

MINISTERIO DE EDUCACION DE LA NACION
Universidad Nacional de la Ciudad Eva Perón



FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA



**Determinación del Tamaño de
Partícula en Suspensiones Acuosas
de Extracto de Quebracho**



Tesis presentada para optar al grado de Doctor en Química
por

CLAUDIO L. MINIUSI



1952

Este trabajo de tesis realizado para optar al grado de Doctor en Química, fué ejecutado en el Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas de la Provincia de Buenos Aires.

Quiero dejar constancia de mi agradecimiento al Dr. Humberto Giovambattista, bajo cuya dirección fué realizada esta tesis, al Dr. Pedro J. Carrizquiriborde, por haberme permitido trabajar en el Laboratorio de su digna dirección, y al Dr. Celestino L. Ruiz, Asesor Técnico del LEMIT, por sus valiosos consejos.



PLAN

- I) Introducción.
- II) Teoría y métodos para la determinación de la constante de difusión.
- III) Ecuación de Einstein-Stokes.
Su deducción.
- IV) Parte experimental.
 - a) Descripción del aparato y su calibración.
Materiales,
Preparación de las soluciones.
Métodos de determinación de la concentración.
 - b) Valores experimentales.
- V) Discusión e interpretación de los resultados experimentales.
- VI) Conclusiones.
- VII) Bibliografía consultada.

I - INTRODUCCION

Los taninos son sustancias que se encuentran abundantemente distribuidas en la naturaleza formando parte de las cortezas, maderas, hojas y frutos de los vegetales.

Los extractos o infusiones de estos materiales poseen la propiedad de transformar mediante un tratamiento adecuado la piel en cuero, es decir tienen propiedades curtientes.

Los taninos son compuestos de carácter amorfo, de color variable, algunos son blancuzcos y otros intonsamente coloreados en pardo rojizo, y sus extractos acuosos son fuertemente reductores.

Han sido propuestas diversas clasificaciones, basadas en las propiedades químicas de los mismos, o en sus productos de hidrólisis por ácidos o enzimas.

Freudenberg (7a) ha clasificado a los taninos en dos grupos:

A) Taninos hidrolizables por ácidos diluidos o enzimas, en los cuales los núcleos bencénicos están unidos a largos complejos por medio de átomos de oxígeno. Pertenecen a este grupo los taninos constituidos por ésteres de ácidos fenólicos, con otros ácidos fenólicos, hidroxácidos, polialcoholes y azúcares, y glucósidos en los cuales el fenol predominante es generalmente el ácido gálico.

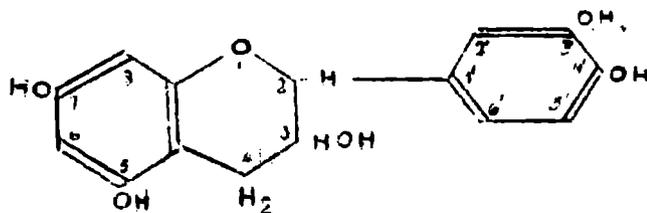
B) Taninos condensados, en los cuales los núcleos están unidos por medio de ligaduras carbonadas no hidrolizables por ácidos diluidos o enzimas.

El tanino de quebracho pertenece a este último grupo, llamado también taninos catéquicos. Tratados con ácidos diluidos o enzimas no separan las unidades estructurales, en cambio por acción de ácidos fuertes o agentes oxidantes dan origen a sustancias insolubles pardo rojizas de un grado de condensación aún mayor, las cuales se conocen con el nombre de flobáfenos.

La constitución química de los taninos condensados es poco conocida.

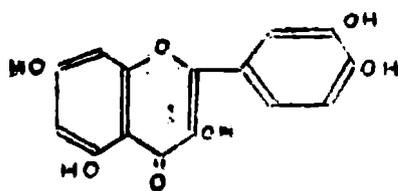


Las investigaciones de Freudenberg, Russel y otros (18) han establecido que la unidad estructural básica pertenece al grupo de las "catequinas". Dicho grupo está constituido por sustancias íntimamente relacionadas a la catequina propiamente dicha, que fue aislada del gambier y cuya constitución fue establecida por Freudenberg. Es un derivado del flavano, el 3,5,7,3',4' pentahidroxi flavano.

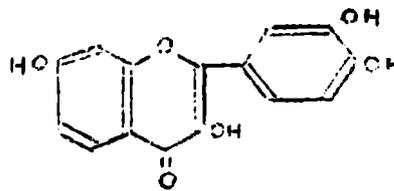


Catequina del gambier

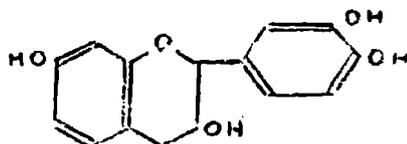
La catequina aislada del gambier es el único miembro de este grupo que ha sido identificado como producto natural (12), ya que esta es una quercitina reducida. Freudenberg pensó que la fisetina debe ser el origen de una hipotética quebracho catequina



Quercitina



Fisetina



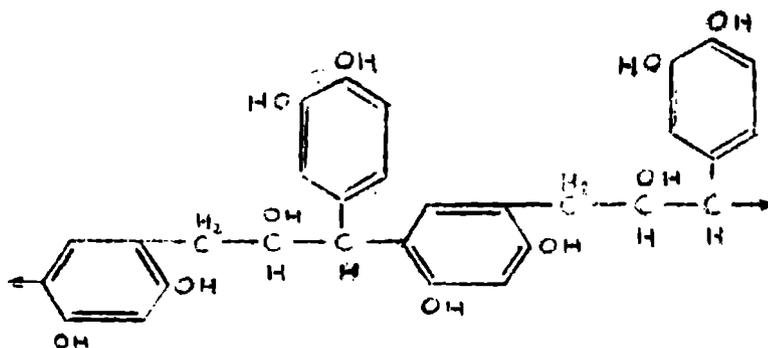
hipotética quebracho catequina

La quercitina y fisetina son materias colorantes que se encuentran en el gambier y el quebracho colorado respectivamente.

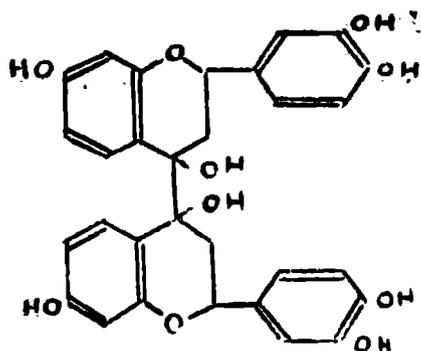
Las catequinas carecen de propiedades curtientes, ya que no poseen capacidad de unirse al colágeno y por lo tanto no son consideradas como taninos. Por calentamiento con agua sufren transformaciones que dan origen a sustancias semicoloidales que constituyen el verdadero tanino. Prolongando la acción del agua o en presencia de ácidos, continúan las transformaciones, formándose los flobáfenos insolubles que tampoco son realmente taninos.

Según Stiasny (17) la capacidad de curtir está relacionada a una cierta complejidad química y a un estado de dispersión semicoloidal, en otros términos a un determinado ámbito en el tamaño de las partículas dispersas.

No ha sido aclarado el mecanismo de la transformación de las unidades básicas de catequina en tanino o flobáfeno, que necesariamente implica la unión de varias unidades de catequina para dar origen a una partícula (macromolécula) cuya dispersión acuosa acusa propiedades coloidales. Para Freudenberg (1945) la unión se realiza con apertura del ciclo oxigenado piránico de la catequina y unión con el resto resorsínico de otra molécula.

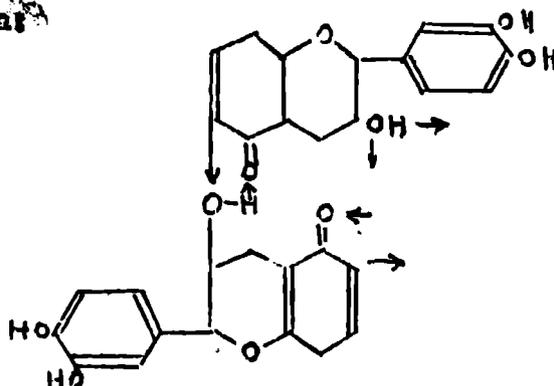


Russel (1935) propone unión pinacólica de los ciclos piránicos:

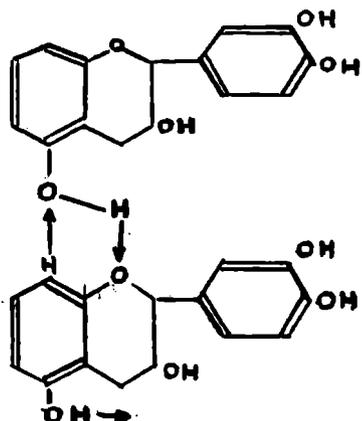


Russel (13) llegó a esta conclusión comparando productos naturales (por medio de una serie de reacciones de coloración) con productos obtenidos por reducción de derivados de la calcona ($C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_5$).

Shuttleworth (16) admite pasaje a la forma cetónica en el núcleo resorsínico o floroglucínico y "unión hidrógeno" con el oxidrilo alcoholico de otra molécula:



Una alternativa en el mecanismo de polimerización es la formación de un anillo mediante una doble "unión hidrógeno" entre el oxígeno del grupo piránico, el grupo resorsinol adyacente y el oxidrilo fenólico de otra molécula:



Dado el carácter amorfo y la complejidad de los taninos condensados algunos autores (2) creen que no cabe esperar una gran contribución por el uso exclusivo de los métodos de la química orgánica en el estudio de su constitución y esperan que los métodos y criterios de la física coloidal y en particular de la coloido-química puedan aportar datos valiosos para el conocimiento de la estructura del tanino y sus propiedades curtientes.

Schultz (7c) estudió el problema de la conversión de no taninos en taninos preparando una solución de extracto de castaño muy diluida (1,8 g en 2000 ml de agua), esta solución dió reacción negativa de tanino ensayada con gelatina y sal. Concentrada al vacío y luego diluida a su volumen original acusó reacción positiva de tanino, pero llevando la concentración hasta consistencia siruposa y diluyendo luego, la reacción frente a la gelatina y sal resultó negativa.

Schultz explicó esto con la suposición que estas conversiones son debidas al grado de dispersión, que en la solución original es muy grande, por concentración tiene lugar una asociación que por una posterior dilución origina una dispersión mas gruesa. Pero cuando la solución es llevada a consistencia siruposa y luego diluida a su volumen original, hay probablemente una peptización que lleva la dispersión a su estado primitivo.

Esto nos ilustra sobre la necesidad de un método para la determinación del tamaño de partícula de estas dispersiones y comprobar así la suposición de Schultz.

Los curtientes vegetales modernos están constituidos en muchos casos por mezclas de diferentes materiales curtientes. El comportamiento de los mismos es probablemente función de las características de cada uno de los componentes del material ya que uno puede tener influencia sobre el otro.

