. Arnott (1977) In : Sanford and A. Laskin (Eds) *Extracellular Microbial Polysaccharides. A. C. S. Symp. Ser* 45 : 90.

Milas M. and M. Rinaudo.(1984) *Polym. Bull* 12: 507.

Milas M. and M. Rinaudo.(1986) Carbohydr.Res. 158 : 191.

Navari R.M., J.L.Gainer and K.R. Hall.(1971) A predictive theory for diffusion in polymer and protein solutions. A.I.Ch.E. J. 17 (5) :1028-1036

Okuyama K., S. Arnott, R. Moorhouse, M.D. Walkinshaw, E.D.T. Atkins and C. Wolf-Ullish.(1980) In :Fiber diffraction methods. ACS Symp. Ser. 141 : 411.

Pereyra B., E. Wyn-Jones, E.R. Morris and S.B. Rosss-Murphy.(1982) Carboh. Polym. 2 : 103-133.

Passaglia E., J.T. Yang and N.J. Wegener.(19) The non-Newtonian viscosity of polymers in relation to their molecular conformation.

Guinlan A.(19). Kinetics of secondary metabolite synthesis in batch culture when two different substrates limit cell growth and metabolite production : Xanthan synthesis by *Xanthomonas campestris*. Ann New York Acad of Sc.

Reid R.C. and T.K. Shearwood.(1958) Properties of gases and liquids.Mc. Graw Hill.New York.

Reuss M.,D.Debus, and H.Niebelschütz (1980).Oxygen transfer in viscous fermentation broths.Colloque Soc. Fr. Microbiol.,Toulouse.pp 49-70.

Rickard K.A., D.W.Hubbard and S.H.El Khadem.(1978) Shear rate effects on mass transfer and diffusion in polysaccharide solutions. *The American Institute of Chemical Engineers* 74 (182) : 114-119.

Ross P.D. and R.L. Scruggs (1968) Viscosity Study of DNA II.The effect of simple salt concentration on the viscosity of high molecular weight DNA and application of viscosimetry to the study of DNA isolated from T4 and T5 bacteriophage mutants. *Biopolymers* 6 : 1005-1018.

Shulman Z.P., N.A. Pokryvailo, V.F. Kordonsky and A.K.Nesterov.(1973) Mass transfer peculiarities of a disc rotating in Non-Newtonian fluid. *Int. J. Heat Mass.*16 : 1339.

Skelland A.H.P. (1983). Mixing and agitation of non-Newtonian fluids. In :*Handbook of Fluids in motion*. P,Cheremisinoff and Gupta.(Edit.) Ann Arbor Science. 179-209.

Smisrod O. (1970) Solution properties of alginate. *Carbohid Res* 13 : 359-372.

Smisrod O. and A. Haug (1971) Estimation of the relative stiffness of the molecular chain in polyelectrolytes from measurements of viscosity at different ionic strengths. *Biopolymers* 10 : 1213-1227.

Stroeve P.(1975) *Ind.Eng.Chem.Fundamentals*.14 : 140.

Takahashi A. and M. Nagasawa (1964).Excluded volume of polyelectrolyte

in salt solutions. *J Am Chem Soc.* 86 :543-547.

Tam K.C. and L. Tiu. (1989) Steady and dynamic shear properties of aqueous polymer solution. *J. of Rheol.* 33 (2): 257-280.

Tanford C. (1961) Physical Chemistry of macromolecules .Chapter 6 John Wiley and sons. N.Y.

Tinland, B. (1988) Etude d'un polysaccharide microbien : le xanthane. modele de molecule semi-rigide. Ph.D. Thesis. L'Universite Scientifique Technologique et Medicale de Grenoble, Francia.

Torrestiana B., E. Galindo and E. Brito. (1989) Diffusion of sucrose in xanthan gum solutions. *Bioprocess Eng* 4 : 265-273.

Wang, J.H. (1954) Theory of the self-diffusion of water in protein solutions. A new method for studying the hydration and shape of protein molecules. *J. Am. Chem. Soc.* 76 : 4755-4763

Wang Y., F. Lanni, P. McNeil, B.R. Ware and L. Taylor. (1982) Mobility of cytoplasmic and membrane-associated actin in living cells. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 79 : 4660-4664 .

Ware B.R. (1984) Fluorescence Photobleaching recovery. *American Laboratory*. 16 :

Wolf C., A. Silberberg and M.N. Layec-Raphalen (1979) Influence of the

association of macromolecules in dilute solution on their reduced viscosity. *Polymer* 20 : 281-287.

