

CRECIMIENTO DE LA SACAROSA EN PRESENCIA DE UN CAMPO ELÉCTRICO

Pedro V. Pérez González, Martha Ramírez

Instituto Cubano de Investigaciones Azucareras (ICINAZ)

Ramón Pomés

Academia de Ciencias de Cuba

RESUMEN

La velocidad de crecimiento de la sacarosa a partir de sus soluciones acuosas se incrementó en casi un 70 % al aplicar un campo eléctrico de 125 volt/cm.

A partir del análisis de los resultados se obtiene que la relación entre la velocidad de crecimiento y la intensidad del campo eléctrico es $V = 8,93 \cdot 10^{-5}E + 1,47 \cdot 10^{-2}$, donde V se expresa en gramos/cm². hora y E en volt/cm.

Se considera que la acción del campo eléctrico debe estar asociado a los fenómenos que ocurren en la interfase sólido-líquido y no a los fenómenos de transporte en el resto del volumen de la solución.

ABSTRACT

The sucrose growth rate from aqueous solutions increased by almost 70 % when a constant electric field of 125 volt/cm was applied.

From the analysis of the results it was obtained that the relation between the growth rate and the electric field intensity was $V = 8,93 \cdot 10^{-5} E + 1,47 \cdot 10^{-2}$, where V is expressed in grams/cm² - hours and E in volt/cm.

It is considered that the effect of the electric field might be associated to the phenomena which takes place in the solid-liquid interphase and not to the transport phenomena in the bulk solution.

INTRODUCCIÓN

Producto de la búsqueda incesante de métodos que aceleran la velocidad de crecimiento de la sacarosa, aspecto este de gran interés para la Industria Azucarera, hemos querido ensayar la influencia de un campo eléctrico sobre la cinética de la cristalización de la sacarosa, a pesar de que no tenemos antecedentes de tal práctica, pero si conocemos de algunas evidencias en otros materiales. Un trabajo resumen de la experiencia anterior en este tema lo ofrece A.G. Gaspariantz, et al /1/. En este trabajo se considera que la influencia de un campo eléctrico constante debe ser débil, producto

de la polarización del medio y que por tanto, mayor efecto debe lograrse utilizando campos alternos y que entonces debe haber una mayor acción sobre la velocidad de nucleación que sobre el crecimiento.

Es comunmente admitido, que los fenómenos limitantes en la velocidad de crecimiento de la sacarosa, a temperaturas no muy altas ocurren en la vecindad de la superficie cristalina /2/ asociados a la orientación y al desplazamiento de las moléculas o enjambres de ellos.

Cuando se realizan crecimientos masivos con buena agitación, los pequeños cristales que nadan en su licor madre, se mueven y giran de manera que en presencia de un campo eléctrico constante dicha región bien puede experimentar la influencia de un campo cambiante de dirección en el tiempo. En estas condiciones los fenómenos ocurren como si estuviéramos en presencia de un campo alterno.

Por otra parte, para el resto de la solución donde las moléculas son mas libres y donde puede ocurrir la nucleación, no debe esperarse una influencia apreciable de este tipo de campo eléctrico. Resulta interesante la idea de que bajo este esquema experimental puede lograrse una influencia mayor sobre la velocidad de crecimiento que sobre la nucleación.

Desarrollo del Tema

En acuerdo con lo anterior expuesto y dado que nuestro

primer interés, fue establecer la magnitud y el sentido de la desviación en la velocidad de crecimiento de los cristales de sacarosa, bajo la acción de un campo eléctrico, escogimos como método el de los crecimientos masivos en solución, el cual nos ofrece resultados independientes de las características estructurales de los cristales, que por demás resultan incontrolables /3/.

Mediante recristalización de azúcar refino comercial, lograda durante el enfriamiento de una solución saturada en continua agitación se obtuvo una masa de cristales de sacarosa, de los cuales fueron separados, mediante tamizado, semillas con un peso aproximado de 0,359 mg.