Este problema fué estudiado entre otros por Blockley, Spiers y

Florin (7b) utilizando mezclas de castaño, quebracho y corteza de pino. Encontraron que la absorción preferencial del castaño es más baja que la que ellos esperaban. Esta absorción preferencial, que es probablemente función del tamaño de partícula, puede estar modificada por el hecho que los taninos están mezclados, influenciando además el contenido de no taninos de la mezcla y el pH común al cual actúan.

Estas investigaciones utilizando polvo de piel y licores curtiendos diluidos (0,5 %) se alejan de las condiciones industriales, condiciones en las cuales deben realizarse futuras investigaciones, que deben orientarse en el sentido de obtener una información sobre el cambio de tamaño de partícula en función de la mezcla.

Stather (7d) que entre otros ha estudiado la difusión de varios taninos en el cuero, utilizando soluciones diluidas (0,75 % de tanino) encontró que la difusión puede expresarse por la fórmula $E = K\sqrt{T}$, donde E representa la difusión, la cual es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo siendo K una constante de difusión particular, valor que es constante para 6 a 24 horas, pero que aumenta con el tiempo. Clasifica los taninos de acuerdo al valor de esta constante de difusión, tomando el valor 100 para la constante del gambier, que utilizó como punto de referencia. Pero no se ha sugerido que ésta fórmula sea válida cuando se utilizan soluciones concentradas, y no tienen porque coincidir los valores de la difusión o penetración, con las soluciones utilizadas en curtiduría, donde las condiciones locales tienen gran influencia y los estudios de difusión no podrán ser aprovechados extensamente sin un método apropiado para la determinación del tamaño de partícula.

Una de las propiedades características de los taninos condensados en general y en especial del tanino de quebracho es su solubilidad en el agua en la cual forma una dispersión. El extracto de quebracho común ("ordinary") preparado industrialmente es parcialmente soluble en agua caliente, las soluciones relativamente concentradas que se utilizan en las operaciones de curtido, preparadas en agua caliente, separan por enfria-

niento o dilución residuos insolubles lo que hace difícil su uso práctico e implica una considerable pérdida de material.

Para evitar la formación de residuos (flobafence) han sido propuestas diferentes soluciones, como ser el agregado de otros taninos naturales o sintéticos capaces de actuar como peptizantes, y el tratamiento con bisulfito y sulfito de sodio del extracto integral o de los residuos insolubles.

Este último camino se ha generalizado dando origen a la preparación industrial del extracto soluble en agua fría o bisulfitado, cuyo uso está muy difundido en la Argentina por su comodidad y facilidad de empleo (21). El tratamiento consiste en calentar la solución acuosa de extracto ordinario con seis-cho por ciento de sulfito-bisulfito sódico por varias horas a 100° C.

Se acepta generalmente que este tratamiento da origen a un cambio de las propiedades curtientes, en comparación con el extracto ordinario, pues el extracto así preparado penetra más fácil y rápidamente en la piel cruda; pero disminuye la cantidad de tanino fijado y afecta las cualidades del cuero así obtenido. Por estas razones el uso exclusivo del extracto sulfitado tal como se utiliza en la Argentina ha sido criticado (21) y en la actualidad el problema técnico del uso racional del extracto de quebracho, ha sido encarado en el Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas de la Provincia de Buenos Aires (L.E.M.I.T.). Siendo necesario para estos estudios determinar el tamaño de partícula de las dispersiones de tanino de quebracho tal como se usan en la industria, es decir en el que se opera a temperatura ambiente y en presencia de los no taninos, sales, etc., que impurifican los licores curtientes.

La capacidad de curtir que caracteriza a los taninos, la velocidad de curtido, el grado de fijación o curtido, la astringencia, etc., es tan vinculadas al grado de dispersión de los mismos en el agua, o sea al tamaño de las partículas (o a su peso) que actúan como unidades cinéticas en la dispersión.

No se conoce con seguridad si en las dispersiones o licores tánicos, el tanino existe como macromoléculas simples o bien como agregados moleculares constituyendo la micela y si estas se presentan en un equilibrio dinámico entre partículas de distinto grado de complejidad. En cambio se sabe que las propiedades de estas dispersiones dependen de factores como la temperatura, concentración, pH, electrólitos presentes en la solución, etc., y todo lleva a pensar que estos factores modifican el grado de dispersión, es decir el tamaño de las partículas dispersas, tal como sucede en las dispersiones de otros coloides de asociación o agregación como los jabones y ciertos colorantes.

Todo lo expresado demuestra la necesidad de disponer de métodos de medida del tamaño de las partículas o bien de su tamaño medio en el caso de formarse heterodispersiones. Por otra parte si se desea obtener información de valor tecnológico, estos métodos deben permitir la medida del tamaño de partícula en los ámbitos de concentración, temperatura y pH de interés en la práctica y en presencia de las impurezas que normalmente acompañan al tanino en sus extractos comerciales, ya que son éstos los factores que deben modificar el tamaño de partícula y en consecuencia el comportamiento práctico.

Los métodos utilizados hasta el presente para la determinación del tamaño de partícula o bien del peso molecular medio de las sustancias tánicas no reúnen estas condiciones (2). Los datos de Page (1942) en base a la composición de los precipitados "gelatina-tanino" implican suposiciones previas cuya validez no se conoce, la ultrafiltración no permite obtener resultados cuantitativos (20), la crioscopia y ebullioscopia utilizadas por Humphreys (1934), Phillips y Humphreys (1934) y Rich (14), etc., operan a baja o alta temperatura y dependen del número total de partículas presentes en la solución, es decir que no puede aplicarse en presencia de electrolitos y "no taninos" que acompañan a los taninos verdaderos en los licores curtientes.

La concentración de cloruro de sodio necesaria para flocular, usada por Stiasny y Salomón (1923) no tiene correlación necesaria y fija con el tamaño de partícula. Los resultados obtenidos con taninos purificados por disolventes o privados de electrolitos por electrodiálisis, no tienen gran valor práctico dado que dichos tratamientos alteran la partícula típica.

Un estudio crítico de los métodos que permiten la medida del tamaño de partícula de tanino en presencia de las impurezas normales y que permite estudiar la influencia de factores tales como concentración, temperatura y pH, lleva necesariamente a colocar en un lugar de preferencia aquellos basados en la clásica ecuación de Einstein-Stokes, que relaciona el diámetro de partícula con la constante de difusión como se verá más adelante.

El problema queda así reducido a la determinación de la constante de difusión y para ello sólo es necesario determinar experimentalmente las diferencias de concentraciones de tanino, las cuales pueden realizarse por vía química con una exactitud suficiente aún en presencia de las impurezas normales que acompañan al tanino en los extractos comerciales.

La determinación del coeficiente o constante de difusión en función de la temperatura, concentración y pH permitiría obtener la dependencia del tamaño de partícula de estas variables.

La aplicación de la fórmula de Einstein-Stokes implica aceptar que en el caso en cuestión se cumplen las suposiciones en base a las cuales ha sido deducida, por lo cual es oportuna una breve aclaración a pesar que más adelante volveremos a insistir sobre este punto.

Considerando que las dispersiones coloidales son sistemas definidos por el tamaño de partícula de la fase dispersa, la aplicación de la ecuación de Einstein-Stokes implica la suposición que estas partículas son esféricas, iguales, rígidas y de tamaño mucho mayor que las partículas (moléculas) de la fase dispersante. El coeficiente de difusión

de esas partículas es directamente proporcional a su energía cinética media e inversamente proporcional a la resistencia que el líquido opone a su desplazamiento y se llega que en un mismo líquido y a temperatura constante la velocidad de difusión es inversamente proporcional al radio de las partículas dispersas.

La fórmula de Einstein-Stokes no puede ser aplicada a partículas dispersas de diámetro menor a 10^8 \AA o sea $1 \text{ m}\mu$. Por otra parte se acepta que son de forma esférica y no deformables, si bien esto es un obstáculo para partículas filiformes, su influencia no debe ser muy grande para el caso de taninos de quebracho, cuya unidad estructural la "catequina", permite suponer en sus dispersiones partículas de forma globular. En cualquier caso los datos experimentales sólo deben considerarse como "diámetro de la esfera cinéticamente equivalente" y no como reales.

Por último debe recordarse que la fórmula de Einstein-Stokes no toma en cuenta los efectos de las fuerzas de unión entre las fases dispersa y dispersante, como la solvación de agua por grupos polares, por lo cual si se desea pasar del volumen a la masa de la partícula utilizando la densidad del sólido, se debe tener en cuenta esta posible causa de error.

La determinación del tamaño de partícula y grado de asociación molecular en base a la constante de difusión ha sido ampliamente usada con éxito en el estudio de proteínas, colorantes, enzimas y ultimamente en el caso de la lignina sulfonada por Ollerman, Penington y Ritter (11). En el caso de sustancia tánica la única referencia que hemos hallado es un trabajo de Rich (14) quién acepta con aproximación grosera que la curva normal de probabilidades es una solución de la ecuación de Fick y calcula la constante de difusión por ensayos de sedimentación. Este autor llega a un valor de $1,13 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ para el tanino de mimosa, de este valor calcula un radio de partícula de $1,9 \times 10^{-7} \text{ cm}$, el radio aumenta linealmente al bajar el pH.

El peso molecular calculado para este tanino es de 21.300, valor mucho mayor que el esperado, y aún del hallado por el mismo autor, por vía

crioscópica, 840 para el extracto sin purificar y 1700 para el electrodiálizado para separar las sales. El método de Rich sólo puede dar valores comparables pero no absolutos y a nuestro juicio se impone el uso de técnicas más apropiadas para la determinación de la constante de difusión.

El fin de este trabajo es emplear métodos más exactos para determinar la constante de difusión en soluciones de extracto de quebracho común (ordinario) y sulfitado, preparadas a pH natural y calcular luego el diámetro de partícula empleando la ecuación de Einstein-Stokes.

De las variables que modifican el tamaño de partícula, ya mencionadas, se considerará en este trabajo solamente la influencia de la concentración, operando a pH natural y temperatura constante (25° C).

II - TEORIA Y MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE DIFUSIÓN.

Si se introduce en un líquido una sustancia que pueda formar con él una solución o una dispersión coloidal, se observa que espontáneamente se dispersa distribuyéndose uniformemente en todo el volumen del solvente.

Fick en 1855 fué el primero en interpretar teóricamente este fenómeno de difusión e introdujo su conocida ecuación para la difusión lineal:

$$q = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

donde q representa la cantidad de sustancia difundida en la unidad de tiempo a través de una sección igual a la unidad. Siendo c la concentración, x la distancia, $\frac{\partial c}{\partial x}$ representaría el gradiente de concentración, lo que nos define al coeficiente de difusión D como la cantidad de material que pasa a través de la unidad de sección, en la unidad de tiempo y bajo un gradiente de concentración igual a la unidad.