Zero, K.D., Cyr and B.R. Ware. (1983) Tracer diffusion of counterions through a solution of polyelectrolyte. *J. Chem. Phys.* 79 (7): 3602-3603.

Zero, K. and B.R. Ware. (1984) Mobilities of Poly-L-Lysine molecules in low-salt solutions. *J. Chem. Phys.* 80 (4) : 1610-1616.

9. Apendice. Datos experimentales.

9.1. Datos de calibración de la celda de diafragma.

Los datos de calibración de las 52 membranas utilizadas en el transcurso de este trabajo, se reportan en la tabla 9.1. El valor promedio del coeficiente de difusión encontrado fué de 4.7350, con un error estándar de 0.5001. Para el error en el balance de masa el valor promedio encontrado fué de 1.6531 % , con un error estandar de 1.2418.

9.2. Datos de difusión.

9.2.1. Efecto de la concentración de la goma xantana.

En las tablas 9.2 y 9.3 se encuentran los valores de D_{AP} calculados al difundir amonio 7.5 y 10 mM, respectivamente, en soluciones de goma xantana a diferentes concentraciones. Se reporta el error promedio en el balance de masa. En todos los casos se difundió más del 30 % del amonio inicial.

9.2.2. Efecto de la concentración de amonio.

En las tablas 9.4 y 9.5 se reportan los valores de D_{AP} calculados difundiendo amonio 2.5, 5, 7.5 y 10 mM en soluciones de goma xantana con una concentración de 1.25 g/l y agua , respectivamente. Se reporta el error promedio en el balance de masa. En todos los casos se difundió más del 30 % del amonio inicial.

9.2.3. Efecto de la fuerza iónica.

En la tabla 9.6 se enlistan los valores de D_{AP} calculados difundiendo amonio 7.5 mM en soluciones de goma xantana 1.25 g/l a las que se les ajustó (con KCl) a diferentes valores de fuerza iónica.

Tabla 9.1. Datos de calibración de la celda de diafragma empleando KCl 0.1 M

Membrana	Concentración de KCl (moles/l)			Constante β	% error en el balance
	KCl (moles/l)				
	Cl	Cu	Cl		
01	0.0988	0.0238	0.0775	4.52	2.56
02	0.0945	0.0238	0.0716	5.06	0.95
03	0.0988	0.0242	0.0755	4.85	0.97
04	0.0988	0.0244	0.0771	4.66	2.76
05	0.00945	0.0248	0.0709	5.33	0.12
06	0.0945	0.0234	0.0718	4.96	0.74
07	0.1102	0.0267	0.0853	3.54	1.66
08	0.1056	0.0251	0.0836	4.38	2.89
09	0.1091	0.0269	0.0818	5.10	0.41
10	0.1102	0.0253	0.0836	4.84	1.22
11	0.1102	0.0231	0.0860	4.16	1.00
12	0.1102	0.0247	0.0837	4.71	1.61
13	0.1131	0.0273	0.0850	4.99	0.69
14	0.1131	0.0250	0.0878	4.36	0.27
15	0.1131	0.0273	0.0885	4.56	2.38
16	0.1131	0.0280	0.0853	5.05	0.14
17	0.1056	0.0260	0.0833	4.54	2.53
18	0.1091	0.0251	0.0874	4.16	2.12
19	0.1091	0.0260	0.0823	4.91	0.73
20	0.1091	0.0262	0.0842	4.85	1.19
21	0.0928	0.0226	0.0710	4.83	0.81
22	0.0928	0.0235	0.0667	5.67	2.80

23	0.0906	0.0231	0.0695	4.96	2.23
24	0.0906	0.0237	0.0712	4.42	4.77
25	0.0906	0.0209	0.0737	4.01	4.37
26	0.0906	0.0199	0.0723	4.06	1.69
27	0.0928	0.0223	0.0700	4.94	0.43
28	0.0928	0.0250	0.0680	5.71	0.21
29	0.0928	0.0239	0.0671	5.67	1.95
30	0.0928	0.0231	0.0678	5.42	0.20
31	0.1131	0.0271	0.0859	4.85	0.04
32	0.1131	0.0271	0.0866	4.77	0.57
33	0.1131	0.0253	0.0883	4.34	0.41
34	0.1131	0.0292	0.0880	4.85	3.65
35	0.1131	0.0324	0.0862	5.55	4.29
36	0.1131	0.0259	0.0873	4.53	0.12
37	0.0906	0.0223	0.0680	5.24	0.80
38	0.0906	0.0210	0.0675	5.05	1.69
39	0.0906	0.0220	0.0708	4.59	2.42
40	0.0906	0.0216	0.0712	4.47	2.45
41	0.0906	0.0210	0.0727	4.16	2.42
42	0.0906	0.0207	0.0707	4.44	0.88
42	0.0906	0.0199	0.0723	4.06	1.77
44	0.0906	0.0124	0.0797	4.00	1.66
45	0.0906	0.0201	0.0708	4.31	0.38
46	0.0906	0.0235	0.0695	5.03	2.68
47	0.0906	0.0211	0.0729	4.15	2.76
48	0.0906	0.0227	0.0690	4.99	1.21
49	0.0906	0.0276	0.0789	3.89	1.59
50	0.0906	0.0299	0.0635	5.75	1.77