La masa promedio de un cristal se determinó mediante pesadas en balanza analítica (precisión 0,1 mg) de varios grupos de 100 cristales seleccionados al azar.

Las soluciones fueron preparadas a partir de agua destilada y sacarosa obtenida también por recristalización de azúcar refino comercial. El control de la sobresaturación se realizó refractométricamente.

Para los crecimientos fue utilizado un vaso de vidrio termostático con camisa de agua (Fig. 1) acoplado a un termostato de agua, lo que nos permitió establecer la temperatura de crecimiento con una precisión de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

En 100 ml de solución, contenidos en el vaso de cristalización, se colocaban 0,359 g de las semillas seleccionadas (lo que corresponde a 10^3 cristales aproxi-

madamente), y se mantenían en crecimiento durante una hora, con una agitación continua de 300 rpm.

El campo eléctrico se establecía mediante dos placas metálicas planas, colocadas en lados opuestos y por la parte exterior del vaso de cristalización. A dichas placas se le suministraba un potencial eléctrico mediante una fuente diseñada al efecto, pudiéndose lograr campos hasta de 125 volt/cm. El error en la determinación del campo no sobrepasó el 10 % del valor.

Al concluir cada crecimiento la fase cristalina se separaba por centrifugación y lavado con etanol, después de lo cual se determinaba la masa incorporada a los cristales mediante pesada en balanza analítica. La velocidad de crecimiento fue calculada como la masa incorporada en la unidad de área y en la unidad de tiempo.

El área de un cristal se estimaba a partir de la conocida relación de Kucharenko /4/: $S^3 = C P^2$ donde S es el área expresada en cm^2 ; P es el peso promedio del cristal expresado en gramos y $C = 69,93$ es un factor de forma hallado empíricamente por este autor /4/.

Se tomó como temperatura de crecimiento la de 40°C y como sobresaturación 1,08 (definida como el cociente entre la concentración de la solución y la solubilidad a esa misma temperatura).

Se realizaron cinco crecimientos masivos para valores de campos eléctricos comprendidos entre 0 y 125 volt/cm.

La Tabla # 1 presenta los resultados de esta serie de experimentos.

Es evidente que la velocidad de crecimiento de la sacarosa, a partir de su solución acuosa, es sumamente sensible a la presencia de un campo eléctrico, manifestándose en un sentido creciente.

La Fig. # 2 presenta la curva de velocidad de crecimiento Vs. Intensidad de campo eléctrico obtenida mediante cuadrados. Los puntos experimentales representan los valores medios de los datos de la Tabla # 1.

La ecuación que describe esta recta es:

$$v = 8,93 \cdot 10^{-5} E + 1,47 \cdot 10^{-2}$$

obtenida bajo una correlación entre las variables de 0,97.

De la gráfica se observa que con un campo eléctrico de 125 volt/cm se ha logrado aumentar la velocidad de crecimiento en 70 % y es de esperar aumentos aún mayores para campos superiores.

En nuestros cálculos hemos asumido como válida la expresión para el área de un cristal, propuesta por Kucharenko, lo cual es sólo una aproximación puesto que dicho autor la obtuvo mediante mediciones en cristales de grandes dimensiones, crecidos en condiciones muy diferentes a las nuestras, pero esto claro está, sólo influye en la exactitud del valor absoluto de la velocidad de crecimiento no afectando la determinación relativa respecto a la ausencia de campos, que es en definitiva

lo que nos interesa.

Durante los crecimientos no se observó la aparición de nueve gérmenes cristalinos. En el futuro debemos investigar el comportamiento de la cristalización bajo la acción de un campo eléctrico de un rango de sobresaturación más amplio y para temperaturas superiores, lo cual decidirá su aplicabilidad a la práctica; no obstante, los campos utilizados no requieren de valores excesivos de potenciales eléctricos, lo cual significa que no parecen muy difíciles las soluciones tecnológicas que requiera su utilización.