El coeficiente de difusión no es en realidad una constante, para un dado sistema, ya que es función de la concentración y en consecuencia pierde su significado teórico en alguna extensión, pero a pesar de esta limitación, las medidas de los coeficientes de difusión tienen innumerables e importantes aplicaciones, una de las cuales es la determinación del tamaño de partícula por aplicación de la ley de Einstein-Stokes.

Los métodos experimentales para la determinación de los coeficientes de difusión los podemos dividir en dos tipos fundamentales:

- a) aquellos que utilizan la difusión libre.
- b) aquellos que realizan la difusión a través de membranas porosas.

Los métodos de difusión libre se basan en el principio que la difusión tiene lugar en un medio continuo, pero inicialmente existe una delgadísima interfase donde el gradiente de concentración sufre un salto brusco y el material está uniformemente distribuido a ambos lados de esta interfase.

La determinación de los coeficientes de difusión absolutos utilizando la difusión libre trae aparejado ciertos inconvenientes como el de ser procesos relativamente lentos, especialmente en el caso de sustancias de alto peso molecular, en los cuales se requiere varias semanas para que haya una transferencia suficiente de material a lo largo de la columna de difusión, además de la imposibilidad de eliminar completamente las vibraciones y las corrientes de convección para obtener una perfecta inmovilidad de la columna difusional.

Esto hace más apropiado el empleo de métodos en los cuales la difusión se realiza a través de membranas porosas, tales como las placas filtrantes de vidrio poroso (aglomerado) (placas filtrantes de vidrio "Pyrex" o "Jana") en cuyos capilares se consigue una perfecta inmovilidad del líquido.

En estos métodos los valores obtenidos no son absolutos, sino que los coeficientes de difusión se determinan con referencia a los de un material conocido.

El método que utiliza una placa de vidrio poroso, fue introducido en la técnica de la difusión por Northrup y Anson en 1929 (4) y generalizado luego por Mc Bain y colaboradores, los cuales utilizaron células de difusión abiertas, constituidas por un embudo invertido en cuyo vástago lleva una llave esmerilada, y soldada en la parte inferior la placa de vidrio poroso. La difusión se realiza introduciendo esta célula en un vaso de precipitación que contiene el líquido en el cual se realiza la difusión.

Utilizando este tipo de célula Mc Bain y T.H.Liu (6) hacen notar la desventaja de la agitación en el seno de los líquidos; ellos efectuaban la difusión en reposo.

Houquin y Cathcart (10) mencionan la ventaja de una agitación adecuada en la solución, especialmente en la zona cercana a la superficie de la placa con la finalidad de evitar la formación de capas secundarias de difusión en dicha zona. Si no se evitan estas difusiones secundarias se introduciría un factor variable y desconocido. Estos autores proyectaron

una célula de difusión cerrada (fig.1) que tiene la ventaja, además de

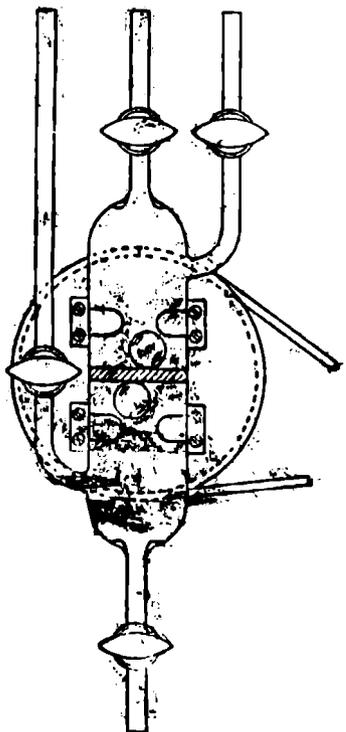


Fig.1
Célula de Mouquin y Cathcart

mantener las soluciones homogéneas a ambos lados de la placa, mediante una agitación moderada, de poder ser utilizada para sustancias fácilmente oxidables por el aire y no se produce en el seno del líquido movimientos turbulentos, cuando la célula gira ya que los compartimentos están completamente llenos de líquido.

El espesor del disco filtrante debe ser aproximadamente 2 mm. Si éste es muy grande la difusión se realiza con mayor lentitud y se prolonga innecesariamente el ensayo.

Se pueden utilizar discos de vidrio poroso "Pyrex" que existen en el comercio en tres tamaño de poros. Con

los discos de porosidad muy fina (aproximadamente 4 micrones) se tienen dificultades en el llenado y limpieza de la célula. El uso de discos de porosidad superior a la media, es decir superior a 12 micrones, no representa ninguna ventaja con respecto a la duración del ensayo ya que no aumenta apreciablemente la velocidad de difusión.

La célula puede construirse del tamaño deseado ya que el coeficiente de difusión no depende de las dimensiones de la misma.

La fórmula utilizada para el cálculo de los coeficientes de difusión a partir de las medidas experimentales de la concentración y tiempo de difusión se deducen de la ecuación de Fick modificada:

$$dq = - DA \frac{\partial c}{\partial x} dt. \quad (1)$$



En esta ecuación, dq es la cantidad difundida a través del área A y un espesor ∂x en un tiempo dt , siendo ∂c el cambio de concentración a través de la distancia ∂x . Llamando C_c a la concentración de la solución a un lado de la placa (solución concentrada) y C_d la de la solución al otro lado de la placa (solución diluida), siendo C_c^0 y C_d^0 las concentraciones iniciales respectivamente, el gradiente de concentración en el tiempo t a través del espesor h

de la placa será:

$$-\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{C_c - C_d}{h} \quad (2)$$

Si los volúmenes a ambos lados de la placa son iguales, las variaciones de concentración también lo serán:

$$C_c^0 - C_c = C_d - C_d^0 \quad (3)$$

$$C_c = C_d^0 + C_c^0 - C_d$$

reemplazando en la (2)

$$-\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{C_c^0 - 2C_d + C_d^0}{h}$$

pero teniendo en cuenta que $q = cV$, es decir la cantidad de material es igual al volumen por la concentración, en consecuencia la cantidad de material que pasa a través de la placa será:

$$dq = V \cdot dc$$

La ecuación (1) puede escribirse:

$$dq = V \cdot dc = DA \frac{C_c^0 - 2C_d + C_d^0}{h} dt$$

$$\frac{dc}{C_0 - 2C_d + C_d^0} = \frac{A}{h\nu} D \cdot dt$$

haciendo $\frac{A}{h\nu} = k$ tenemos

$$kD \cdot dt = \frac{dc}{C_0 - 2C_d + C_d^0}$$

Integrando entre los límites C_d^0 y C_d

$$\int_{t=0}^{t=t} kD \cdot dt = \int_{C_d^0}^{C_d} \frac{dc}{C_0 - 2C_d + C_d^0}$$

$$2kDt \ln(C_0 - C_d^0) - \ln(C_0 - 2C_d + C_d^0)$$

dividiendo por 2,303 para transformar los logaritmos naturales en decimales y haciendo

$$K = \frac{2k}{2,303}$$

nos queda

$$KDt = \log(C_0 - C_d^0) - \log(C_0 - 2C_d + C_d^0) \quad (4)$$

en la cual K es la constante de la célula e igual a $\frac{2A}{2,303 h\nu}$ (5)

Si la concentración inicial de la solución diluida es igual a cero ($C_d^0 = 0$) tendremos

$$KDt = \log C_0 - \log(C_0 - 2C_d)$$

o sea

$$KDt = \log \frac{C_0}{C_0 - 2C_d} \quad (6)$$

El valor de la constante K no puede determinarse por cálculo, por desconocerse el valor de A (área a través de la cual se realiza la difusión), debe en consecuencia determinarse experimentalmente, utilizando una sustancia de constante de difusión conocida, bajo condiciones reproducibles en la célula.

Debe notarse que este procedimiento no es riguroso, ya que la constante de difusión de la sustancia utilizada como patrón, ha sido medida por métodos de difusión libre y teniendo en cuenta que la constante de difusión no es realmente una constante, sino, una función de la concentración y las condiciones de la difusión libre pueden no ser reproducidas en el diafragma de vidrio poroso.

Generalmente se utiliza para la calibración de la célula una solución de cloruro de potasio normal décima. A.R.Gordon (4) ha sugerido que se tome para el cloruro de potasio décimo normal el valor de $1,58 \text{ cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$, cuando la difusión se realiza en agua a 28° C durante un tiempo tal que la concentración de la solución original al final del ensayo sea aproximadamente $0,07 \text{ N}$.

El coeficiente de difusión varía con la temperatura y su variación está expresada por la siguiente relación lineal:

$$D_2/D_1 = 1 + \alpha(T_2 - T_1)$$

En esta expresión α es el coeficiente de temperatura por grado, además es solamente aproximada y válida para un intervalo limitado de temperatura, y puede ser utilizada para el cálculo de D a otras temperaturas. Para el caso de electrolitos fuertes Chalm (4) ha encontrado que el valor de α es aproximadamente $0,025$ para un ámbito de temperatura de 5 a 18° C .

III - ECUACION DE EINSTEIN-STOKES

Su deducción

En el estudio del movimiento browniano se llega a una ecuación que relaciona el tamaño de partícula de la fase dispersa de una solución coloidal y el coeficiente de difusión de la misma (3) (1).

Considerando a las soluciones coloidales como dispersoides definidos por el tamaño de partícula de la fase dispersa, pueden aplicarse las fórmulas de la hidrodinámica y cinética de los fluidos, como la ley de Stokes que rige los desplazamientos de las partículas dispersas en el seno de un fluido y animadas de un movimiento uniforme, lo cual involucra la condición que las partículas son esferas lisas, no deformables, eléctricamente neutras y relativamente grandes comparadas con las moléculas de la fase dispersante.

Además se supone que el coeficiente de difusión es una constante, que la presión osmótica es la fuerza impulsora de la difusión y que la ecuación de Van't Hoff se cumple (5).

Sobre la base de estas consideraciones fué desarrollada la teoría matemática del movimiento browniano por Einstein y Smoluchowski (1905-1906) y establece que el coeficiente de difusión "D" de la fase dispersa es directamente proporcional a su energía cinética media e inversamente proporcional a la resistencia "f" que opone el líquido a su desplazamiento

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{f} \quad (1)$$

La resistencia friccional "f" de una partícula esférica de radio "r" que se mueve en el seno de un fluido homogéneo de viscosidad "h" es según Stokes

$$f = 6\pi r h \quad (2)$$

Reemplazando en la ecuación (1) el valor de "f" dado por esta última ecuación, se llega a la ecuación de Einstein-Stokes, llamada también

ecuación de Einstein-Smoluchowski, que establece que el coeficiente de difusión es inversamente proporcional al radio de la partícula

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi r \eta} \quad (3)$$

en la cual:

D = coeficiente de difusión en $\text{cm}^2.\text{seg}^{-1}$

R = constante general de los gases = $8,31 \times 10^{10}$ erg.grado⁻¹ mol⁻¹

N = constante de Avogadro = $6,06 \times 10^{23}$

η = coeficiente de viscosidad de la fase dispersante en poises.

r = radio de la partícula en cm

Esta ecuación indica una relación hiperbólica entre el coeficiente de difusión y el radio de las partículas. El valor de "D" disminuye rápidamente para partículas de diámetro mayor de 1μ , que es precisamente el límite inferior corrientemente aceptado para las dispersiones coloidales, cuya velocidad de difusión es mucho menor que en las dispersiones moleculares, de ahí su incapacidad para dializar.