51	0.0906	0.0227	0.0692	4.95	1.43
52	0.0906	0.0226	0.0680	0.503	0.66

Tabla 9.2. Datos de difusión de amonio 7.5 mM en soluciones de goma xantana.

Nc. de corrida	"Keltrol" (g/l)	D_{AP} ($\text{cm}^2/\text{s} \times 10^5$)	D_{AP} ($\text{cm}^2/\text{s} \times 10^5$)	Error promedio en el balance (%)
157	0.0	1.579	1.817	6.71
160	0.0	2.055		
180	0.15	1.077	1.066	2.05
181	0.15	1.055		
175	0.30	0.628	0.627	4.79
176	0.30	0.626		
82	0.50	0.4037	0.4538	2.25
83	0.50	0.5039		
97	1.25	0.3517	0.3233	4.4
104	1.25	0.2950		
221	2.50	0.1500	0.1600	9.47
223	2.50	0.1710		

Fuerza ionica = 200 microMhos⁻² 5%

pH = 7[±] 0.05

T = 29°C[±] 0.5

Tabla 9.3. Datos de difusión de amonio 10 mM. en soluciones de goma xantana.

No. de corrida	"Keltrol" (g/l)	D_{AP} (cm ² /s x 10 ⁵)	D_{AP} (cm ² /s x 10 ⁵)	Error promedio en el balance (%)
151	0.00	1.7530	1.6485	4.96
155	0.00	1.5440		
180	0.15	1.0770	1.0660	2.05
181	0.15	1.0550		
172	0.30	0.7670	0.6920	1.83
174	0.30	0.6170		
79	0.50	0.3925	0.3737	4.12
80	0.50	0.3550		
134	1.25	0.2670	0.2828	2.83
100	1.25	0.2987		
227	2.50	0.1490	0.1350	4.15
228	2.50	0.1220		

Fuerza iónica = 200 microMhos ± 5%

pH = 7 ± 0.05

T = 29°C ± 0.5

Tabla 9.4 Datos de difusión de amonio a diferentes concentraciones en una solución 1.25 gr/lit de goma.

No. de corrida	Amonio	D_{AP} ($\text{cm}^2/\text{s} \times 10^5$)	D_{AP} ($\text{cm}^2/\text{s} \times 10^5$)	Error promedio en el balance (%)
129	2.5	0.3580	0.3400	1.59
130	2.5	0.3220		
124	5.0	0.3350	0.3590	3.13
126	5.0	0.3880		
97	7.5	0.3517	0.3233	4.40
104	7.5	0.2950		
134	10.0	0.2670	0.2828	2.83
100	10.0	0.2987		

PH= 7 ± 0.05

Fca iónica= 200 microMhos $\pm 5\%$

T = $29^\circ\text{C} \pm 0.5$

Tabla 9.5. Datos de difusión de amonio en agua a diferentes concentraciones.

No de corrida	Amonio (mM)	D_{AP} ($\text{cm}^2/\text{s} \times 10^5$)	D_{AP} ($\text{cm}^2/\text{s} \times 10^5$)	Error prome- dio el balan ce. (%)
166	2.5	2.09	2.09	5.25
167	2.5	2.09		
163	5.0	14950	2.1295	3.57
165	5.0	2.7640		
157	7.5	1.579	1.817	6.71
160	7.5	2.055		
151	10.0	1.753	1.6485	4.96
155	10.0	1.544		

pH=7 \pm 0.05

Fza iónica= 200 microMhos \pm 5 %

T= 29°C \pm 0.5

Tabla 9.6. Datos de difusión de amonio 7.5 mM en una solución 1.25 g/l de "Keltrol" ajustada a diferentes fuerzas iónicas con KCl.