CONCLUSIONES

Es indiscutible que la presencia de un campo eléctrico activa notablemente el crecimiento de la sacarosa a partir de sus soluciones sobresaturadas, fenómeno no reportado aún en la literatura. Los resultados preliminares de este trabajo sugieren que es posible casi duplicar la velocidad de crecimiento con un campo eléctrico no muy superior a los 125 volt/cm.

Consideramos que este efecto debe estar asociado al continuo cambio de dirección del campo eléctrico en la capa de solución que rodea al cristal, la cual es arrastrada por este durante su movimiento.

BIBLIOGRAFÍA

1. A.G. Gaspariantz, et. al.

Sobre los procesos de cristalización masiva de
soluciones. Industria Alimenticia (URSS) 1977, 1
p. 112-8, 1975.

2. A. Van Hook

How crystal Grow (and dissolve) Proc. Int. Soc.
Sugar Cane Technol. 16 th Congress (1977), (3),
2613-21, E.

3. W.J. Dunning.

COMPES-RENTUS, XIII Asamb. CITS, 1967, p. 215-220

4. J.A. Kucharenko.

Planter Sugar Mfr. 53, No. 19; 54, No. 4, (1928).

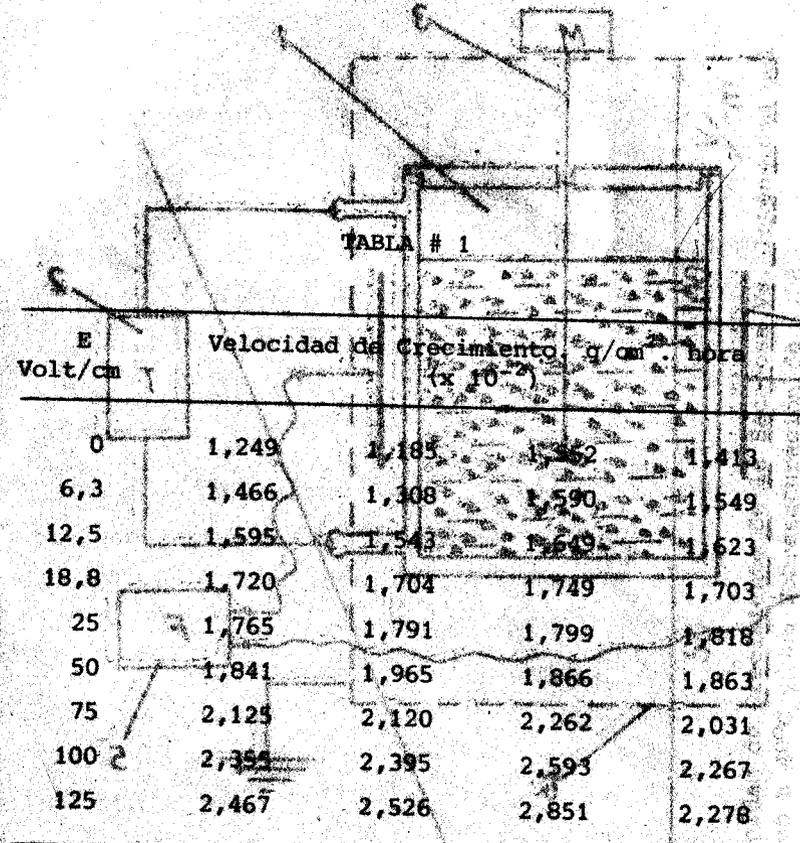


Fig. 1. Dependence of the rate of crystallization on the voltage applied to the electrodes of the crystallization cell.

Fig. 2. Dependence of the rate of crystallization on the voltage applied to the electrodes of the crystallization cell.