En la aplicación de esta ecuación debe tenerse en cuenta las consideraciones y suposiciones formuladas en su deducción. La fórmula de Stokes es aplicable a partículas esféricas, rígidas, de superficie lisa, de tamaño mucho mayor que las partículas de la fase dispersante, y esta fase debe ser un medio ilimitado, que no haya deslizamiento del medio fluido sobre la superficie de la esfera y que la velocidad de la partícula sea tan pequeña que la resistencia al movimiento se deba íntegramente a la viscosidad y no influya para nada la inercia de las porciones de fluido que es arrastrado por el movimiento de las partículas a través de él.

La ecuación de Einstein-Stokes no es aplicable, como consecuencia de estas limitaciones, al estudio de soluciones verdaderas, donde las dimensiones medias moleculares son del mismo orden que las del fluido dis-

persante, según Gillet, inferiores a 10 \AA , siendo por ejemplo agua la fase dispersante, donde se considera para la molécula no asociada un diámetro del orden de 3 \AA .

Las partículas coloidales se apartan de la forma esférica en mayor o menor grado y su rigidez frente al medio es discutible. Por otra parte en la deducción de la ecuación (3) no se ha tomado en cuenta los efectos energéticos, producidos por fuerzas atractivas que pueden existir entre la fase dispersa y dispersante como ser la solvación, acciones interiónicas, etc.

Además si las partículas no son eléctricamente neutras no se tienen valores correctos de la constante de difusión, sino bajo condiciones experimentales especiales, como ser el agregado de electrolitos simples.

Todas estas limitaciones, restringen la posibilidad de aplicación de la ecuación de Einstein-Stokes a la determinación del tamaño real de las partículas coloidales mediante la medida experimental de los coeficientes de difusión y los valores obtenidos deben interpretarse teniendo en cuenta estas limitaciones.

Lo más correcto para la interpretación de las dimensiones de las partículas es introducir la noción de diámetro de la esfera cinéticamente equivalente, que se acercará tanto más al valor real, cuanto más se acerque el caso práctico a las condiciones impuestas en la deducción de la ecuación.

IV - PORTE EXPERIMENTAL

a) Descripción del aparato y su calibración

Materiales

Preparación de las soluciones

Métodos de determinación de la concentración

Descripción del aparato y su calibración.

La célula de difusión (fig.2) utilizada en la parte experimental de este trabajo es muy semejante a la ideada por Houquin y Cathcart.

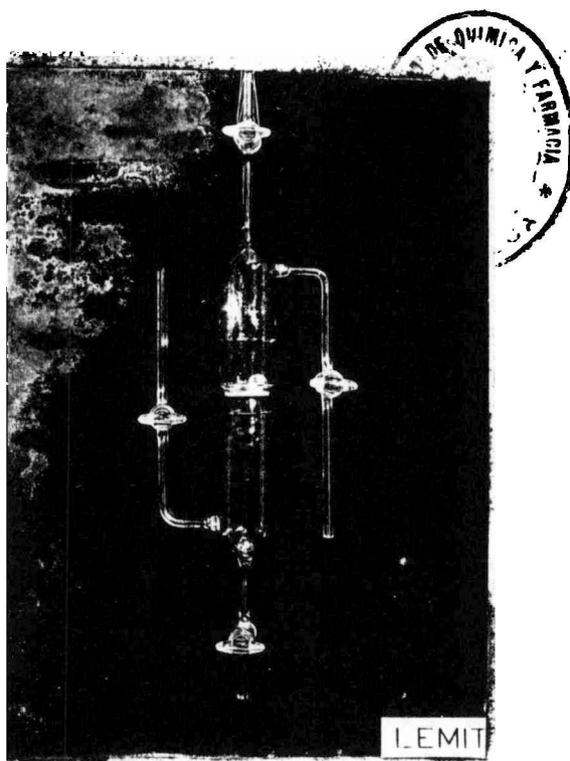


Fig.2. Célula de difusión

Consta de dos compartimentos, separados por una placa de vidrio poroso "Pyrex M" y cada uno de estos compartimentos llevan dos tubos de salida, con llaves esmeriladas, de tal manera que cada uno de ellos puede ser llenado o vaciado independientemente del otro. En el interior de estos compartimentos hay una esfera de vidrio, cuya finalidad es mantener la solución en constante agitación mientras la célula gira a una velocidad de una revolución por minuto aproximadamente. Para que la célula

pueda efectuar este movimiento de rotación se coloca sobre un disco de madera que gira a la velocidad indicada mediante una polea y un reductor de velocidad, conectado a un motor eléctrico por intermedio de una segunda polea.

Como uno de los factores que modifican el valor de la constante de difusión es la temperatura, la célula de difusión y el disco que la sostiene se encuentran sumergidos en una cuba termostática (Fig.3), la cual se mantiene a temperatura constante (25° C) mediante un dispositivo adecuado.

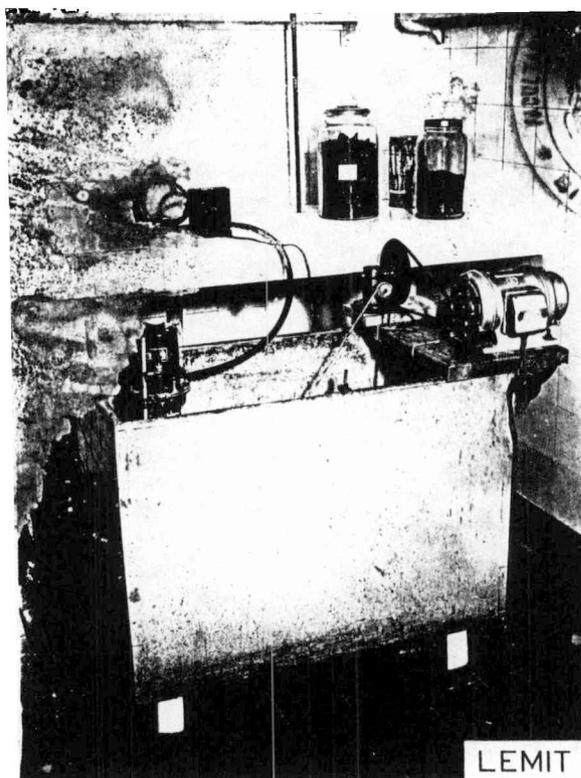


Fig.3. Cuba termostática

La célula de difusión fué construída utilizando un crisol de placa filtrante "Pyrex M" cuyo disco tiene aproximadamente 0,2 cm de espesor y 8 cm de diámetro.

Se construyó de tal manera que los volúmenes a cada lado de la placa resultaran prácticamente iguales y de aproximadamente 110 ml de ca-

pacidad. La diferencia de volumen de estos compartimentos resultó ser despreciable y del orden de 0,1 ml.

Ya hemos visto que para determinar la constante de difusión de un material dado, utilizando el método del diafragma poroso, es necesario equilibrar previamente la célula de difusión, utilizando una sustancia de constante de difusión conocida.

Se utilizó como sustancia patrón para la determinación de la constante del aparato una solución décimo-normal de cloruro de potasio en agua, tomando para la misma el valor $1,58 \text{ cm}^2 \text{ día}^{-1}$ como coeficiente de difusión a 25° C , valor sugerido, como ya hemos visto, por A.R.Gordon.

Para efectuar la carga de la célula, es decir introducir la solución de cloruro de potasio en un compartimento y agua destilada del otro, debe efectuarse el vacío en el interior de la misma, con la finalidad de desalojar el aire que pudiera haber en el interior de los poros del diafragma, asimismo debe cuidarse que no queden burbujas de aire en el seno del líquido; además es conveniente que en el momento de cargar la célula, las soluciones estén a la temperatura a la cual se ha de trabajar.

Terminada la carga de la célula y cerradas las llaves se coloca la misma en la cuba termostática a temperatura y velocidad de rotación indicadas.

Finalizada la difusión, al cabo de cierto tiempo, se descargan las soluciones de la célula y se procede a determinar la concentración de cloruro de potasio en la solución donde ha difundido. Esta determinación se ha efectuado valorando cloruros por el método de Mohr.

Para el cálculo de la constante de la célula aplicamos la ecuación ya vista:

$$KDt = \log \frac{C_1^0}{C_1^0 - 2C_2}$$

donde t es el tiempo de difusión, D el coeficiente de difusión del cloruro de potasio, C_1^0 la concentración inicial del cloruro de potasio en la solución de carga y C_2 la concentración final del mismo en la solución de descarga.

Las concentraciones C_1^0 y C_2 pueden expresarse en g/l, en molaridad o bien utilizar cualquier otra magnitud que guarde una relación lineal con la concentración, como ser el volumen de solución de nitrato de plata 0,1 normal, gastado en la titulación de un mismo volumen de solución de carga respectivamente, ya que la relación $\frac{C_1}{C_1^0 - 2C_2}$ no varía si reúne esa condición.

De las primeras tentativas, para determinar la constante de la célula, se obtuvo el siguiente cuadro de valores confeccionado a partir de los resultados de ocho ensayos en los cuales se ha mantenido constante la temperatura y se han variado los tiempos de difusión.

Ensayo	Tiempo horas	Temperatura °C	ml de NO_3Ag 0,1N para 50 ml de sol. de descarga	K
1	24	25	2,7	314×10^{-4}
2	24	25	2,6	301×10^{-4}
3	48	25	5,05	309×10^{-4}
4	41	25	4,6	326×10^{-4}
5	48	25	5,3	334×10^{-4}
6	48	25	5,1	310×10^{-4}
7	71	25	7,3	317×10^{-4}
8	72	25	7,3	315×10^{-4}

Puede observarse en el mismo que los valores obtenidos son algo variables y existe dificultad en obtener un valor exactamente reproducible. El valor promedio de K es $(314 \pm 6) \times 10^{-4}$.

Analizando las posibles fuentes de error se puede establecer en que medida influyen los siguientes factores:

1ª) La temperatura: 1ª C de temperatura justifica una variación de K en 5×10^{-4} , en consecuencia se debe trabajar dentro de un ámbito de temperatura de 0,1 a 0,2º C.

2ª) Tiempos de difusión: En la utilización de tiempos de difusión cortos, se obtienen soluciones de descarga diluidas y en su valoración hay un gasto pequeño de solución de nitrato de plata, un error de 0,05 ml en la lectura de la bureta justifica un $K \pm 5 \times 10^{-4}$. Además la concentración de la solución de carga debe bajar de 0,1 normal a aproximadamente 0,07 normal, lo cual se consigue alargando el tiempo de difusión a 5 o más días.