No. de corrida	fuerza iónica (microMhos)	D_{AP} ($\text{cm}^2/\text{s} \times 10^5$)	D_{AP} ($\text{cm}^2/\text{s} \times 10^5$)	error promedio en el balance (%)
201	80	0.2850	0.2835	6.85
204	80	0.2820		
97	200	0.2517	0.3233	4.40
104	200	0.2950		
186	1500	0.3770	0.3990	5.30
187	1500	0.4210		
189	3000	0.4630	0.4505	2.71
192	3000	0.4380		
196	5000	0.3310	0.3050	4.24
198	5000	0.2790		
206	10000	0.2870	0.2845	3.05
208	10000	0.2820		

ph= 7 \pm 0.05

T= 29°C \pm 0.5

Se reporta el error promedio en el balance de masa y el porcentaje difundido, el cual también es mayor a 30 % en todos los casos.

9.2.4. Efecto del pH.

En la tabla 9.7 se encuentran los valores de D_{AP} calculados difundiendo amonio 7.5 mM en soluciones de goma xantana 1.25 g/l a las que se les ajustó el pH a diferentes valores con NaOH/HCl. Se reporta el error promedio en el balance de masa.

9.3. Datos reológicos.

9.3.1. Viscosímetro Brookfield.

En la tabla 9.8 se condensan los valores de los parámetros reológicos calculados a partir de las mediciones en el Brookfield y ajustados a la ley de potencia mediante el programa de Brito (1988) a la ley de potencia, para cada una de las soluciones de goma utilizadas en este trabajo.

El valor de n para la solución más diluida de goma xantana se omite, ya que procesando los valores de acuerdo al procedimiento mencionado, se obtuvo un valor superior a uno, que por definición no corresponde a un fluido pseudoplástico. Esto puede ser debido a un error experimental, o bien, como sugieren Chang y Ollis (1982), al hecho de que la ley de la potencia no es muy adecuada para modelar el comportamiento reológico de soluciones de goma xantana a muy bajas concentraciones. Se incluyen los valores de r para cada ajuste y el valor de la viscosidad interpolada a la velocidad más baja del Brookfield LVT (0.3 rpm)

En las tablas 9.9 y 9.10 se muestran los valores de viscosidad en función de la velocidad de deformación, para cada una de

Tabla 9.7. Datos de difusión de amonio 7.5 mM en soluciones 1.25 gr/lt de "Keltrol" ajustadas a diferentes valores de pH.

No. de corrida	pH	D_{AP} ($\text{cm}^2/\text{s} \times 10^5$)	D_{AP} ($\text{cm}^2/\text{s} \times 10^5$)	Error promedio en el balance (%).
216	6	0.3670	0.3950	5.92
218	6	0.4230		
9.7	7	0.3517	0.3233	4.40
104	7	0.2950		
211	8	0.3300	0.3445	5.20
209	8	0.3190		
213	9	0.3110	0.3360	2.95
215	9	0.3610		

Fza iónica = 200 microMhos \pm 5 %

T = 29° C \pm 0.5

Tabla 9.8. Índices reológicos calculados para el ajuste a la Ley de Potenciade las soluciones de goma utilizadas.

fza.iónica (microMhos)	concentración "Keltrol"(g/l)	n	K	r	$\mu_{\gamma} = 0.8 \text{ rpm}$ (cp)
200	0.30	0.9267	1.298×10^{-2}	0.9976	1.91
200	0.50	0.5047	4.079×10^{-2}	0.9948	56.25
200	1.25	0.4723	0.1755	0.9972	287.42
200	2.50	0.3 53	0.9984	0.9771	3,203.60
80	1.25	0.6909	0.2005	0.9642	105.45
200	1.25	0.4723	0.1758	0.9972	287.42
1,500	1.25	0.7826	0.1294	0.9522	40.93
3,000	1.25	0.7097	0.1233	0.9373	57.42
5,000	1.25	0.5913	0.1215	0.9939	105.91
10,000	1.25	0.4508	0.1369	0.9902	251.20

Tabla 9.9.Efecto de la concentración del polímero en la viscosidad de las soluciones de goma xantana,determinada con un viscosímetro Brookfield.