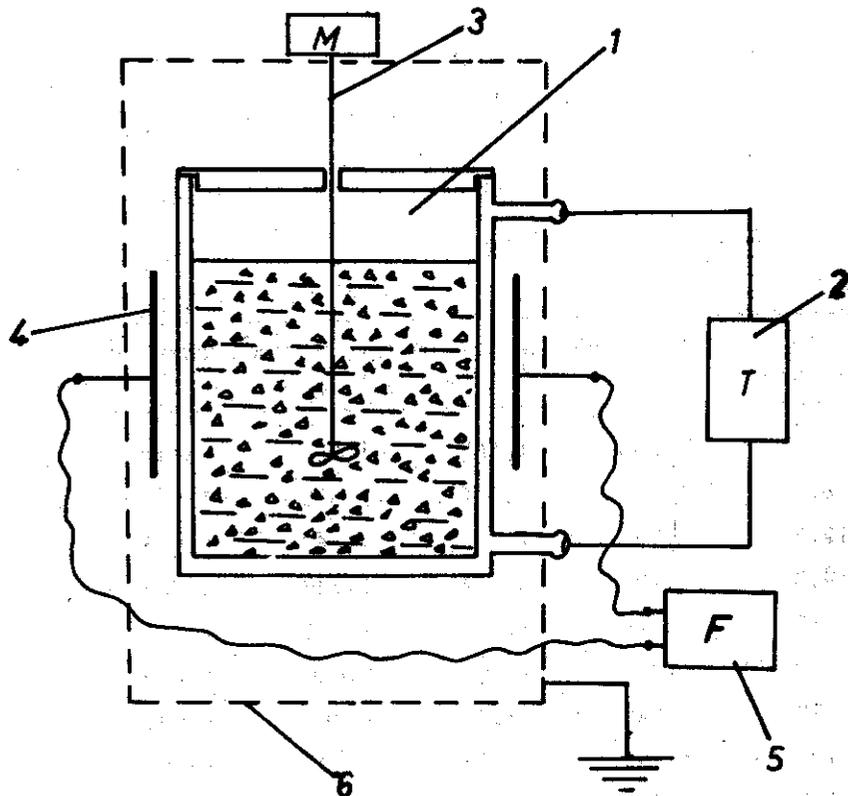


Fig. 1. Instalación Experimental Utilizada para el Estudio de la Influencia del Campo Eléctrico en la Velocidad de Crecimiento.

- 1. Vaso de Cristalización; 2. Termostato;
- 3. Agitador; 4. Placas Metálicas;
- 5. Fuente de Voltaje 6. Cubierta Protectora contra Accidentes