En consecuencia para la determinación de la constante de la célula se adoptó el siguiente criterio: efectuar tres determinaciones en las cuales la temperatura sea de $25 \pm 0,1$ °C y los tiempos de difusión superiores a 100 horas.

Determinación Nº	Tiempo horas	Temperatura °C	ml de HNO_3 Ag 0,1N para 50 ml de sol. de descarga	K
1	114	$25 \pm 0,1$	10,30	306×10^{-4}
2	163	$25 \pm 0,1$	13,42	310×10^{-4}
3	146	$25 \pm 0,1$	12,45	311×10^{-4}

El promedio de los valores obtenidos para K es 309×10^{-4} , como vemos este valor cae dentro del ámbito $(314 \pm 6) \times 10^{-4}$ y por lo tanto lo tomaremos como valor de K para la célula de difusión utilizada.

Materiales.

Los materiales utilizados en este trabajo para los cuales se determinaron los coeficientes de difusión, de sus dispersiones acuosas son:

a) Extracto de quebracho (sulfitar "ordinary") soluble en agua caliente "C.F.del C".

b) Extracto de quebracho sulfitado soluble en agua fría "Crown".

En el cuadro que figura a continuación se consignan algunos datos analíticos correspondiente al quebracho ordinario y sulfitado.(8).

Extracto de quebracho	Taninos %	No taninos %	Insoluble %	Agua %
Coman	74,1	4,8	9,3	11,8
Sulfitado	69,4	8,5	0,1	22,0

Además de estos extractos comerciales se ha empleado las drogas p.a. necesarias para las determinaciones analíticas efectuadas y para la calibración del aparato.

Preparación de las soluciones.

La preparación de las soluciones de extracto de quebracho debe ser normalizada debido a que el comportamiento de estas es diferente al de las soluciones corrientes, sobre todo tratándose de soluciones concentradas.

El extracto de quebracho (ordinario) es poco soluble en agua fría aumentando considerablemente la solubilidad en agua caliente, pero preparando una solución en caliente y dejandola enfriar, queda en solución una gran parte del extracto.

Disolviendo una cierta cantidad de extracto ordinario en agua caliente y dejando la solución en reposo, 24 horas a temperatura ambiente se forma un depósito de sustancias insolubles (flobáfenos) quedando una solución límpida y transparente que puede separarse fácilmente por decantación. La concentración de este extracto sobrenadante es una función de la temperatura a la cual se efectuó la decantación, pero también es función de la concentración inicial, ya que si tenemos una solución concentrada (por ejemplo 15 %) y se pretende diluirla con agua, precipita nuevas cantidades de flobáfeno.

De lo expuesto se deduce que es dificultoso preparar soluciones de una determinada concentración y la conveniencia de preparar todas las solu

ciones a utilizarse en las mismas condiciones ya que el estado de agregación puede depender de la historia de la solución.

Las soluciones de extracto de quebracho ordinario utilizadas en el presente trabajo se prepararon disolviendo una cantidad pesada de extracto en agua caliente. La disolución se efectuó colocando el extracto sólido en una canastilla de bronce, la cual está animada de un movimiento de rotación, mediante un motor eléctrico, sobre un eje vertical. Se sumerge la canastilla en un volumen de agua caliente contenida en un vaso de precipitación, el extracto se dispersa en el volumen acuoso, tomando la solución un color pardo opaco. Continuando el calentamiento hasta que la solución toma un color casi negro, pero límpido y transparente. Se suspende entonces el calentamiento, que en ningún momento debe llegar a la ebullición, y pasando la solución a una probeta se deja en reposo a temperatura ambiente durante 48 horas, luego se separa la solución límpida del insoluble por decantación.

La disolución se efectúa en la canastilla descrita, con la finalidad de que el extracto quede suspendido en el líquido y evitar que toque el fondo del vaso, donde la temperatura es mayor y podría producir transformaciones en su estructura.

Se determinó luego la concentración de las soluciones así obtenidas por métodos analíticos adecuados y allí se determinaron los coeficientes de difusión sin modificar la concentración resultante.

La temperatura a la cual se dejó estabilizar las soluciones fue la del ambiente, siempre inferior a 25° C que es la temperatura a la cual se efectuaron las difusiones. Si se deja estabilizar a temperaturas superiores a 25° C se corre el riesgo de que haya una separación de flobáfenos en el interior de la célula durante el proceso de difusión.

Para la preparación de las soluciones de extracto de quebracho sulfitado se ha seguido el mismo método, a pesar de ser éste muy soluble en agua fría y no tener la preparación de sus soluciones las dificultades mencionadas para el extracto ordinario.

Métodos de determinación de la concentración.

Las soluciones de extracto de quebracho han sido valoradas utilizando los dos métodos que se describen a continuación:

A) El primer método consiste en determinar la materia orgánica en forma indirecta por calcinación a 550° C.

Para ello se toman 25 ó 50 ml de la solución problema, convenientemente diluida, para tener aproximadamente 0,2 g de extracto en 50 ml de solución. Se colocan en una cápsula de porcelana tarada y se seca en estufa a 100-105° C hasta peso constante, por diferencia tenemos el extracto seco.

Se lleva luego la cápsula a una mufla y se calcina a 550° C hasta quemar totalmente la materia orgánica, se deja enfriar y se pesa. Se puede calcular así la materia orgánica y cenizas.

B) El segundo método utilizado es el de Lowenthal (15) (19) que utiliza una solución valorada de permanganato de potasio.

Fundamento:

La determinación volumétrica de la concentración de taninos, en soluciones, se funda en el poder reductor del mismo frente al permanganato de potasio y utiliza como indicador el carmín de indigo (indigo-sulfonato de sodio) el cual por oxidación pasa de un color azul intenso a un color amarillo oro, cuando todo el tanino ha reaccionado con el permanganato.

Los extractos tánicos comerciales contienen generalmente otras sustancias reductoras que carecen de poder curtiente, se procede entonces a determinar primeramente el gasto de solución de permanganato de potasio de la solución problema y posteriormente en otra porción de la solución se efectúa una destanización, mediante polvo de piel, determinando luego el gasto de permanganato en el filtrado. Por diferencia se obtienen los ml de solución de permanganato de potasio correspondientes a las sustancias reductoras fijables por el polvo de piel, las cuales se consideran como taninos.

Reactivos.

- 1) Solución de KMnO_4 0,1 N.
- 2) Solución de carmín de indigo puro al 5 o/oo en H_2SO_4 al 5 %.
Esta solución debe filtrarse y titularse con el KMnO_4 .
- 3) Polvo de piel, debe ser insoluble en agua fría y no reducir el permanganato de potasio.

Titulación de la solución de indigo.

Se toman 25 ml del reactivo indicador y se colocan en una cápsula de porcelana de 1000 ml, se diluye con 750 ml de agua destilada y se adiciona el KMnO_4 0,1 N gota a gota y agitando hasta obtener un color amarillo oro. El punto final se reconoce mejor por la aparición de un anillo rosado en el borde de la cápsula, el cual se observa mucho mejor del lado de la sombra.

Técnica.

Se toman 10 ml de la solución problema, cuya concentración debe ser tal que no reduzca más de 10 ml de la solución de KMnO_4 0,1 N, se colocan en una cápsula de porcelana y se adicionan 750 ml de agua destilada y 25 ml de la solución de indigo, se titula luego como ya se ha indicado para el indicador.

A los ml gastados, se restan los ml necesarios para producir el viraje del indicador, obteniéndose así el gasto para la solución problema.

A otros 50 ml de la solución problema se someten a un tratamiento con 3 g de polvo de piel, se agita enérgicamente y se dejan aproximadamente 18 horas agitando de vez en cuando, se filtra y sobre 10 ml del filtrado se repite la titulación con permanganato de potasio 0,1 N.

Por diferencia se tienen los ml correspondientes a las sustancias fijables por el polvo de piel.

Para utilizar este método en la determinación de taninos es necesario titular previamente la solución de permanganato de potasio utilizando un extracto cuyo contenido en taninos sea conocido. En el caso particu-

lar de la determinación de los coeficientes de difusión es suficiente tener una magnitud que guarde una relación lineal con la concentración y esa magnitud puede ser el volumen de permanganato de potasio gastado.

Se ha comprobado efectivamente que existe una relación lineal entre la concentración de extracto y el volumen de permanganato, pero solamente para gastos inferiores a 10 ml de la solución de KMnO_4 0,1 N ya que para gastos superiores existe dificultad en apreciar el punto final de la titulación y en consecuencia el valor obtenido no guarda la relación lineal.

El gráfico siguiente ha sido confeccionado en base a valores obtenidos titulando por este método soluciones de extracto de quebracho obtenidas por dilución de una solución al 0,74 % en extracto seco.

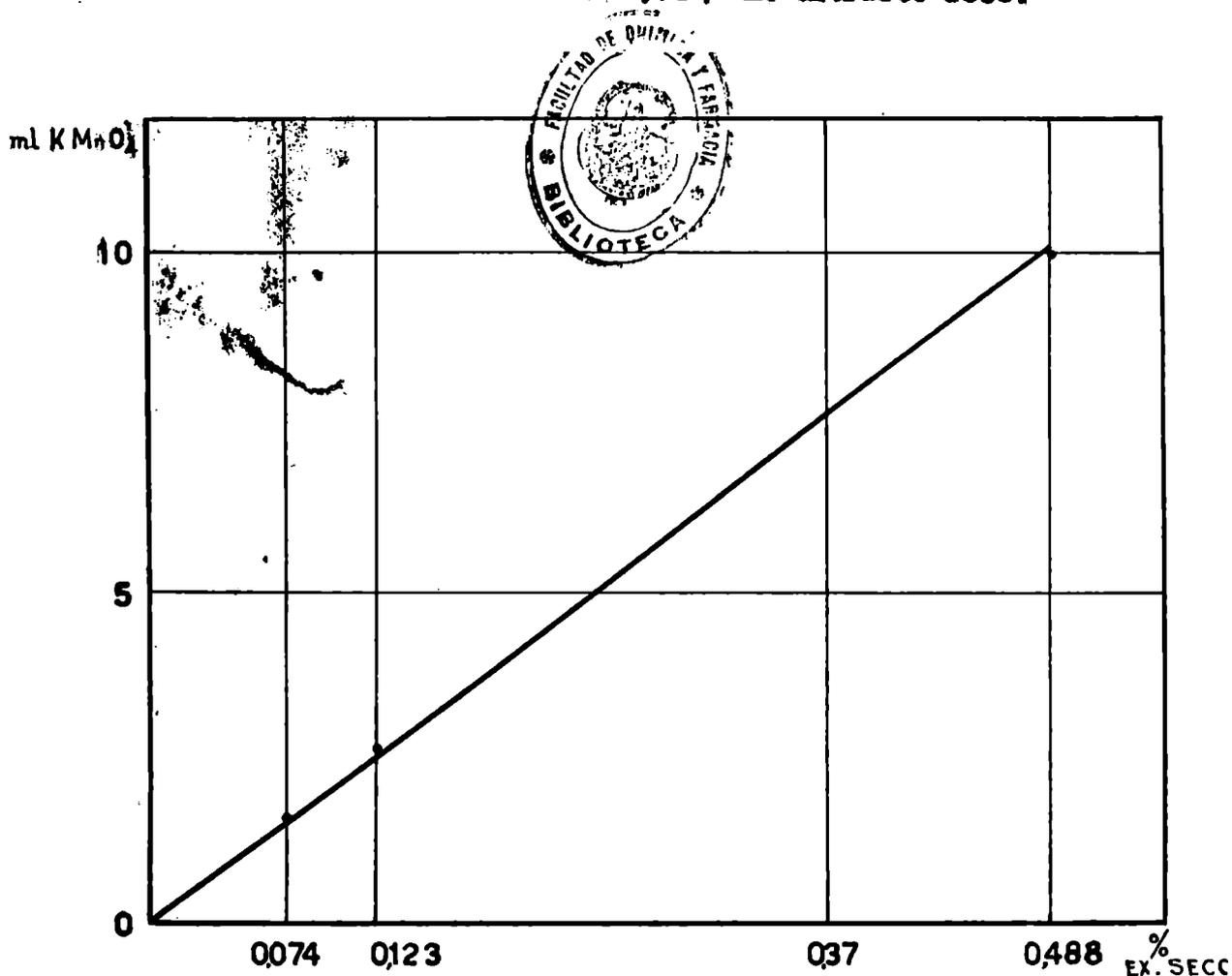


Gráfico Nº 1. Relación entre los ml de KMnO_4 0,1 N gastados (Lowenthal) y extracto seco de soluciones de extracto de quebracho.