2.5 gr/lt		1.25 gr/lt	
γ (s^{-1})	μ (Pa.s)	γ (s^{-1})	μ (Pa.s)
0.1818	3.0471	0.1329	0.5090
0.3637	1.9356	0.2659	0.3531
0.9094	1.0625	0.6649	0.2177
1.8188	0.6749	1.3298	0.1510
3.6377	0.4287	2.6596	0.1047
7.2754	0.2737	5.3192	0.0727
18.1885	0.1495	13.2980	0.0448
36.3771	0.0949	26.5961	0.0310

0.5 gr/lt		0.30 gr/lt	
γ (s^{-1})	μ (Pa.s)	γ (s^{-1})	μ (Pa.s)
0.1244	0.1145	0.6778	0.0133
0.2488	0.0812	1.3556	0.0126
0.6222	0.0516	2.7113	0.0120
1.2444	0.0366	6.7782	0.0112
2.4889	0.0259	13.5565	0.0107
4.9779	0.0184		
12.4449	0.0117		
24.8899	0.0083		

Tabla 9.10. Efecto de la fuerza iónica sobre la viscosidad de las soluciones de goma xantana, determinada en un viscosímetro Brookfield.

ESTA TESIS NO ESTÁ
 SUJETA A LA BIBLIOTECA

10,000 microMhos.

10,000 microMhos.

γ (s^{-1})	μ (Pa.s)	γ (s^{-1})	μ (Pa.s)
0.1393	0.4041	0.1062	0.3038
0.2786	0.2762	0.2124	0.2288
0.6966	0.1670	0.5311	0.1573
1.3932	0.1141	1.0622	0.1185
2.7864	0.0780	2.1245	0.0893
5.5729	0.0533	4.2491	0.0672
13.9322	0.0322	10.6229	0.0462
27.8645	0.0220	21.2459	0.0348

3,000 microMhos.

1,500 microMhos.

γ (s^{-1})	μ (Pa.s)	γ (s^{-1})	μ (Pa.s)
0.0885	0.2439	0.0802	0.2239
0.1770	0.2039	0.1605	0.1926
0.4425	0.1563	0.4013	0.1578
0.8850	0.1278	0.8026	0.1357
1.7701	0.1045	1.6052	0.1167
3.5402	0.0854	3.2105	0.1004
8.8507	0.0655	8.026	0.0823
17.7014	0.0535	16.052	0.0707

80 microMhos.

γ (s^{-1})	μ (Pa.s)
0.0909	0.4207
0.1818	0.3395
0.4546	0.2558
0.9092	0.2064
1.8118	0.1666
3.6369	0.1345
9.0924	0.1013
18.1847	0.0817

las concentraciones y fuerzas iónicas de las soluciones empleadas.

9.3.2. Viscosímetro Low-Shear.

En las tablas 9.11-9.15 se resumen los valores de viscosidad determinados para cada una de las concentraciones de "Keltrol" y cloruro de potasio adicionado. En las figuras 6.1 y 6.2 se muestran los reogramas de las soluciones de goma mostrando el efecto de la concentración del polímero y la sal, respectivamente.

9.4. Datos de fuerza iónica.

En la figura 9.3 se presentan los valores de fuerza iónica determinados para las muestras un caldo de fermentación de *Xanthomonas campestris*. En la figura 9.4 se muestran los valores de la fuerza iónica de las soluciones de goma xantana empleadas en este trabajo.

Tabla 9.11 Reología de las soluciones diluidas (Low Shear)
KCl 0.05 M

		Pa.s								
vel (s ⁻¹)	0.075	0.0625	0.05	0.0375	0.025	0.02	0.0125	0.01	0.005	
0.0174	94.19									
0.0237	93.94	55.22	26.07							
0.0323	92.11	54.14	25.86							
0.0439	89.23	52.32	25.62	12.93						
0.0596	87.94	51.54	25.51	12.34						
0.0811	84.85	49.58	25.14	12.60						
0.1102	82.24	48.70	24.76	----						
0.1498	77.74	47.01	24.45	13.40	5.72					
0.2040	74.55	45.80	23.76	13.25	5.70	3.25				
0.2770	69.61	43.71	23.03	12.94	5.65	3.20				
0.3760	65.35	41.49	22.25	12.56	5.48	3.13	2.11	1.93		
0.5120	61.07	39.42	21.32	11.93	5.34	3.09	2.13	1.92	1.43	
0.6950	56.37	37.05	20.51	11.53	4.54	3.03	2.16	1.93	1.50	
0.9450	51.34	33.88	19.32	11.16	4.55	2.99	2.15	1.90	1.48	
1.2850	46.89	30.91	18.15	10.70	4.74	2.93	2.15	1.88	1.47	
1.7470	41.83	28.76	16.99	10.12	4.85	2.89	2.13	1.86	1.45	
2.3700	37.77	26.16	15.84	9.59	4.69	2.81	2.12	1.85	1.44	
3.2300	33.61	23.71	14.60	9.39	4.50	2.75	2.10	1.84	1.42	
4.3900	29.87	21.29	13.38	8.73	4.31	2.68	2.07	1.82	1.40	
5.9600	26.40	19.25	12.15	8.12	4.13	2.60	2.03	1.79	1.40	
8.1100	23.28	17.00	11.25	7.50	3.85	2.50	1.99	1.77	1.39	
11.020	20.36	15.07	10.01	6.90	3.73	2.42	1.94	1.74	1.37	
14.980	17.81	13.35	9.11	6.33	3.41	2.31	1.92	1.69	1.36	
20.400	15.53	11.79	8.19	5.77	3.08	2.20	1.86	1.67	1.34	
27.700	13.56	10.31	7.35	5.32	2.83	2.08	1.79	1.62	1.32	
37.600	11.77	8.97	6.58	4.83	2.55	1.96	1.72	1.58	1.30	
51.200	10.19	7.88	5.85	4.41	2.37	1.84	1.65	1.55	1.29	
69.500	8.88	6.92	5.27	4.02	2.19	1.73	1.59	1.50	1.27	
94.500	7.75	6.04	4.72	3.65	1.78	1.62	1.54	1.46	1.25	