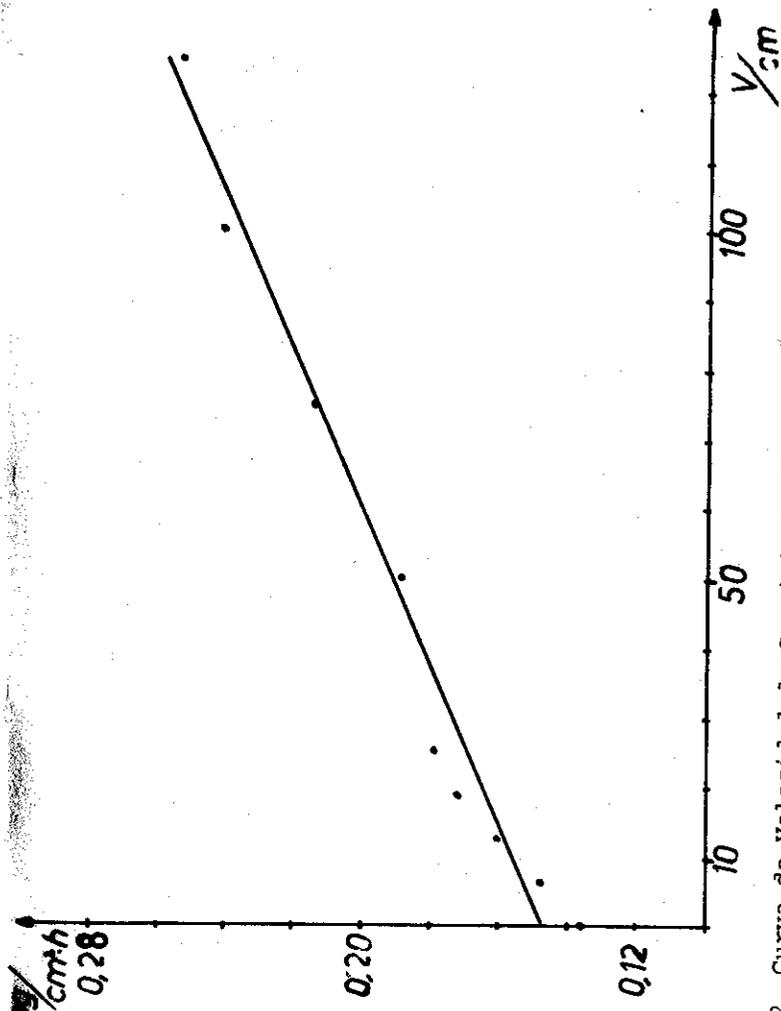


Fig. 2. Curva de Velocidad de Crecimiento de la Sacarosa Vs. Intensidad del Campo Eléctrico a 40°C y una Sobresaturación de 1,08.

RELAXOMETRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

V.I. Chizrik

Instituto de Física, Universidad Estatal de Leningrado

C. Cabal; A. Guzmán; A. Miranda; R. Novas

Facultad de Física Matemática, Universidad de Oriente

RESUMEN

Se describe un relaxómetro de Resonancia Magnética Nuclear capaz de medir los Tiempos de Relajación Spin-Reticulo y Spin-Spin para los núcleos de ^1H , ^7Li y ^{23}Na a las frecuencias de resonancias de 28,78 MHz, 11,21 MHz y 7,61 MHz respectivamente. Los tiempos T_1 y T_2 medibles están en el rango de 10^{-4} s a 10s.

ABSTRACT

A NMR relaxometer for the measurement of spin-lattice and spin-spin relaxation times (T_1 and T_2) is described. The resonance for the ^1H , ^7Li and ^{23}Na nuclei is possible to be observed at the resonance frequencies of 28,78 MHz, 11,21 MHz, and 7,61 MHz respectively. The achievable measurement range for T_1 and T_2 ranges from 10^{-4} s to 10s.

INTRODUCCIÓN

En las primeras décadas después del descubrimiento de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en medios condensados (1946) los esfuerzos fundamentales estuvieron dirigidos a estudiar diferentes aspectos relacionados con el registro de los espectros de RMN en líquidos y cuerpos sólidos. Sin embargo, paulatinamente, el centro de la atención de los trabajos científicos comenzó a desplazarse hacia el estudio de los procesos de relajación magnética, por cuanto se comprendía su gran significación para las investigaciones radioespectroscópicas. Particular desarrollo tuvieron las investigaciones en el campo de la relajación magnética nuclear en la década de los años sesenta al setenta, cuando se construyeron en serie radioespectrómetros de impulsos. En la actualidad el número de publicaciones científicas en el campo de la relajación magnética nuclear crece aceleradamente.

Los procesos de relajación magnética nuclear son caracterizados, generalmente, con dos parámetros: tiempo de relajación spin-retículo (T_1) y tiempo de relajación spin-spin (T_2). Estos tiempos caracterizan la rapidez con que el sistema de momentos magnéticos nucleares recupera su estado de equilibrio termodinámico.

De forma general las velocidades de relajación spin-retículo y spin-spin se expresa como sigue:

$$\frac{1}{T_{1,2}} = B \sum_i J_i(\omega_I, \omega_S) \quad (1)$$

Aquí B representa el valor medio cuadrático de la energía de interacción que provoca el proceso de relajación y $J(\omega_I, \omega_S)$ es la función densidad espectral a la frecuencia de resonancia nuclear y electrónica. La magnitud B depende del carácter de la interacción; consecuentemente de las propiedades físico-químicas del medio donde se encuentran los momentos magnéticos nucleares; y de las propiedades de los propios núcleos. La función densidad espectral $J(\omega_I, \omega_S)$, además de las propiedades de los núcleos depende de la intensidad y naturaleza del movimiento y de la estructura inter e intra molecular.