b) Valores experimentales

En los ensayos de difusión realizados con soluciones de extracto de quebracho ordinario y sulfitado se ha trabajado en todos los casos a la temperatura de $25 \pm 0,1$ °C, ya que este factor influye sobre el coeficiente de difusión. El pH de las soluciones obtenidas no ha sido modificado es decir se trabajó a pH natural, el cual es prácticamente constante dado que el extracto de quebracho tiene propiedades buffer.

La célula de difusión utilizada es la descrita anteriormente de placa "Pyrex M" y de constante $K = 309 \times 10^{-4}$.

La concentración de la solución ha sido la variable que se ha movido con el objeto de determinar los coeficientes de difusión en función de la misma.

Determinación Nº	Concentración Ext. seco % g/ml	Tiempo horas	pH	D cm ² . día ⁻¹	
				En base a mat. orgánica	En base a ml de KMnO ₄
1	19,49	284	5,2	0,080	0,070
2	19,45	139	5,2	0,100	0,090
3	17,74	576	-	0,093	0,081
4	9,55	286	5,0	0,164	0,153
5	7,44	280	5,0	0,172	0,168
6	0,527	311	-	0,243	0,222

Quadro Nº 1. Coeficiente de difusión del extracto de quebracho común "Placa M"

En el cuadro Nº 1 tenemos los valores obtenidos trabajando con soluciones de extracto de quebracho sin sulfitar (ordinary), donde "D" (coeficiente de difusión) ha sido calculado en base a las determinaciones de materia orgánica (columna 5) y en base al permanganato gastado (columna 6)

En el cuadro N° 2 figuran los valores obtenidos utilizando soluciones de extracto de quebracho sulfitado.

Determinación N°	Concentración Ext. seco % g/ml	Tiempo horas	pH	D cm ² . día ⁻¹	
				En base a mat. orgánica	En base a ml de KMnO ₄
7	16,47	165	-	0,203	0,186
8	15,51	186	6,2	0,195	0,196
9	15,85	214	5,6	0,194	0,196
10	9,66	288	5,8	0,215	0,216
11	4,67	288	5,9	0,255	0,250
12	0,54	305	6,3	0,320	0,286

Cuadro N° 2. Coeficiente de difusión del extracto de quebracho sulfitado de "Placa M"

Se ha trabajado también utilizando una célula de placa "Pyrex C" (poros grandes). El calibrado de la misma se ha efectuado aplicando el mismo criterio que en la placa anterior. La constante "K" de esta célula resultó ser de 322×10^{-4} .

En el cuadro N° 3 figuran valores de "D" obtenidos utilizando esta célula y trabajando con soluciones de extracto de quebracho ordinario. Los valores de "D" obtenidos utilizando esta placa no concuerdan con los obtenidos utilizando la célula de placa "M" y por las razones indicadas más adelante no han sido tomados en cuenta.

Determinación Nº	Concentración Ext.seco % g/ml	Tiempo horas	pH	D cm ² . día ⁻¹	
				En base a mat. orgánica	En base a ml de KMnO ₄
13	20,86	265	5,2	0,14	0,14
14	17,13	263	5,1	0,19	0,17
15	16,51	263	4,8	0,26	0,26
16	14,93	264	5,3	0,26	0,23
17	11,93	264	5,0	0,31	0,30
18	0,774	264	-	0,27	-

Quadro Nº 3. Coeficiente de difusión del extracto de quebracho ordinario
"Placa C"

Y - DISCUSION E INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

a) Coefficientes de difusión.

A partir de los valores experimentales del coeficiente de difusión, se ha construido un gráfico donde figuran los coeficientes de difusión como ordenadas y las concentraciones como abscisas.

Vemos en el mismo que para el extracto de quebracho ordinario (sin sulfitar), existe una relación lineal entre el coeficiente de difusión y la concentración, a medida que aumenta la concentración disminuye el coeficiente de difusión.

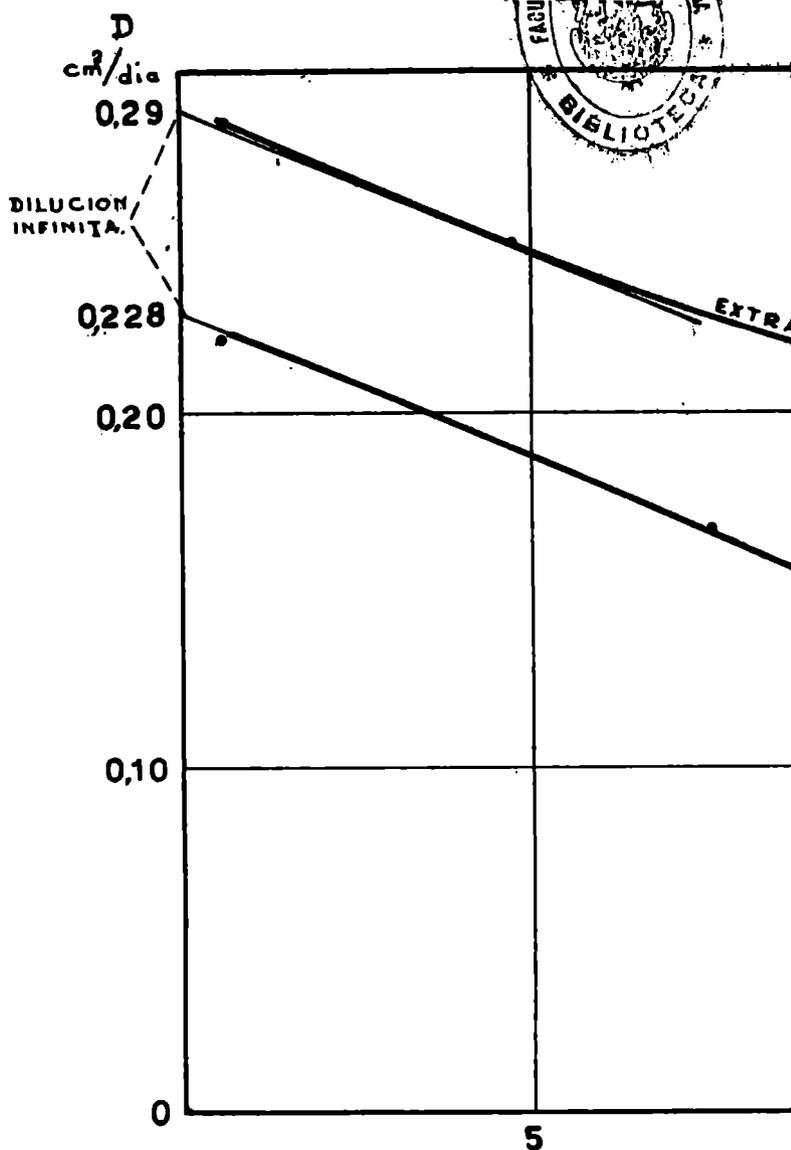
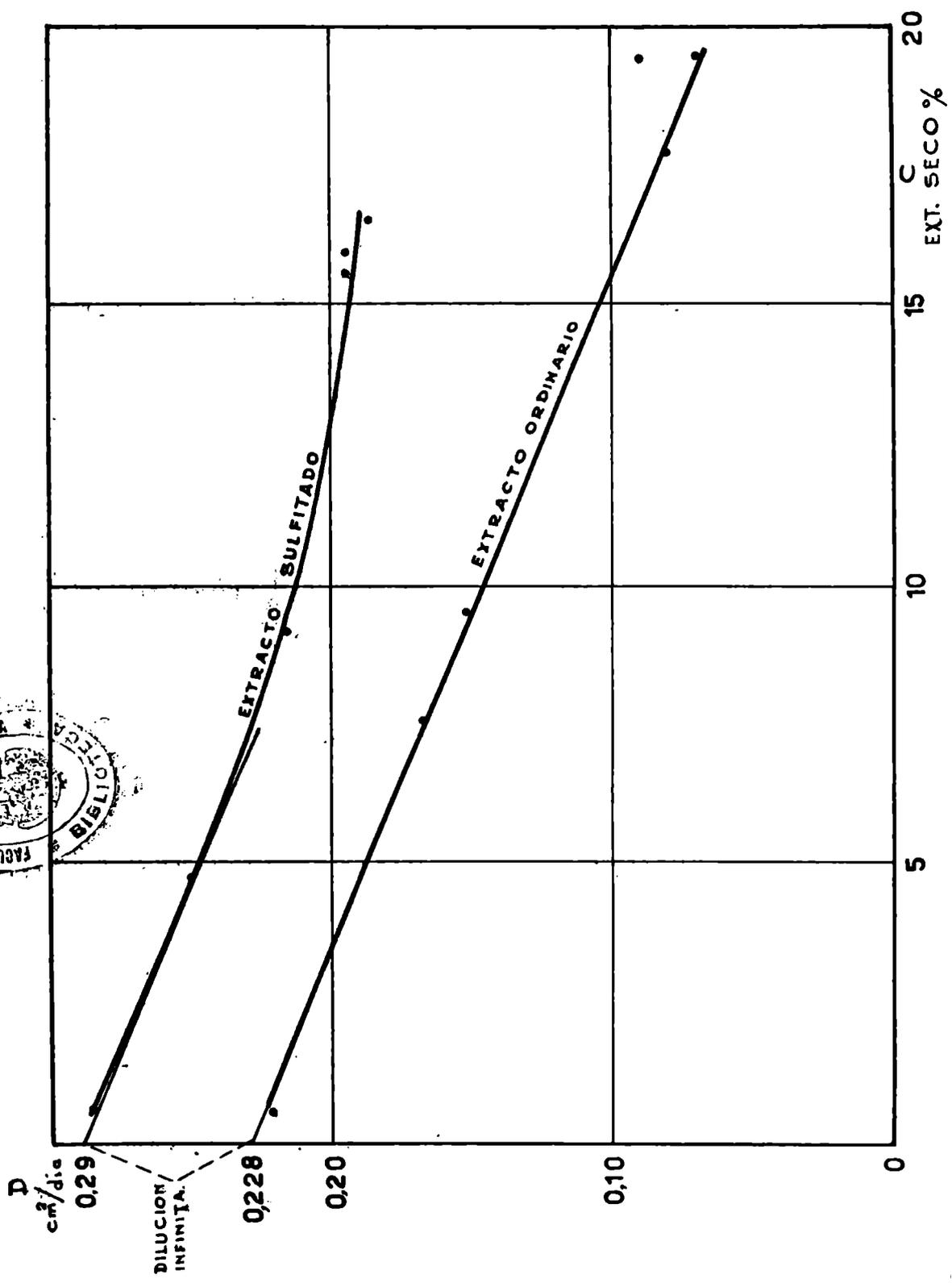
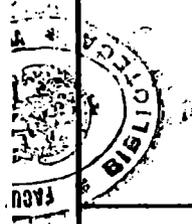


Gráfico Nº 2. Coeficiente de difusión en función de la concentración.