Tabla 9.12 Reología de las soluciones diluidas (Low Shear)
KCl 0.10 M

Pa.s

vel(s ⁻¹)	0.100	0.0625	0.05	0.0375	0.025	0.02	0.0125	0.01	0.005
0.0174									
0.0237	159.5								
0.0323	153.20		19.96						
0.0439	149.35		20.21						
0.0596	144.21		19.86	12.56					
0.0811	137.66		19.68	12.15					
0.1102	131.65		19.94	10.74	5.06				
0.1498	124.31		19.45	10.79	5.12				
0.2040	117.21		18.83	9.42	5.04	3.44			
0.2770	109.98		18.84	9.29	4.94	3.41	2.15		
0.3760	101.67		17.85	9.17	4.84	3.38	2.16	1.85	
0.5120	93.08		17.29	9.07	4.82	3.41	2.16	1.85	1.34
0.6950	85.17		16.71	8.78	4.77	3.35	2.12	1.80	1.29
0.9450	75.00		15.99	8.47	4.64	3.31	2.08	1.76	1.30
1.2850	63.25		14.88	8.15	4.56	3.27	2.05	1.74	1.25
1.7470	56.32		14.12	7.89	4.42	3.20	2.00	1.71	1.24
2.3700	51.01		13.31	7.56	4.38	3.17	1.99	1.71	1.24
3.2300	44.54		12.42	7.18	4.19	3.10	1.96	1.68	1.24
4.3900	39.75		11.51	7.11	4.06	3.03	1.93	1.67	1.24
5.9600	35.25		10.64	6.71	3.89	2.95	1.90	1.64	1.23
8.1100	30.79		9.73	6.28	3.77	2.85	1.88	1.61	1.23
11.020	26.70		8.96	5.87	3.58	2.79	1.84	1.57	1.22
14.980	22.66		8.18	5.47	3.41	2.68	1.81	1.53	1.21
20.400	18.34		7.47	5.07	3.22	2.60	1.76	1.60	1.20
27.700	16.79		6.74	4.66	3.10	2.47	1.71	1.55	1.21
37.600	14.34		6.07	4.32	2.88	2.37	1.66	1.50	1.22
51.200	12.07		5.45	3.97	2.70	2.26	1.60	1.46	1.20
69.500	10.25		4.93	3.67	2.54	2.15	1.55	1.42	1.19
94.500	8.90		4.44	3.36	2.38	2.03	1.50	1.41	1.17

Tabla 9.13 Reología de las soluciones diluidas (Low Shear)
KCl 0.5 M

	Pa.s								
vel(s^{-1})	0.075	0.0625	0.05	0.0375	0.025	0.02	0.0125	0.01	0.005
0.0174									
0.0237									
0.0323									
0.0439									
0.0596									
0.0811			8.23						
0.1102			7.80						
0.1498			7.74	4.91					
0.2040			7.63	4.99	2.87				
0.2770			7.49	4.92	2.80	2.44			
0.3760			7.36	4.80	2.74	2.47	1.60	1.56	
0.5120			7.17	4.37	2.76	2.46	1.61	1.54	1.11
0.6950			7.01	4.66	2.75	2.45	1.61	1.54	1.11
0.9450			6.84	4.51	2.72	2.43	1.58	1.55	1.10
1.2850			6.67	4.49	2.70	2.42	1.57	1.52	1.10
1.7470			6.44	4.28	2.66	2.36	1.55	1.51	1.09
2.3700			6.28	4.21	2.65	2.36	1.54	1.51	1.10
3.2300			6.02	4.10	2.61	2.32	1.52	1.50	1.10
4.3900			5.74	4.08	2.58	2.19	1.52	1.50	1.11
5.9600			5.55	3.83	2.53	2.25	1.51	1.48	1.11
8.1100			5.25	3.74	2.48	2.21	1.50	1.49	1.12
11.020			4.95	3.58	2.43	2.15	1.49	1.48	1.12
14.980			4.66	3.41	2.36	2.13	1.47	1.47	1.12
20.400			4.34	3.24	2.28	2.06	1.46	1.47	1.12
27.700			4.03	3.06	2.19	2.00	1.43	1.45	1.12
37.600			3.77	2.90	2.10	1.92	1.41	1.43	1.11
51.200			3.48	2.73	2.01	1.85	1.38	1.41	1.11
69.500			3.22	2.57	1.94	1.78	1.35	1.38	1.10
94.500			2.95	2.40	1.85	1.73	1.31	1.34	1.11