De la fórmula (1) se desprende por tanto, que la investigación de los procesos de relajación magnética nuclear lleva aparejados dos problemas íntimamente ligados entre sí: por una parte, la investigación de los mecanismos de interacción de los dipolos magnéticos nucleares y electrónicos, y de los momentos cuadrupolares eléctricos nucleares con los campos electromagnéticos fluctuantes de la sustancia. Por otra parte la investigación del carácter e intensidad del movimiento térmico-molecular en la sustancia, resultado del cual surgen los campos electromagnéticos fluctuantes.

Por las razones arriba expuestas es que el método de relajación magnética nuclear ha encontrado amplia aplicación en diversos campos de la física, la química, la biología, etc. Los tiempos de relajación magnética aportan valiosa información acerca de los procesos de difusión

molecular, la velocidad del intercambio químico, la energía de activación de diversos procesos moleculares, la solvatación de iones, la estructura de complejos y asociaciones moleculares, fenómenos de superficie como la adsorción y la catálisis, etc.

Descripción de la Instalación

Con el objetivo de enfrentar algunos de los problemas arriba mencionados, en nuestro laboratorio, se acometió la construcción de un relaxómetro de Resonancia Magnética Nuclear cuyo diagrama de bloque aparece en la figura 1.

La instalación consta de un imán permanente con campo $H_0=6580$ gauss con una inhomogeneidad relativa menor de 10^{-5} . La distancia entre los polos del imán es igual a 15 mm.

La muestra investigada se coloca en el seno de una bobina L que junto con el condensador C se sintoniza a la frecuencia de resonancia de los núcleos investigados.

La excitación de la muestra se lleva a cabo a través de un generador de radiofrecuencia G que trabaja en el régimen de impulsos gobernado por el programador P. La instalación consta en la actualidad, de 3 canales de frecuencias de resonancia 28,78 MHz, 11,21 MHz y 7,61 MHz. Los impulsos de radiofrecuencia del generador G tienen una potencia del orden de 1 KW. Por

cuanto la excitación de la muestra y el registro de la señal de RMN se lleva a cabo con la misma bobina L, a esta última y al sistema de registro en general se le imponen condiciones muy rígidas.

El preamplificador y el amplificador sintonizado garantizan una alta sensibilidad y buena relación señal-ruído.

El registro de las señales de RMN se lleva a cabo en un oscilógrafo C 1-49 (URSS). La instalación consta de un frecuencímetro F 3-35 (URSS) para medir el intervalo temporal entre los impulsos de radiofrecuencia con que se excita la muestra investigada.

El cerebro de todo relaxómetro de RMN es el programador. Este suministra los pulsos de disparo y modulación del generador de radiofrecuencia, los impulsos de borrado del amplificador y de sincronismo de oscilógrafo.

Para la medición de los tiempos de relajación T_1 y T_2 en los espectrómetros de impulsos se utilizan combinaciones de radioimpulsos con el objetivo de desviar la orientación del vector de magnetización nuclear en la sustancia investigada un ángulo θ dado respecto al campo magnético exterior H_0 y luego observar el paso a su estado inicial de equilibrio. Es función del programador suministrar las combinaciones de radioimpulsos.

Se conoce /1/ que si el impulso de radiofrecuencia tiene una frecuencia ω , cercana a la de resonancia nu-

clear ω_1 el cambio de dirección del vector magnetización nuclear de la muestra con respecto a la dirección del campo magnético exterior H_0 esta dado por:

$$\theta = \gamma H_1 t_{\text{imp}} \quad (2)$$

donde γ es la razón giromagnética del núcleo H_1 la amplitud del impulso de radiofrecuencia determinado por la potencia del generador G y t_{imp} es el tiempo de duración del impulso, el cual deberá siempre cumplir la condición $t_{\text{imp}} \ll T_1, T_2$, hecho que determina la potencia mínima necesaria a suministrar por el generador G . De acuerdo con esto, para medir tiempos de relajación de fracciones de milisegundo, la duración de los impulsos no podrá ser superior a unos cuantos microsegundos y los tiempos de crecimiento y decrecimiento no podrán exceder de fracciones de microsegundo. De aquí las restricciones que se le imponen al programador y al generador de radiofrecuencia. Generalmente se pretende que el ángulo θ de giro del vector Magnetización Nuclear sea de 90° ó 180° ; para lo cual el programador puede variar continuamente t_{imp} en un rango tal que permita investigar núcleos con diferente γ .