En el caso del tanino sulfitado la relación lineal no existe y se tiene una curva que para concentraciones bajas (hasta 7 % aproximadamente) es casi paralela a la recta del tanino ordinario, a medida que aumenta la concentración, se aleja de esta recta con tendencia a la horizontalidad, lo que nos da una idea de como influyen las sales (que este extracto contiene) sobre el coeficiente de difusión y en consecuencia sobre la asociación ya que éste nos da una idea de la misma.

En las primeras porciones de la curva la concentración salina es baja (soluciones diluidas) y ésta tiende a ser paralela a la del tanino ordinario (sin sulfitar) en la cual el efecto salino es menor. En el cuadro N° 4 figura el contenido en cenizas de las soluciones utilizadas.

Para la construcción de éste gráfico se ha utilizado solamente los valores de los coeficientes de difusión calculados en base al volumen de permanganato de potasio gastados. Se observa que estos valores difieren de los obtenidos en base a materia orgánica (cuadros N°s. 1 y 2). Si bien esta diferencia es pequeña para soluciones concentradas, en las soluciones muy diluidas difiere bastante, lo que es perfectamente explicable si se tiene en cuenta que estos extractos contienen materia orgánica que no es fijable por el polvo de piel, y esta también difunde y su difusión estará menos influenciada, por la materia fijable por el polvo de piel, en soluciones diluidas.

Los valores que figuran en el cuadro N° 3, donde se ha trabajado con una célula de porosidad "C", cuyo tamaño de poro es mayor que el recomendado por los autores del método, resultan muy dispersos y no guardan una relación, llegándose en consecuencia a la conclusión que la porosidad de esa placa es inapropiada para el estudio de procesos de difusión, aunque se trate de materiales de naturaleza coloidal, creemos debido a la imposibilidad de obtener un estado de reposo absoluto en el interior del poro, por ser éste de un diámetro muy grande y como consecuencia la aparición de otros fenómenos secundarios.

b) Tamaño de partícula.

Los valores experimentales de los coeficientes de difusión han sido utilizados para calcular el diámetro de la esfera cinéticamente equivalente a la partícula en suspensión aplicando la fórmula ya mencionada:

$$r = \frac{RT}{6N\pi\eta} \cdot \frac{1}{D}$$

y teniendo en cuenta que se trabajó a una temperatura de 298 °K (25 °C) siendo la viscosidad del agua a esa temperatura de 0,0089 poises podemos reemplazar los valores en la fórmula y nos queda

$$r = 2435 \times 10^{-16} \cdot \frac{1}{D}$$

en la cual "D" está expresado en $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$, en consecuencia para poder utilizar los valores experimentales del coeficiente de difusión que están expresados en $\text{cm}^2 \cdot \text{día}^{-1}$, debemos transformarlos en valores absolutos multiplicándolos por el factor $1,1574 \times 10^{-5}$.

En el cuadro Nº 4 figuran los valores así obtenidos y también figuran los valores del coeficiente de difusión a concentración nula obtenidos por extrapolación y que son necesarios para la medida del tamaño de partícula sin influencia de la concentración. Físicamente deben ser considerados como el valor a dilución infinita.

Para obtener los valores del coeficiente de difusión a concentración nula, en el caso del extracto ordinario prolongamos la recta correspondiente en el gráfico Nº 2, hasta cortar el eje de las ordenadas, y en el caso del extracto sulfitado trazamos la tangente a la primera porción de la curva.

En el gráfico Nº 3 tenemos las curvas que nos relacionan el diámetro de la esfera cinéticamente equivalente con la concentración. La curva correspondiente al extracto ordinario es una hipérbola. Ya hemos visto que hay una relación hiperbólica entre el coeficiente de difu-

Extracto de quebracho	Determinación No	Concent. Ext. seco %	Concent. cenizas %	D (cm ² /dia)	D (cm ² /seg)	Z (m/μ)	β (m/μ)	peso molecular medio
Ordinario	1	19,49	0,25	0,07	0,81 x 10 ⁻⁶	3,006	6,012	99,975
"	2	19,45	0,28	0,09	1,04 x 10 ⁻⁶	2,341	4,682	47,221
"	3	17,74	0,24	0,081	0,94 x 10 ⁻⁶	2,590	5,180	63,948
"	4	9,55	0,37	0,153	1,77 x 10 ⁻⁶	1,356	2,712	9,177
"	5	7,44	0,26	0,163	1,94 x 10 ⁻⁶	1,255	2,510	7,275
"	6	0,527	0,007	0,222	2,56 x 10 ⁻⁶	0,951	1,902	3,166
"	Extraño lado	0	0	0,228	2,64 x 10 ⁻⁶	0,922	1,844	2,881
Sulfitado	7	16,47	0,91	0,136	2,16 x 10 ⁻⁶	1,133	2,266	5,576
"	8	15,51	0,54	0,196	2,27 x 10 ⁻⁶	1,073	2,146	4,735
"	9	15,85	0,91	0,195	2,26 x 10 ⁻⁶	1,077	2,154	4,788
"	10	9,06	0,24	0,216	2,50 x 10 ⁻⁶	0,974	1,948	3,542
"	11	4,67	0,21	0,250	2,89 x 10 ⁻⁶	0,843	1,686	2,296
"	12	0,54	0,04	0,286	3,31 x 10 ⁻⁶	0,736	1,472	1,528
"	Extraño lado	0	0	0,290	3,35 x 10 ⁻⁶	0,727	1,454	1,473

Cuadro No 4. Radio (r), diámetro (β) y pesos moleculares de partículas en dispersión de extracto de quebracho ordinario y sulfitado a distintas concentraciones.

sión y el radio, por otra parte existe una relación lineal entre los coeficientes de difusión y la concentración.

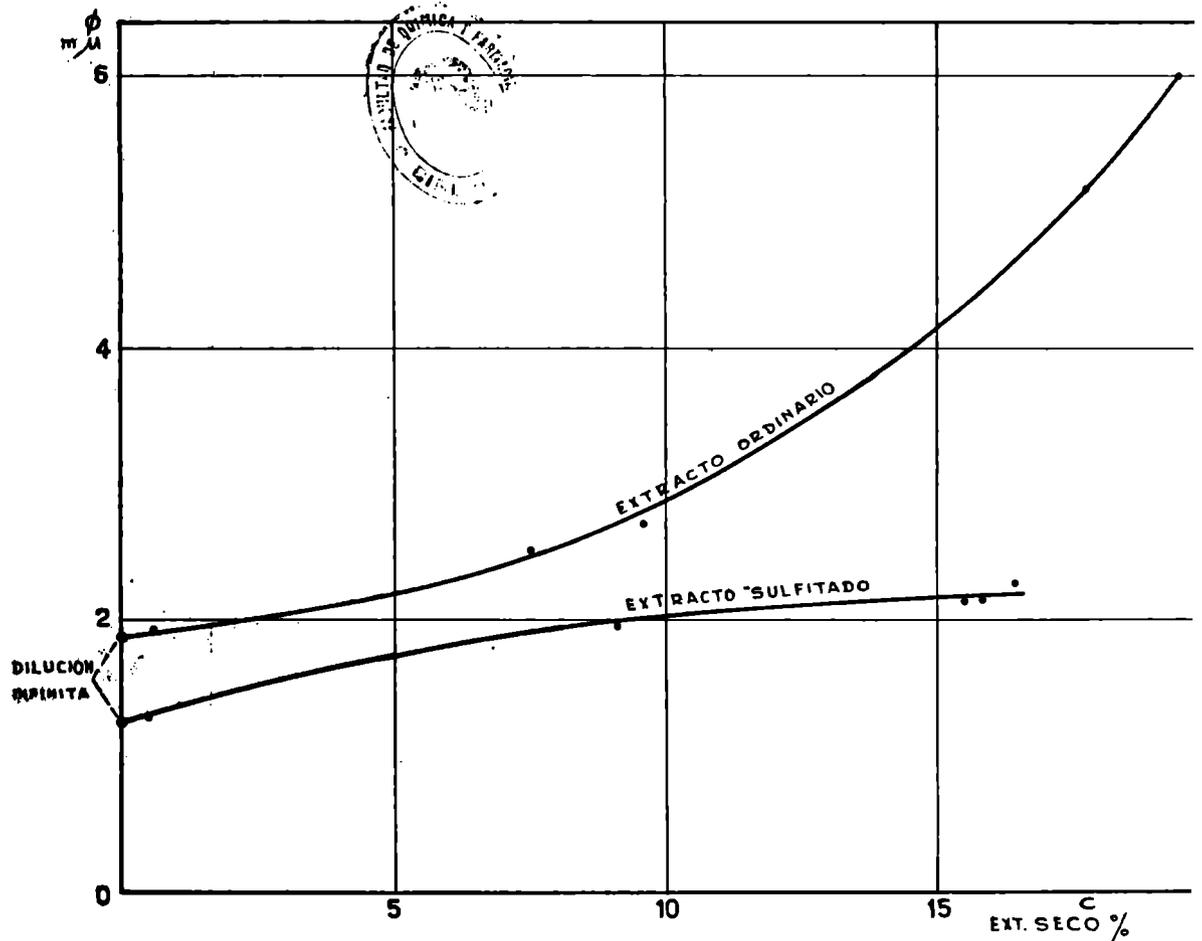


Gráfico Nº 3. Diámetro de la partícula de extracto de quebracho ordinario y sulfitado en función de las concentraciones.