Tabla 9.14 Reología de las soluciones diluidas (Low Shear)
KCl 1.00 M

Pa.s

vel (s ⁻¹)	0.100	0.0625	0.05	0.0375	0.025	0.02	0.0125	0.01	0.005
0.0174									
0.0237									
0.0323									
0.0439									
0.0596									
0.0811									
0.1102									
0.1498									
0.2040	36.51		3.89	3.24					
0.2770	28.87		3.81	3.35					
0.3760	28.97		3.67	2.86	1.88				
0.5120	25.58		3.72	3.14	1.86				1.24
0.6950	20.64		3.66	2.88	1.86		1.43		1.19
0.9450	17.94		3.57	2.78	1.82		1.42		1.15
1.2800	15.94		3.51	2.60	1.82		1.38		1.11
1.7470	14.27		3.30	2.51	1.80		1.33		1.07
2.3700	12.87		3.37	2.52	1.79		1.32		1.06
3.2300	11.84		3.28	2.46	1.78		1.30		1.05
4.3900	11.00		3.20	2.45	1.77		1.29		1.04
5.9600	10.18		3.12	2.39	1.75		1.22		1.03
8.1100	9.29		3.01	2.35	1.74		1.23		1.03
11.020	8.44		2.90	2.28	1.71		---		1.02
14.980	7.66		2.79	2.50	1.64		1.20		1.02
20.400	6.90		2.66	2.35	1.65		1.17		1.01
27.700	6.27		2.53	2.20	1.61		1.22		1.01
37.600	5.69		2.41	2.09	1.57		1.20		1.01
51.200	5.17		2.28	1.89	1.52		1.17		1.00
69.500	4.69		2.19	1.89	---		1.16		1.00
94.500	4.26		2.08	1.85	1.45		1.15		1.00

Tabla 9.15 Reología de las soluciones diluidas (Low Shear)
KCl 0.01 M

		Pa.s							
vel(s ⁻¹)	0.100	0.0625	0.05	0.0375	0.025	0.02	0.0125	0.01	0.005
0.0174			51.73						
0.0237			46.31						
0.0323			44.60						
0.0439			42.93	22.29					
0.0596			41.04	20.78					
0.0811			40.25	21.03	8.23				
0.1102			38.39	20.48	8.30				
0.1498			36.56	17.40	8.51	5.60			
0.2040			34.97	17.57	8.33	5.54	3.23		
0.2770			33.39	17.49	8.26	5.49	3.25	2.64	
0.3760			31.60	17.01	8.57	5.41	3.22	2.58	1.50
0.5120			30.47	16.32	8.39	5.37	3.18	2.55	1.49
0.6950			28.61	15.73	8.12	5.32	3.17	2.52	---
0.9450			26.77	14.92	7.84	5.21	3.14	2.49	1.49
1.2800			24.97	14.04	7.73	5.11	3.05	2.43	1.48
1.7470			22.82	13.03	7.38	4.76	3.02	2.39	1.46
2.3700			21.08	13.04	7.07	4.81	2.97	2.35	1.46
3.2300			19.29	12.06	6.69	4.64	2.89	2.31	1.45
4.3900			17.61	11.14	6.44	4.47	2.82	2.25	1.44
5.9600			15.96	10.25	6.03	4.26	2.73	2.20	1.42
8.1100			14.43	9.36	5.66	4.10	2.64	2.14	1.41
11.020			12.99	8.55	5.26	3.87	2.52	2.07	1.39
14.980			11.64	7.73	4.89	3.76	2.46	2.00	1.37
20.400			10.42	7.14	4.55	3.52	2.34	1.93	1.36
27.700			9.27	6.45	4.17	3.29	2.23	1.85	1.33
37.600			8.21	5.81	3.86	3.07	2.12	1.78	1.30
51.200			7.26	5.23	3.56	2.90	2.01	1.71	1.27
69.500			6.45	4.74	3.30	2.71	1.92	1.64	1.25
94.500			5.73	4.27	3.03	2.51	1.83	1.58	1.22