Possibilidades de la Instalación

La instalación construida permite medir tiempos de relajación spin-retículo y spin-spin por los métodos que a continuación se relacionan:

Para T_1 : $180^\circ - \tau - 90^\circ$ y $90^\circ - \tau - 90^\circ$

Para T_2 : $90^\circ - \tau - 180^\circ$ (Método de Hahn)

y $90^\circ - \tau - (180^\circ - 2\tau - 180^\circ)_n$ (Método de Carr Purcell).

aquí τ es el intervalo entre los impulsos, que es variado por el programador.

El rango de medición de T_1 y T_2 está desde 10^{-4} s hasta aproximadamente 10s.

Con los canales construidos pueden ser investigados los núcleos de ^1H (28,78 MHz) ^7Li (11,21MHz) y ^{23}Na (7,61 MHz). Con pequeñas modificaciones pueden ser registradas las señales de ^{19}F , ^{27}Al , ^{51}V y ^{81}Br .

En las figuras 2 y 3 se muestran oscilogramas de las señales de protones registrados en la instalación. En sistemas paramagnéticos de Níquel y Cobalto el error de medición de T_1 estuvo por debajo de 3% para la resonancia protónica y de 10% para el Litio-7. Los valores obtenidos coinciden con los reportados en la literatura.

BIBLIOGRAFIA

1. Slichter, C.P.

Principles of Magnetic Resonance, pag 40 Berlin (1978)