El diámetro de la esfera equivalente aumenta con la concentración y el incremento de ese diámetro, o sea la asociación molecular, para un mismo valor de C , será mayor cuanto mayor sea la concentración de la so

lución de extracto.

Lo contrario ocurre con las soluciones de extracto sulfitado, la curva correspondiente tiende a la horizontalidad, lo cual indica que el diámetro de la esfera equivalente aumenta, en soluciones diluidas, con el aumento de la concentración, pero ese aumento se hace cada vez más pequeño a medida que aumenta la concentración, y tiende a tomar el diámetro de la esfera equivalente un valor constante y relativamente bajo comparado con el del extracto ordinario a la misma concentración.

Esta diferencia en el diámetro de la esfera cinéticamente equivalente para cada concentración nos da una medida del distinto grado de asociación de ambos taninos. La partícula mínima del extracto sulfitado no sólo es menor que la del extracto ordinario, sino que se asocia muy poco al aumentar la concentración en las soluciones más diluidas y luego esta tiende a un límite al aumentar la concentración. En cambio el tanino no sulfitado posee una partícula de mayor tamaño y su asociación crece continuamente con la concentración, lo que explica su tendencia a formar sedimento, por el excesivo tamaño de las micelas formadas, que flocculan. La asociación determinada por la concentración es lábil ya que el sedimento puede ser redispersado en caliente.

b) Pesos moleculares.

En base al radio de la esfera equivalente es posible determinar el peso molecular medio de las partículas en suspensión. Para evitar la influencia de la concentración se calcula el peso molecular medio a partir de valores a dilución infinita y la densidad del sólido.

La densidad se determinó por el método del picnómetro y resultó ser de 1,45 para el extracto ordinario y 1,51 para el sulfitado.

El peso molecular (peso micelar) se calcula aplicando la fórmula

$$PM = V \cdot \delta \cdot N$$

donde V es el volumen de la esfera cinéticamente equivalente en cm^3 , δ la densidad del sólido en g/cm^3 y N número de Avogadro.

Calculando el volumen para el extracto ordinario resulta:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = 4,1888 \times (9,22)^3 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 = 3.279,7 \times 10^{-24}$$

Reemplazando en la fórmula del peso molecular:

$$PM = 3,279,7 \times 10^{-24} \times 1,45 \times 6,06 \times 10^{23} = 28.818 \times 10^{-1}$$

$$PM = 2.381$$

Considerando que la unidad estructural es una catequina ($C_{15}H_{14}O_5$) cuyo peso molecular es 274 vemos que la partícula mínima es una asociación de 10 moléculas elementales.

En cambio en el extracto sulfitado

$$V = 4,1888 \times (7,27)^3 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 = 1.608,2 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

$$PM = 1.608,2 \times 10^{-24} \times 1,51 \times 6,06 \times 10^{23} = 1.473$$

$$PM = 1,473$$

Vemos que la asociación es menor, unas cinco veces la unidad estructural de la catequina.

Los valores hallados para el peso molecular del tanino de quebracho ordinario y sulfitado son bastante concordantes con los hallados empíricamente por Douglas y Humphreys (7b) (9) sobre extractos purificados de 2.481 y 763 respectivamente.

Los valores hallados demuestran que la partícula mínima de tanino es un polímero de la unidad estructural de la catequina y que en consecuencia la acción curtiente que posee el tanino, y no la catequina, sólo es posible, cuando el grado de dispersión entra en la categoría de los coloides. Por otra parte se pone en evidencia la influencia disociante del tratamiento con bisulfito, tanto sobre la partícula mínima como sobre la capacidad de la misma a asociarse al aumentar la concentración, propiedades íntimamente vinculadas a la acción curtiente y las cualidades del cuero obtenido.

Hemos calculado también los valores del peso molecular a las con-

concentraciones en que se trabajó, valores que figuran en el cuadro N° 4 y la relación de éstos con la concentración figuran en el gráfico N° 4.

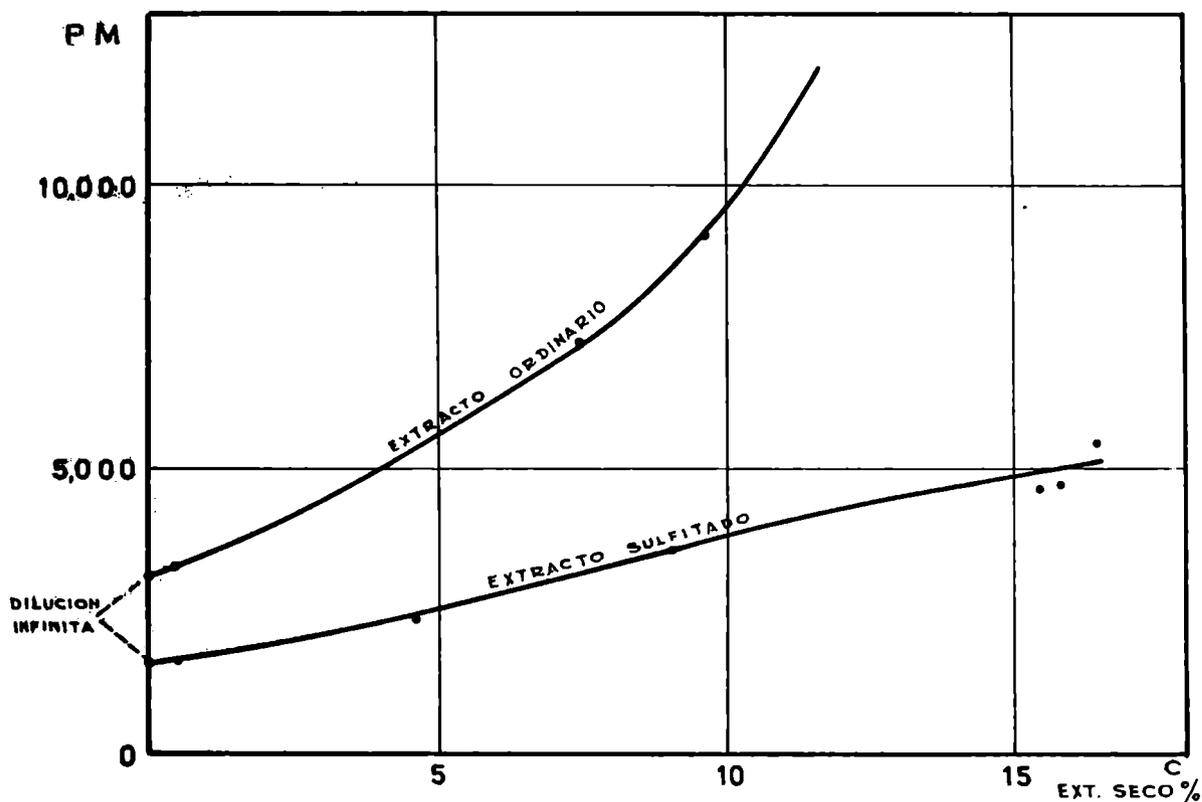


Gráfico N° 4. Pesos moleculares en función de la concentración.

No debe olvidarse que siendo probable que éstas soluciones sean sistemas polidispersos, los valores obtenidos pueden ser valores medios. Además deben ser tomados con la reserva debida a las limitaciones impuestas a la aplicación de la ley de Einstein-Stokes, ya que se suponen esferas rígidas, lisas, no deformables y no se tienen en cuenta la solvación, pero de todos modos tienen un significado cuantitativo ya que un error del 10 % en estos valores carece de significación.

VI - CONCLUSIONES

- 1º - Los métodos de difusión que utilizan diafragmas porosos de vidrio, de porosidad media, son apropiados para el estudio de procesos difusionales en licores tánicos.
- 2º - El coeficiente de difusión del extracto de quebracho sin sulfitar a pH natural y temperatura constante, guarda una relación lineal con la concentración, no así el extracto de quebracho sulfitado.
- 3º - El diámetro de partícula (esfera cinéticamente equivalente) de las dispersiones de extracto de quebracho sin sulfitar, aumenta rápidamente con la concentración a pH natural y temperatura constante, en consecuencia la asociación molecular también aumenta.
- 4º - En las dispersiones de extracto de quebracho sulfitado ese aumento es menor y la asociación molecular tiende a un límite.
- 5º - Aún en soluciones infinitamente diluidas el diámetro de la esfera cinéticamente equivalente es superior a 1μ por lo que deben siempre considerarse estas soluciones como dispersiones coloidales.
- 6º - En soluciones infinitamente diluidas el peso molecular (peso micelar) para el extracto de quebracho ordinario es del orden de 2.900 y para el extracto sulfitado del orden de 1.470, valores concordantes con los indicados por Douglas y Humphreys.

M. M. M.

VII - BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

- 1 - Alexander J.- Colloid Chemistry., T VI, p 801 (1946).
- 2 - Balfe M.P.- Vegetable Tanning.- Progress in Leather Science (1920-1945).- British Leather Manufacturers' Research Association., p 564 (1948).
- 3 - Burton E.E.- The Principal Properties of Coloidal Solution., p 78 (1938).
- 4 - Geddes A.L.- Determinación of Diffusivity.- Physical Methods of Organic Chemistry.- Ed.A.Weissberger., T I, p 277 (1945).
- 5 - Geddes A.L.- (Cita 4), p 307.
- 6 - Mc Bain J.W. and Liu T.H.- Journal Am.Chem.Soc., 69-53-1931.
- 7 - Mc Laughlin G.D. and Theis E.R.- The Chemistry of Leather Manufacture. (1946).
(7a) p 553.- (7b) p 559.- (7c) p 569.- (7d) p 568.
- 8 - Mezzy E.- El quebracho colorado y su extracto tánico.- p 154.
- 9 - Mezzy E.- (Cita 8), p 134.
- 10 - Mouquin H and Cathcart W.H.- J. Am. Chem. Soc., 57-1791-1945.
- 11 - Ollman, Penington and Ritter.- J. Colloid Science., 3-188-1948.
- 12 - Putnam R.C. and Gensler W.J.- J. Am. Leather Chem Assoc. XLVI-615-1951.
- 13 - Putnam R.C. and Gensler W.J.- (Cita 12), p 616.
- 14 - Rich G.S.- The Leather Industries Research Institute.- The Properties and Practical Applications of Wattle Tanning, p 66-1944, Grahamstown, South Africa.
- 15 - Scott W.W.- Standard Methods of Chemical Analysis., T II, p 2158 (1939).
- 16 - Shuttleworth S.G.- J. Am. Leather Chem Assoc., XLIII-409-1948.
- 17 - Stiasny E.- Colloid Chemistry.- J. Alexander., T IV, p 421 (1932).
- 18 - Wheeler R.- The Organic Chemistry of Vegetable Tannins (Cita 2), p 221.
- 19 - Villavecchia V.- Química Analítica Aplicada., T II, p 751 (1944).
- 20 - Wilson J.A.- The Chemistry of Leather Manufacture., Vol. I, p 449 (1928).
- 21 - L.E.M.I.T.- Publicaciones Técnicas Nos. 12 y 137.