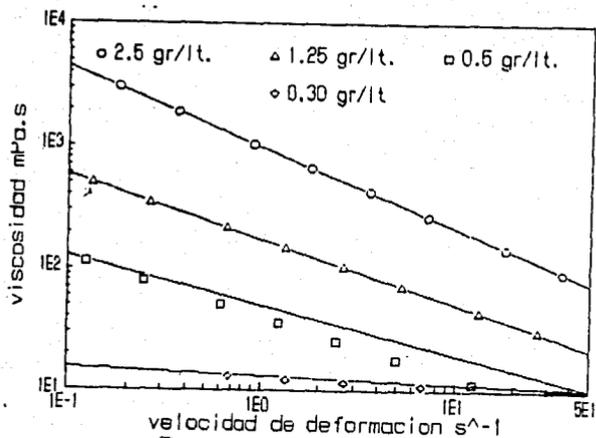


Figura 9.1 Reología de las soluciones de goma
(Brookfield LTV)

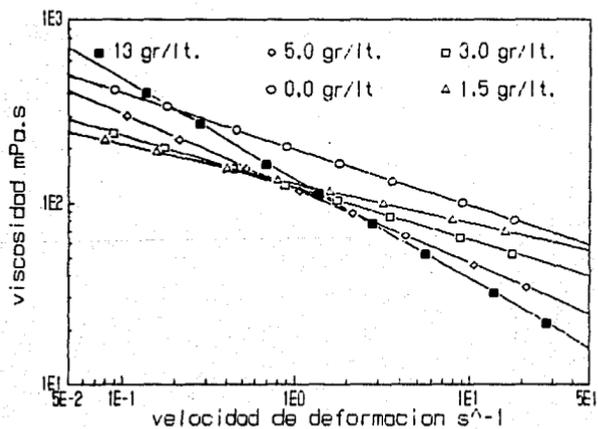


Figura 9.2 Reología de las soluciones de goma,
efecto de la adición de sal.

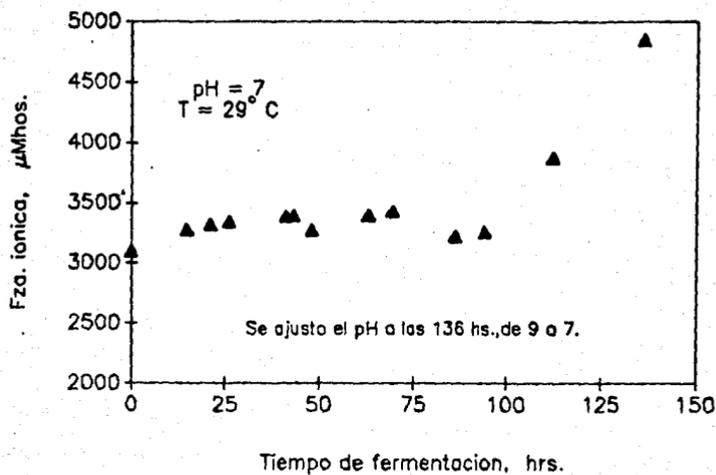


Figura 9.3 Fuerza iónica del caldo de fermentación.

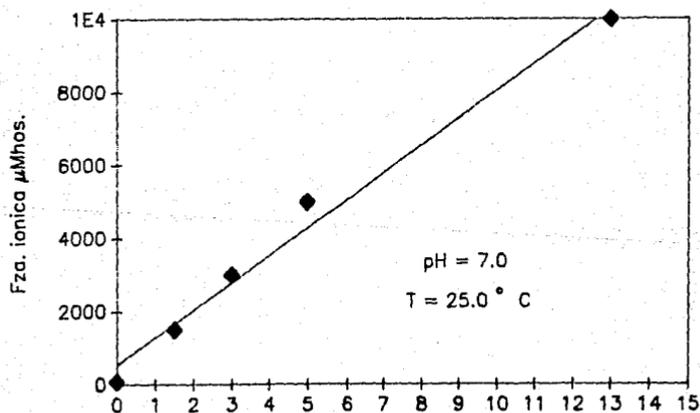


Figura 9.4 Fuerza iónica de las soluciones de goma, ajustadas con KCl.