Recibido 1.11.82

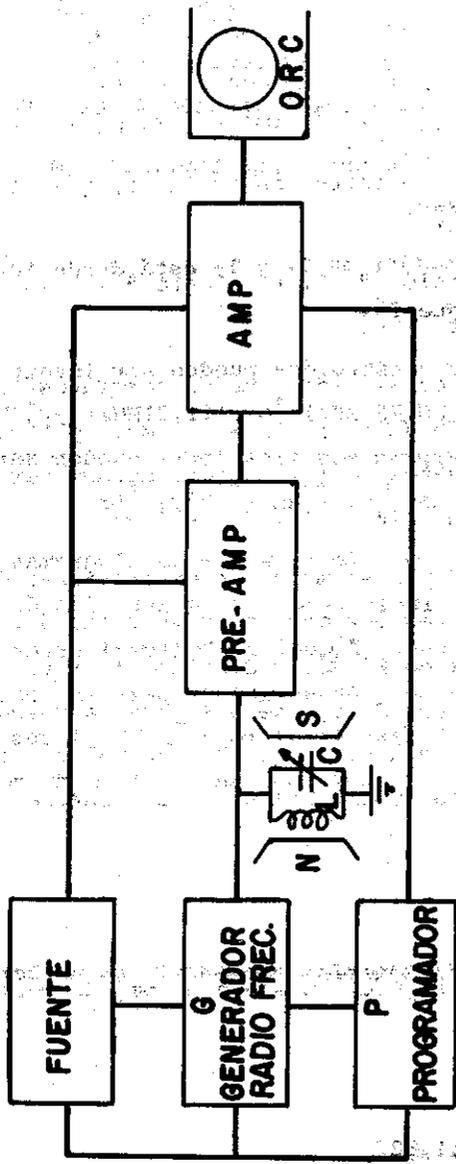


FIG. 1 DIAGRAMA DE BLOQUE DEL RELAXÓMETRO

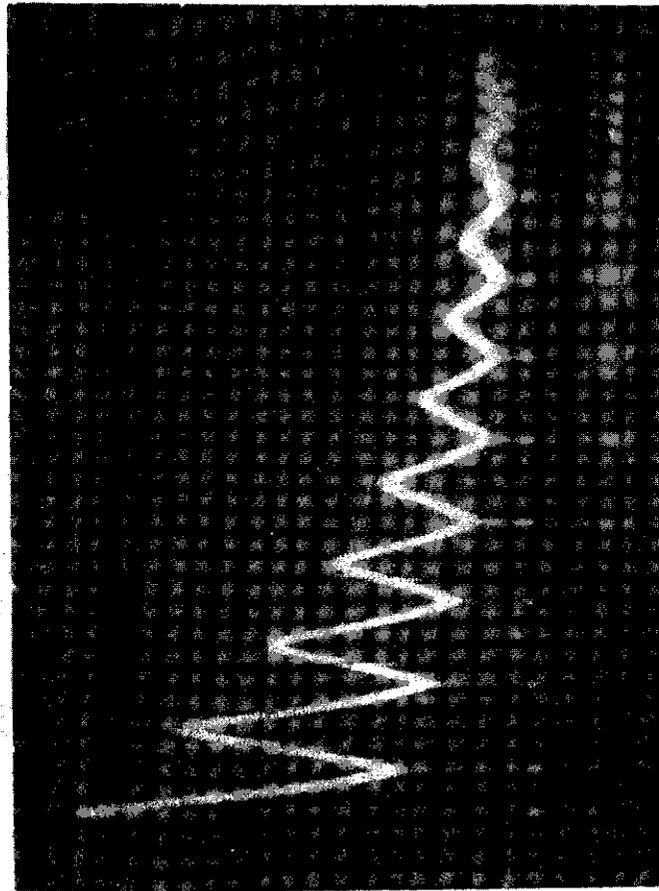


Fig. 2. Oscilograma de la sene Carr Purcell de la resonancia del núcleo 'H. en solución acuosa de Co(II)

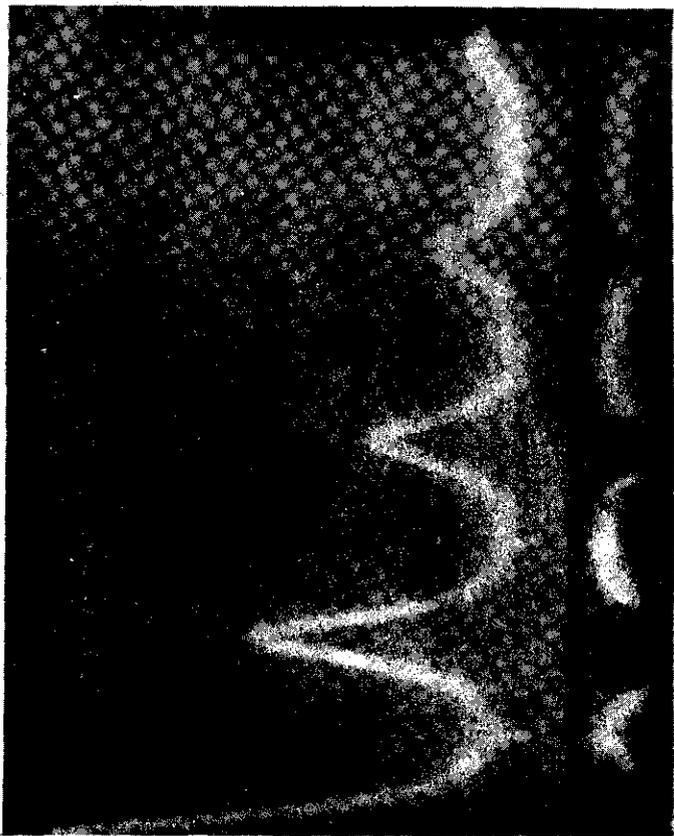


Fig. 3. Oscilograma de la serie Carr-Purcell de la resonancia del núcleo ${}^7\text{Li}$ en solución acuosa de Ni(II) .